

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

536.421.1

ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

С. М. Стишов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Краткий обзор теоретической ситуации	4
3. Результаты машинных экспериментов	8
4. Результаты реальных экспериментов	11
а) Аргон (13). б) Натрий (22). в) Термодинамика плавления цезия и природа максимумов на кривых плавления (28).	
5. Специальные вопросы	30
а) Энтропия плавления (30). б) Уравнение кривой плавления (32). в) Критерий плавления Линдемана и некоторые термодинамические свойства сосуществующих фаз (34).	
6. Заключительные замечания и выводы	37
Цитированная литература	39

1. ВВЕДЕНИЕ

Способность различных веществ находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях есть одно из самых удивительных и универсальных свойств материи. Отражением этого фундаментального факта является и практически универсальный вид фазовых диаграмм однокомпонентных систем, содержащих три характерные области, соответствующие различным агрегатным состояниям вещества (рис. 1).

Начало научных представлений о фазовой диаграмме вещества и фазовых переходах следует отнести к концу прошлого века, когда было установлено, что кривая кипения не простирается бесконечно, а кончается в критической точке, выше которой переход между газом и жидкостью является непрерывным. Тогда же Ван-дер-Ваальс предложил знаменитую теорию, качественно объясняющую природу критических явлений. С тех пор исследования критических явлений и открытых позднее фазовых переходов второго рода превратились в бурно развивающуюся область физической науки. Однако в силу ряда глубоких причин мощный прогресс учения о фазовых переходах почти не оказал влияния на развитие теории плавления — кристаллизации вещества. В настоящее время не существует строгой теории плавления. Мало того, отсутствует даже некоторая общепринятая идеология, которая бы отражала качественное понимание физической природы плавления. Причины этой ситуации в значительной степени обусловлены тем обстоятельством, что вплоть до недавнего времени мы не располагали достаточно надежными экспериментальными данными, характеризующими термодинамику плавления простых веществ. В результате даже такой принципиальный вопрос, как поведение кривой плавления вещества при высоких давлениях, обсуждавшийся с конца XIX века, остается предметом дискуссии (см. рис. 1).

В этой связи первоочередной задачей теории и эксперимента в области физики плавления следует считать исследование поведения термоди-

намических функций вдоль кривой плавления и установления формы последней. Одним из важнейших вопросов здесь является строгий анализ причин, запрещающих реализацию плавления как фазового перехода второго рода *).

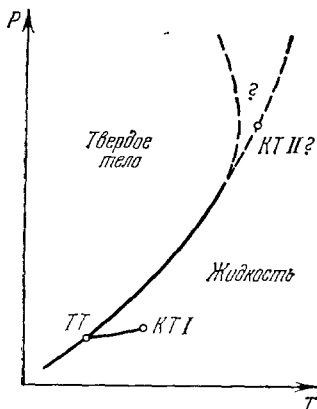


Рис. 1. Обобщенная фазовая диаграмма однокомпонентной системы.

ТТ — тройная точка, соответствующая равновесию жидкость — газ — твердое тело; КТИ — критическая точка на кривой равновесия жидкость — газ; КТИИ — гипотетическая критическая точка на кривой равновесия жидкость — кристалл (очевидно, речь может идти только о критической точке второго типа по терминологии Ландау, где кривая равновесия фазовых переходов первого рода переходит в кривую равновесия фазовых переходов второго рода).

сической теории, при этом из рассмотрения выпадает весьма интересный вопрос о «холодном» плавлении ². Это ограничение вызвано точкой зрения автора, считающего, что исследованию квантовых эффектов при плавлении должно предшествовать выяснение принципиальных вопросов физики плавления в рамках классической статистической механики.

2. КРАТКИЙ ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ

Принято считать, что статистическая механика способна описать все особенности фазовой диаграммы любой системы частиц, если известны силы, действующие между частицами. На самом деле общий подход в проблеме фазовых переходов, основанный только на принципах статистической механики, никогда не был реализован сколько-нибудь последовательным и строгим образом в связи с трудностями учета всех взаимодействий в любой реалистической системе частиц. Современный путь в теории фазовых переходов состоит в разработке и исследовании правдоподобных моделей с последующим сравнением результатов с экспериментальными

*) Как известно, из теории Ландау следует невозможность существования линии фазовых переходов второго рода для перехода кристалл — жидкость ²⁰. Отметим, что это заключение получено при рассмотрении в качестве параметра порядка одночастичной функции распределения, которая в случае жидкости или газа есть величина, пропорциональная макроскопической плотности, а в случае кристалла является периодической функцией с максимумами в узлах решетки. Очевидно, при этом принципиально допускается возможность существования кристаллов с бесконечно малой амплитудой осцилляции одночастичной функции распределения, что представляется невероятным.

данными. Именно на этом пути достигнут существенный прогресс в теории фазовых переходов второго рода и критических явлений³⁻⁵.

Казалось бы, что этот путь является естественным и для развития теории плавления. Однако здесь следует подчеркнуть, что для построения модели фазового перехода существенно знание «характерного» взаимодействия или «характерной» энергии, ответственной за фазовый переход. В качестве «характерной» энергии может выступать: энергия взаимодействия спинов при магнитных фазовых переходах, энергия парного взаимодействия частиц в случае кипения и критических явлений в простых жидкостях или энергия взаимодействия электронов, приводящая к образованию куперовских пар, при переходе сверхпроводник — нормальный металл и т. д. В настоящее время стало ясно, что в случае фазовых переходов второго рода и критических явлений вид взаимодействия, определяющий «характерную» энергию, непосредственно влияет только на температуру перехода ($kT_c \approx \epsilon_0$; T_c — температура перехода, ϵ_0 — «характерная» энергия), в то время как поведение термодинамических величин вблизи точки перехода по существу не зависит от конкретного закона взаимодействия. Таким образом, здесь на первый план выдвигаются общие качественные свойства взаимодействия.

При фазовом переходе первого рода (и, в частности, в случае плавления) простого соотношения между потенциальной энергией и температурой перехода не существует, точка перехода определяется равенством термодинамических потенциалов. Тем не менее нет сомнений в том, что плавление как универсальное физическое явление вызывается столь же универсальными свойствами межчастичного взаимодействия. Однако характер этого взаимодействия а priori не ясен.

В последние годы получены доказательства существования фазового перехода типа кристалл — жидкость в системе твердых сфер и в системе частиц, отталкивающихся по закону $\Phi(r) \sim 1/r^n$. С помощью этих результатов удается интерпретировать плавление благородных газов, причем, как оказывается, ван-дер-ваальсовское притяжение можно трактовать в рамках теории среднего поля (см. далее). Поэтому неудивительно, что утверждение о доминирующей роли короткодействующего отталкивания при кристаллизации вещества является в настоящее время весьма популярным⁶.

Следует заметить, что физический смысл этого утверждения не является вполне прозрачным даже в случае благородных газов. Более того, очевидно, что упомянутое заключение не может быть непосредственным образом распространено, например, на щелочные металлы, где короткодействующее отталкивание играет заведомо малую роль⁷.

В этой связи возникает естественная мысль, что для плавления существен не конкретный закон межчастичного взаимодействия, определяющий вид «характерной» энергии, а особое свойство потенциальной энергии, а именно, ее чувствительность к закону расположения частиц в пространстве. Это заключение непосредственным образом вытекает из факта исчезновения дальнего порядка при переходе кристалл — жидкость.

Таким образом, представляется разумным рассматривать переход кристалл — жидкость как переход порядок — беспорядок. Эта концепция не является новой (напомним теорию Ленард-Джонса и Девоншира⁸), но ее применение в рамках решеточных моделей не является плодотворным^{*}). Причина этого, очевидно, состоит в невозможности адекватного описания конфигурационного пространства плотной системы в рамках

^{*}) Заметим, что в модели «сжимаемой» решетки^{9, 10} удастся избежать основной трудности теории Ленард-Джонса и Девоншира — возникновения критической точки на кривой равновесия.

решеточных моделей с крупной сеткой, т. е. с большим отношением периода решетки к радиусу взаимодействия частиц. Можно думать, что трехмерная решеточная модель с достаточно мелкой сеткой даст удовлетворительное описание плавления, однако аналитическое исследование подобной модели не менее сложно, чем континуальной.

Итак, при построении реалистической модели фазового перехода кристалл — жидкость мы связаны необходимостью рассматривать континуальное пространство координат *). В противном случае даже при «правильном» гамильтониане избранная модель может не иметь никакого отношения к реальности.

Тем не менее, оказывается, существует возможность получить ряд строгих соотношений, характеризующих плавление в системах частиц, взаимодействующих по обратному степенному закону, вне рамок каких-либо моделей пространства, используя только свойства статистической суммы. Воспользуемся для этой цели теоремой Клейна ^{3,12}, утверждающей, что для системы, потенциальная энергия которой есть однородная функция порядка n от координат частиц, идеальная часть статистической суммы не зависит отдельно от объема и температуры, а является функцией комбинированной переменной $\rho^{n/3}/kT$, где ρ — безразмерная плотность, T — температура. Физические основания для применения этой теоремы в данном конкретном случае заключены в том счастливом обстоятельстве, что в ряде простейших систем (благородные газы, щелочные металлы) «характерная» энергия может быть выражена в виде степенной функции от координат частиц.

Итак, будем считать, что потенциальная энергия системы имеет вид

$$U = \sum_{i < j} \Phi(r_{ij}), \quad (1)$$

где

$$\Phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n; \quad (2)$$

ε и σ — постоянные с размерностью энергии и длины, r — расстояние между частицами.

Введем безразмерную плотность $\rho = N\sigma^3/V$ и безразмерную длину $s = r(N/V)^{1/3}$ (здесь V — объем системы). Тогда для статистической суммы имеем

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \int_{s_1} \dots \int_{s_N} \exp \left(\frac{-\rho^{n/3} \varepsilon \sum_{i < j} s_{ij}^{-n}}{kT} \right) ds_1 \dots ds_N, \quad (3)$$

где

$$\lambda = \frac{\hbar}{(2\pi m k T)^{1/2}}.$$

Из (3) следует уравнение состояния

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \varphi \left(\rho \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{3/n} \right). \quad (4)$$

Если в системе, описываемой уравнением состояния (4), происходит фазовый переход первого рода, то начало и конец фазового перехода характеризуются двумя универсальными значениями переменной

*) Интересно отметить, что уменьшение размера сетки при переходе порядок — беспорядок в двумерных решеточных системах твердых частиц приводит к изменению типа фазового перехода ¹¹. Это наводит на мысль, что природа плавления как фазового перехода первого рода каким-то образом связана с континуальностью пространства.

$\rho (\epsilon/kT)^{3/n}$. Будем считать, что в системе частиц, взаимодействующих между собой по закону (2), имеет место фазовый переход кристалл — жидкость. Тогда плотности жидкой и твердой фаз равны

$$\rho_l = c_l \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)^{3/n}, \quad \rho_s = c_s \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)^{3/n}, \quad (5)$$

где c_l и c_s — константы. Из (4) и (5) для уравнения кривой плавления, относительного скачка объема и скачка энтропии при плавлении имеем

$$P \sim \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)^{1+(3/n)}, \quad (6)$$

$$\frac{\Delta V}{V_s} = \text{const}, \quad (7)$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \text{const}. \quad (8)$$

Заметим, что при $n \rightarrow \infty$ из (5) и (6) следуют соотношения, характеризующие фазовый переход в системе твердых сфер:

$$\rho_l = c'_l, \quad \rho_s = c'_s, \quad (9)$$

$$P \sim T, \quad (10)$$

где c'_l, c'_s — константы. Легко видеть, что соотношения (7) и (8) сохраняют свою силу для системы твердых сфер.

Справедливость соотношений (7)—(10) для фазового перехода в системе твердых сфер нетрудно доказать на основании термодинамических аргументов.

Свободная энергия классической системы твердых сфер равна $F = (3/2)kT - TS$. Следовательно, уравнение состояния системы твердых сфер есть

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (11)$$

Из (11) и соотношения Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ следует

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (12)$$

Интегрируя (12), получим уравнение состояния в виде

$$\frac{P}{kT} = f(V). \quad (13)$$

С другой стороны, из равенства химических потенциалов при фазовом переходе имеем

$$P \Delta V = T \Delta S. \quad (14)$$

Далее, используя (14) и уравнение Клаузиуса — Клапейрона $dP/dT = \Delta S/\Delta V$, получим уравнение кривой плавления

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{T},$$

или

$$P = cT. \quad (15)$$

Легко убедиться, что из (13) и (15) следуют соотношения (7)—(10).

Теорема Клейна также находит применение при рассмотрении свойств системы точечных заряженных частиц на фоне однородного компенсирующего поля (модель классической однокомпонентной плазмы). Действительно, потенциальная энергия этой системы может быть записана в виде

$$U = \frac{Z^2 e^2}{r_a} \eta(s_1, \dots, s_N), \quad (16)$$

где r_a — радиус сферы, содержащей одну частицу, определяемый из условия $4\pi r_a^3/3 = V/N$, $s = r(N/V)^{1/3}$ — безразмерная длина.

Функция $\eta(s_1, \dots, s_N)$ в (16) характеризует расположение ионов и является константой для любой фиксированной конфигурации. В случае статической кристаллической решетки величину, определяемую $\eta(s_1, \dots, s_N)$, называют постоянной Маделунга.

Статистическая сумма системы точечных зарядов на однородном компенсирующем фоне имеет вид

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \int_{s_1} \dots \int_{s_N} \exp[-\Gamma \eta(s_1, \dots, s_N)] ds_1 \dots ds_N, \quad (17)$$

где

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{r_a kT} = \frac{Z^2 e^2}{(3V/4\pi N)^{1/3} kT} \quad (18)$$

— отношение средней кулоновской энергии к тепловой энергии. Следовательно, и в этом случае неидеальная часть статистической суммы определяется только параметром Γ , и если в системе происходит кристаллизация, то для плотности сосуществующих фаз можем написать

$$\rho_{l,s} \sim (kT)^3. \quad (19)$$

Нет смысла выписывать дальнейшие соотношения, следующие из (17), так как система точечных зарядов на однородном компенсирующем фоне неустойчива (отрицательные давления и сжимаемость) и для получения физических результатов необходимо рассматривать собственную энергию фона (см. далее).

Таким образом, мы получили ряд важных соотношений, характеризующих термодинамику переходов в простых модельных системах. Однако существование фазовых переходов в этих простых системах еще требуется доказать и, более того, необходимо уяснить их отношение к фазовым переходам в реальных системах. Как мы увидим из дальнейшего, совокупность данных, полученных с помощью численных и реальных экспериментов, дает информацию, необходимую для решения этих вопросов, и позволяет установить, что соотношения (5) — (8), (19) сохраняют силу и для реальных систем в пределе очень высоких температур и плотностей.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ «МАШИННЫХ» ЭКСПЕРИМЕНТОВ

«Машинными» или численными экспериментами называют методы численного решения многочастичных задач статистической физики, реализуемые с помощью быстродействующих вычислительных машин. В настоящее время известны два метода, используемые при проведении численных экспериментов: это — метод Монте-Карло^{13,14} и метод молекулярной динамики^{15,16}. Так как в нашу задачу не входит подробное рассмотрение этих методов, приведем здесь только необходимый минимум сведений. Заинтересованный читатель найдет подробное изложение в цитируемой литературе.

В обоих методах задается, как правило, кубическая ячейка, содержащая N частиц. Число частиц N в ячейке ограничено возможностью современных вычислительных машин и не превышает нескольких сотен. Для устранения поверхностных эффектов используются периодические граничные условия.

Численные эксперименты по методу Монте-Карло обычно проводятся при постоянном объеме и температуре. В методе практически отсутствуют ограничения на вид потенциала взаимодействия, но требования конечного времени счета заставляют, как правило, использовать парный потенциал.

После выбора первоначальной конфигурации, которая может быть произвольной, частицам системы задается случайное смещение и вычисляется энергия новой конфигурации. Если энергия системы понижается, то новая конфигурация принимается с весом, равным единице; если энергия повышается, то новая конфигурация принимается с весом, равным $1 - \exp(-\Delta U/kT)$, где ΔU — разность энергий начальной и конечной конфигураций частиц. В случае, если заданное смещение частиц запрещается, то происходит возврат к первоначальной конфигурации. Как доказывалось в работах ^{13,14}, при подобной системе счета частота возникновения различных конфигураций пропорциональна больцмановскому множителю $\exp[-U(x_i)/kT]$. Среднее значение любой функции координат может быть рассчитано с помощью выражения

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^j f(x_i) u_i,$$

где $u_i = P(x_i) / \sum_j P(x_j)$ — нормированная вероятность i -го состояния, что эквивалентно усреднению по каноническому ансамблю Гиббса. Таким образом, с помощью метода Монте-Карло можно рассчитать энергию, теплоемкость, уравнение состояния и т. д. К сожалению, метод Монте-Карло не является эффективным для вычисления свободной энергии и энтропии.

Численные эксперименты методом молекулярной динамики проводятся при постоянном объеме и постоянной энергии. После выбора начальной конфигурации частицам задаются произвольные скорости и численно решаются классические уравнения движения. В итоге в каждый данный момент времени известны координаты и скорости частиц. Фактически вся система движется по некоторой траектории в фазовом пространстве, совокупность точек которой может рассматриваться в качестве микроканонического ансамбля. Равновесные свойства системы: энергия, температура, давление вычисляются путем усреднения по времени.

В обоих методах для получения достоверных данных исследуется зависимость результатов от числа частиц в основной ячейке и делаются оценки для $N \rightarrow \infty$. В большинстве случаев эти оценки являются вполне надежными.

Одним из первых существенных достижений развитых численных методов явилось исследование уравнения состояния системы твердых сфер ^{17,18}. Как оказалось, изотерма сжатия системы твердых сфер в области больших плотностей состоит из двух непересекающихся ветвей. Исследование конфигураций частиц и характера их движения определенно указывали на принадлежность двух ветвей изотермы к газовой-жидкому и кристаллическому состоянию системы. Таковы были первые доказательства существования фазового перехода первого рода в системе твердых сфер. Однако вплоть до настоящего времени сосуществование фаз при фазовых переходах в системах искусственных частиц не получено *), что объясняется малостью числа частиц в основной ячейке. В связи с этим обстоятельством координаты фазового перехода и, следовательно, его термодинамические свойства не могут быть установлены непосредственно.

Единственная возможность установить координаты фазового перехода состоит в использовании равенства химических потенциалов при фазовом переходе. Однако ни химический потенциал, ни энтропия не могут быть

*) Единственным прямым доказательством существования фазового перехода в системе искусственных частиц считается обнаружение петли Ван-дер-Ваальса в системе 870 твердых дисков ¹⁹. Однако в связи с известной теоремой Пайерлса (см. ²⁰⁻²²) о неустойчивости двумерного кристалла при $T \neq 0$ природа этого перехода не вполне ясна.

вычислены в рамках метода Монте-Карло или молекулярной динамики, но в пределе низкой плотности термодинамические свойства практически любой системы могут быть рассчитаны точно. Поэтому вычисление необходимых термодинамических функций производится путем интегрирования уравнения состояния. Эта задача является тривиальной для жидкой или жидкоподобной фазы, но твердую фазу невозможно растянуть до произвольно низкой плотности. В этом случае проблема решается посредством введения периодического внешнего поля, стабилизирующего твердую фазу при малой плотности²³. Для систем частиц, обладающих «мягким» потенциалом взаимодействия, расчет термодинамических свойств твер-

дой фазы может быть произведен с помощью стандартных методов динамики решетки. Результаты численных экспериментов в этом случае используются для вычисления поправок на ангармоничность²⁴.

К настоящему времени с помощью техники Монте-Карло и молекулярной динамики исследованы переходы кристалл — жидкость для системы твердых сфер и систем частиц, взаимодействующих по закону $\Phi(r) \sim 1/r^n$, при $n = 4, 6, 9, 12$ ²⁴⁻²⁷. Кроме того, в²⁸ проведены расчеты для системы частиц с потенциалом Леннард-Джонса. В²⁷ влияние энергии притяжения на термодинамику плавления учитывалось в рамках теории возмущений. На рис. 2 и в табл. I приведены данные, характеризующие термодинамику пла-

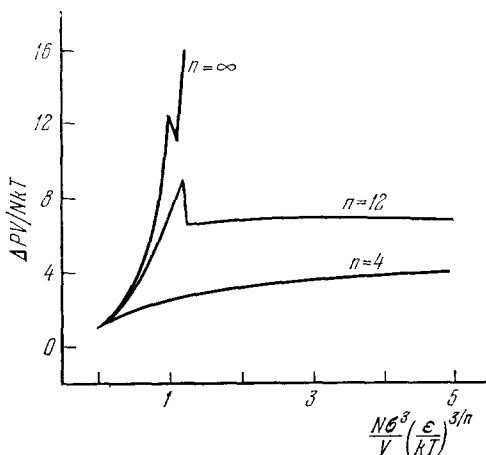


Рис. 2. Уравнение состояния модельных систем частиц, взаимодействующих по закону $\Phi(r) = \epsilon(\sigma/r)^n$ ²⁴.

Разрывы в наклонах кривых соответствуют кристаллизации и плавлению.

вления в системах искусственных частиц с отталкиванием по степенному закону.

Работы по исследованию кристаллизации в системе точечных зарядов на однородном компенсирующем фоне требуют особого рассмотрения. Как мы уже отмечали в гл. 2, такая система обладает отрицательным давлением и сжимаемостью и, следовательно, является неустойчивой. Для того чтобы система точечных зарядов имела физические характеристики, необходимо рассматривать собственную энергию и давление фона. Для этого достаточно, например, считать, что однородный компенсирующий потенциал обусловлен вырожденным электронным газом.

Легко видеть, что в случае фазового перехода учет свободной энергии фона не может изменить значение переменной $\Gamma = Z^2 e^2 / r_a kT$ (см. гл. 2), при котором происходит пересечение двух ветвей свободной энергии в подсистеме точечных зарядов, но термодинамические свойства перехода будут до некоторой степени определяться природой компенсирующего потенциала.

Система точечных зарядов явилась одной из первых систем, исследованных методом Монте-Карло. Кристаллизация в этой системе обнаружена в работе²⁹. В этой же работе дана приближенная оценка для линии кристаллизации ($\Gamma \approx 125$). Более точные результаты работы³⁰ показывают, что пересечение двух ветвей свободной энергии, соответствующих жидкой и твердой фазам, происходит вблизи $\Gamma = 158$ и, следовательно, уравнение

кривой плавления в $\rho - T$ -координатах имеет вид

$$T = \kappa \rho^{1/3},$$

где

$$\kappa = \frac{(Ze)^2 \sqrt[3]{4\pi/3}}{158k}. \quad (20)$$

Выполненные в работе расчеты термодинамических параметров плавления для системы ядер He^4 , электрическая нейтральность которой обеспечивалась нерелятивистским вырожденным электронным газом, привели к следующим результатам:

$$\frac{\Delta V}{V_s} \approx 0,0004, \quad \frac{\Delta S}{R} \approx 0,82. \quad (21)$$

Необходимо отметить, что, как следует из данных табл. I и вышеприведенных значений, скачок энтропии является более устойчивой характеристикой плавления, чем относительное изменение объема.

Таблица I

Термодинамические свойства фазового перехода кристалл — жидкость в системах частиц, взаимодействующих по закону $\Phi(r) = \varepsilon(\sigma/r)^n$

	$n = 4$	$n = 6$	$n = 9$	$n = 12$	$n = \infty$
$\rho (\varepsilon/kT)_s^{3/n}$	3,94	1,56	0,971	0,844	0,736
$\rho (\varepsilon/kT)_l^{3/n}$	3,92	1,54	0,943	0,813	0,667
$\Delta F/NkT$	-0,45	-0,50	-0,63	-0,72	-1,16
$\Delta U/NkT$	0,35	0,25	0,21	0,18	0,00
$\Delta S/R$	0,80	0,75	0,84	0,90	1,16
$\Delta V/V_s$	0,005	0,013	0,030	0,038	0,103
$\frac{PV_0}{NkT} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{3/n}$	426	61	22	16	8,3

$\rho = N\sigma^3/\sqrt[3]{2}V$, где V — объем системы. В случае твердых сфер ($n = \infty$) параметр σ принимается равным диаметру сферы.
 ΔF , ΔU и ΔS — изменение свободной энергии, внутренней энергии и энтропии при плавлении.
 $\Delta V/V_s$ — относительный скачок объема при плавлении.

Таким образом, «машинные» эксперименты дают определенные доказательства существования фазовых переходов в простых системах, рассмотренных в гл. 2. Однако следует подчеркнуть, что эти доказательства не обладают необходимой строгостью, и поэтому определенные сомнения в общности численных результатов являются естественными.

В последующих разделах будет показано, что реальные эксперименты могут быть использованы в качестве независимого источника доказательств, подтверждающих справедливость результатов «машинных» экспериментов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕАЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На настоящем этапе развития наших знаний о плавлении основной задачей эксперимента, очевидно, следует считать установление тенденций поведения термодинамических величин, характеризующих плавление, при возрастании температуры плавления или степени сжатия. Действительно, значение этих тенденций может, во-первых, составить тот необ-

ходимый фундамент, на котором станет возможным развитие теории плавления, а, во-вторых, будет способствовать выяснению некоторых принципиальных вопросов физики плавления на чисто эмпирической основе. На рис. 3 изображены различные варианты поведения кривой плавления простого вещества как следствие определенных тенденций поведения

энтропии плавления и относительного скачка объема при плавлении.

Читателю может показаться странным то обстоятельство, что, несмотря на выводы предыдущих разделов, явно свидетельствующих об отсутствии критической точки на кривых плавления и неограниченном возрастании температуры плавления при сжатии в случае простых модельных систем, мы тем не менее обсуждаем эти вопросы в настоящей главе. Дело заключается в том, что адекватность модельных систем реальным системам не очевидна и должна быть доказана. Кроме того, нам представляется важным подчеркнуть, что экспериментальные данные должны анализироваться по возможности независимо от каких-либо выводов, тем более не следующих из безупречной теории.

На первый взгляд из рис. 3 следует, что требования, предъявляемые к экспериментам по исследованию термодинамики плавления, являются практически нереальными. Действительно, мы не в состоянии проводить эксперименты при неограниченно высоких температурах или неограниченном сжатии, но в этом часто и нет необходимости. Например, если мы имеем дело с веществом, потенциал взаимодействия которого выглядит

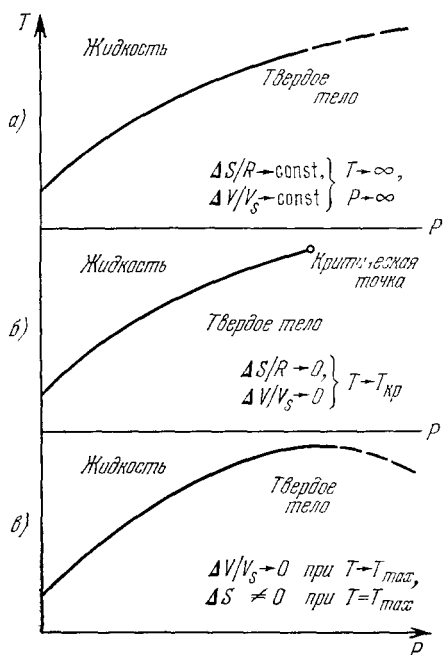


Рис. 3. Гипотетические варианты поведения кривой плавления простого вещества как следствие определенных тенденций поведения энтропии плавления и относительного скачка объема при плавлении.

а) Неограниченное возрастание температуры плавления; б) критическая точка на кривой плавления; в) максимум температуры плавления.

подобно парному потенциалу, изображенному на рис. 4, и хотим выяснить, как будет вести себя это вещество в пределе высоких температур, то, как следует из термодинамической теории возмущений³, достаточно проводить эксперименты при температурах, превышающих глубину потенциальной ямы ϵ . Это условие является вполне достижимым в случае благородных газов. Тем не менее экспериментальные возможности накладывают вполне определенные ограничения на выбор объектов исследования. Состояние техники эксперимента в настоящее время позволяет надеяться на получение достаточно представительных результатов при исследовании термодинамики плавления только в случае благородных газов и щелочных металлов, т. е. низкоплавких веществ, обладающих большой сжимаемостью.

В чем же состоит сущность эксперимента по исследованию термодинамики плавления? В общем случае необходимо исследовать поведение объема, энергии и энтропии вдоль кривой плавления. Эта задача требует проведения комплекса дилатометрических, пьезометрических и калори-

метрических измерений. Однако если термодинамические свойства вещества хорошо изучены при атмосферном давлении, достаточно знать только уравнение состояния $\phi(P, V, T) = 0$ и уравнение кривой плавления $P = f(T)$. Все остальное легко вычислить с помощью известных термодинамических соотношений.

Если ставится более ограниченная задача исследовать только изменение термодинамических величин при плавлении, то эксперимент упрощается, и можно ограничиться измерением $P-T$ -координат кривой плавления и одной из величин, входящих в уравнение Клаузиуса — Клапейрона, т. е. теплоты плавления или изменения объема при плавлении. Поскольку калориметрические измерения при высоких давлениях не могут быть проведены с высокой точностью, следует предпочесть измерение скачка объема ΔV .

Требования к точности эксперимента весьма высоки. Действительно, если изменение объема при плавлении составляет величину порядка нескольких процентов, то для определения скачка объема с точностью до процента необходимо измерять объем с точностью около 0,01%. Далее, поскольку в уравнение Клаузиуса — Клапейрона входит производная dP/dT , координаты кривой плавления должны быть установлены с точностью не хуже, чем несколько сотых градуса и несколько атмосфер.

Современные средства измерения и автоматизации позволяют поддерживать и измерять температуру и давление с необходимой точностью (мы не рассматриваем здесь проблем, связанных со шкалой давления и шкалой температур) в области давлений порядка $3 \cdot 10^4$ кг/см² и при температурах, не превышающих 600—700 °К и ограниченных снизу кривой плавления гелия. Однако весь прогресс современной техники не оказал существенного влияния на развитие методов измерения объема вещества, особенно в области перехода кристалл — жидкость в условиях высоких давлений. Этим обстоятельством отчасти и объясняется недостаточность экспериментальных данных, характеризующих термодинамику плавления.

Тем не менее, несмотря на имеющиеся трудности, в последние годы положение изменилось, и в настоящее время мы имеем вполне представительные результаты по термодинамике плавления аргона, натрия, цезия, дающие экспериментальную основу для обсуждения проблемы плавления в целом. К рассмотрению этих результатов мы и переходим.

а) А р г о н. Аргон как объект исследования играет заметную роль во многих областях физики. Популярность аргона в первую очередь объясняется малой величиной квантовых эффектов, благодаря чему многие свойства аргона могут рассматриваться в чисто классическом приближении и с относительно простым видом функции межчастичного взаимодействия. Как известно, потенциальная энергия аргона может быть записана в виде суммы парных членов

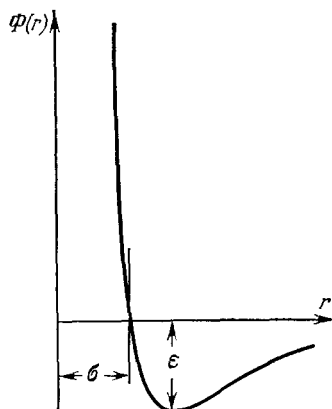


Рис. 4. Схематический вид парного потенциала межчастичного взаимодействия типа $\Phi(r) = \epsilon f(\sigma/r)$.

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(r_{ij}), \quad (22)$$

где $\Phi(r_{ij})$ — потенциал парного взаимодействия, который с хорошей точностью аппроксимируется модельным потенциалом (6 : 12) Леннарда-Джонса *)³¹ (см. рис. 4):

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (23)$$

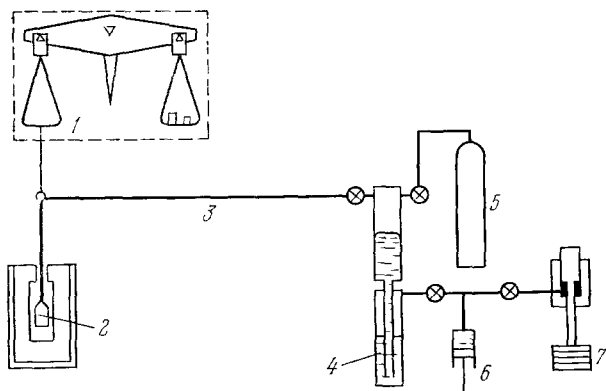


Рис. 5. Схема установки, использованной канадской группой³⁴ при исследовании термодинамики плавления аргона.

Принципиально подобная установка использована в работах американских исследователей^{35, 36}. 1 — весы; 2 — сосуд высокого давления; 3 — гибкий капилляр; 4 — ртутный разделитель; 5 — баллон с аргоном; 6 — насос; 7 — грузопоршневой манометр.

Успешные исследования термодинамики плавления аргона были проведены тремя независимыми группами в Канаде³⁴, США^{35, 36} и СССР^{37, 38}. Канадские и американские исследователи использовали практически одинаковый метод измерений. Сущность этого метода может быть описана следующим образом (рис. 5). Сосуд высокого давления калиброванной емкости подвешен на прецизионных весах и соединен с генератором сжатого газа тонким гибким капилляром. В процессе эксперимента

измеряется температура, давление и масса газа. При обработке результатов измерений необходимо учесть деформацию сосуда, смещение нуля весов и ряд других эффектов. Однако основная трудность

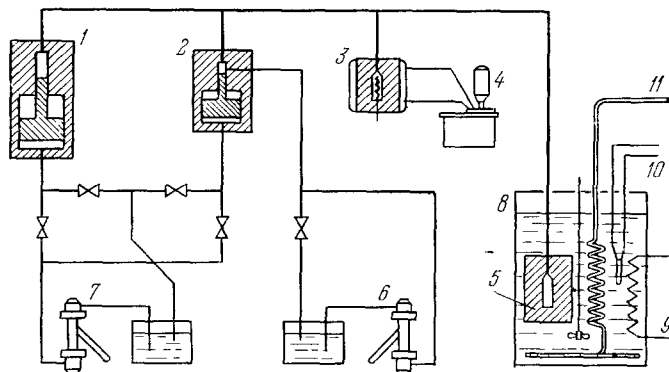


Рис. 6. Схема установки высокого давления Института кристаллографии АН СССР, предназначенной для исследования термодинамики плавления низкоплавких веществ⁴⁰.

1 — мультипликатор; 2 — вентиль предварительного давления; 3 — бомба, содержащая манганиновый манометр сопротивления; 4 — термостат для стабилизации температуры манганинового манометра; 5 — бомба, предназначенная для размещения пьезометра; 6 — насос для подачи сжатого бензина в систему высокого давления; 7 — масляный насос для питания гидроцилиндров мультипликатора и вентилей; 8 — термостат; 9 — нагреватель; 10 — термометр сопротивления; 11 — холодильник.

измеряется температура, давление и масса газа. При обработке результатов измерений необходимо учесть деформацию сосуда, смещение нуля весов и ряд других эффектов. Однако основная трудность

*) Необходимо подчеркнуть, что на самом деле многочастичное взаимодействие в благородных газах, в том числе и в аргоне, не является пренебрежимо малым^{32, 33}. Поэтому потенциал (23) должен рассматриваться только в качестве «эффективного» парного потенциала, косвенно учитывающего вклад многочастичных сил.

в этой методике, очевидно, связана с блокированием капилляра при кристаллизации аргона и невозможностью продвинуться в область стабильности твердой фазы достаточно далеко с тем, чтобы «выдавить» различного рода макродефекты (см. в этой связи очень интересные наблюдения над кристаллизацией гелия³⁹). Поэтому не исключено, что значения объема твердой фазы аргона, полученные в этих экспериментах, могут быть несколько заниженными.

Рис. 6 и 7 иллюстрируют метод измерения объема аргона, реализованный в Институте кристаллографии АН СССР. Здесь для измерения объема аргона используется поршневой пьезометр, погружаемый в камеру высокого давления. Поршень пьезометра играет роль разделителя, отделяющего сжатый аргон от жидкости, передающей давление, и служит указателем уровня сжатого аргона (более подробно о методике см. в⁴⁰). Средой, передающей давление, служит бензин, и поэтому область достижимых температур ограничена кривой затвердевания последнего. Главными источниками погрешностей в этом эксперименте являются утечка газа и проникновение бензина в полость пьезометра. Однако сопоставление измерений, проведенных при повышении и снижении давления, практически всегда позволяют выявить эти эффекты. С помощью данного метода удалось осуществить надежные измерения объема твердого и жидкого аргона при давлениях вплоть до $17 \cdot 10^3$ кГ/см².

В табл. II дана сводка результатов измерений и термодинамических расчетов, характеризующих термодинамику плавления аргона по данным различных авторов. Сравнение результатов измерений показывает, что максимальное различие в значениях объема, наблюдаемое для данных работ^{35,38}, не превышает 1%; различие в значениях скачка объема значительно меньше. В целом следует признать, что согласие между измерениями, выполненными тремя независимыми группами различными методами, является весьма удовлетворительным.

Прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных данных, кратко напомним ряд положений термодинамической теории возмущений², существенных для дальнейшего изложения.

Энергия системы частиц, взаимодействующих в соответствии с потенциалом типа (23), может быть представлена при определенных условиях как

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = U_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + U'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (24)$$

где $|U'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)| \ll |U_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|$ и

$$U_0 = \sum_{i < j} \Phi_0(r_{ij}), \quad U' = \sum_{i < j} \Phi'(r_{ij}). \quad (25)$$

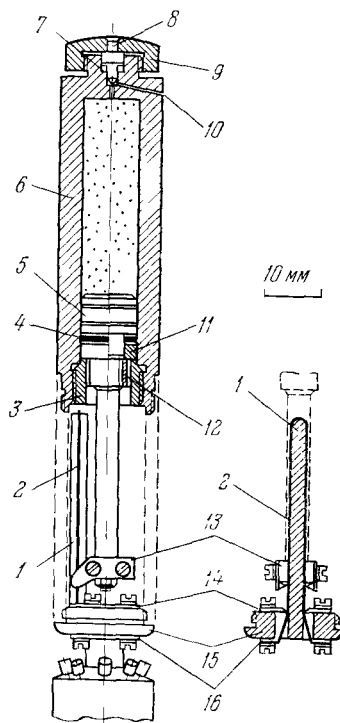


Рис. 7. Поршневой пьезометр, использованный для измерения объема сжатого аргона в Институте кристаллографии АН СССР.

1 — стойка датчика перемещений; 2 — константовая проволока; 3, 11, 12 — детали уплотнительного узла; 4 — прокладка из фторсиликоновой резины; 5 — поршень; 6 — корпус; 7 — уплотнительное резиновое кольцо; 8 — игла вентиля; 9 — гайка; 10 — канал для заполнения пьезометра; 13 — подвижные потенциальные контакты; 14 — неподвижные потенциальные контакты; 15 — панель; 16 — токовые контакты.

Таблица II

Термодинамика плавления аргона (экспериментальные данные)

T	P	ΔV	V_s	$\Delta V/V_s$	$\Delta S/R$	ΔH	ΔU	Литература
83,78	0,7	3,53	24,61	0,144	1,686	281	281	41
96,41	450,1	2,91	24,36	0,120	1,530	293	256	34
101,41	752,5	2,72	24,18	0,113	1,469	295	247	
105,81	970,9	2,57	24,04	0,107	1,432	301	243	
110,55	1197,1	2,45	23,88	0,103	1,398	307	238	
115,30	1429,6	2,33	23,75	0,098	1,358	311	233	
120,08	1669,3	2,20	23,62	0,093	1,316	314	228	
94,73	460	2,96	24,34	0,122	1,523	287	255	35
108,12	1072	2,50	24,02	0,104	1,413	303	241	
120,85	1707	2,20	23,65	0,930	1,313	315	227	
140,88	2761	1,92	23,04	0,083	1,246	349	225	
160,40	3880	1,72	22,54	0,076	1,207	385	228	
180,15	5098	1,57	22,08	0,071	1,175	420	233	
180,20	5102	1,55	22,11	0,070	1,161	416	230	
201,32	6460	1,41	21,69	0,065	1,063	425	212	
156,39	3 644	1,76	22,64	0,078	1,214	377	227	36
181,28	5 161	1,54	22,01	0,070	1,148	413	227	
221,41	7 835	1,32	21,18	0,062	1,089	479	237	
253,49	10 156	1,20	20,63	0,058	1,058	533	218	
197,78	6 261	1,495	21,470	0,070	1,133	445	226	38
221,61	7 929	1,360	—	—	1,101	487	234	
222,87	7 947	1,364	20,964	0,065	1,106	489	236	
247,77	9 727	1,263	—	—	1,086	534	247	
247,94	9 734	1,261	20,554	0,061	1,084	534	247	
273,00	11 594	1,181	20,167	0,059	1,072	581	261	
273,12	11 604	1,183	20,122	0,059	1,074	583	261	
297,93	13 573	1,114	19,768	0,056	1,062	628	274	
298,00	13 579	1,110	19,805	0,056	1,058	626	273	
298,16	13 569	1,100	19,808	0,056	1,049	621	272	
322,83	15 630	1,052	—	—	1,049	673	288	
323,15	15 657	1,050	19,410	0,054	1,047	672	287	

T — температура плавления в $^{\circ}\text{K}$, P — давление плавления в кг/см^2 , ΔV — скачок объема при плавлении в $\text{см}^3/\text{моль}$, V_s — объем твердой фазы в точке плавления, ΔS — энтропия плавления, ΔH и ΔU — изменение энтальпии и внутренней энергии при плавлении в кал/моль , R — газовая постоянная.

Как видно, представление потенциальной энергии системы в виде (24) означает разделение функции межчастичного взаимодействия на две части, т. е.

$$\Phi(r) = \Phi_0(r) + \Phi'(r). \quad (26)$$

Вид функций $\Phi_0(r)$ и $\Phi'(r)$ зависит от способа разделения полного потенциала, один из которых иллюстрируется рис. 8. Разлагая возмущающую часть статистической суммы по степеням отношения U'/kT , получим свободную энергию системы в виде³

$$F = F_0 + \langle U' \rangle - \frac{\langle (U' - \langle U' \rangle)^2 \rangle}{2kT}, \quad (27)$$

или при высоких температурах

$$F = F_0 + \frac{N^2}{2V} \int \Phi'(r) g_0(r) (4\pi r^2) dr, \quad (28)$$

где F_0 — свободная энергия невозмущенной системы,

$$\langle U' \rangle = \frac{N^2}{2V} \int \Phi'(r) g_0(r) (4\pi r^2) dr$$

— среднее значение возмущающей энергии, выраженное с помощью функции радиального распределения $g_0(r)$ невозмущенной системы⁴³.

Здесь важно подчеркнуть два момента. Во-первых, возмущающая энергия дает заметный вклад в термодинамические свойства системы при любых температурах и, следовательно, потенциал вида $\Phi(r) = \epsilon (\sigma/r)^n$ не является высокотемпературной формой более общего потенциала $\Phi(r) = \epsilon [(\sigma/r)^n - (\sigma/r)^m]$, как это часто утверждается. В действительности пренебрежение притягивающей частью потенциала (23) возможно только при очень высокой плотности. Во-вторых, можно надеяться, что при промежуточной плотности среднее значение энергии возмущения мало зависит от конкретной конфигурации частиц ввиду достаточно большого радиуса действия возмущающего потенциала (см. рис. 8), и поправка к свободной энергии системы будет

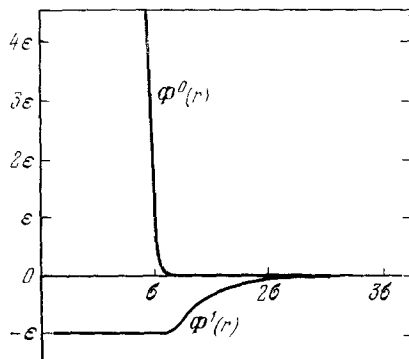


Рис. 8. Способ разбиения потенциала вида $\Phi(r) = \epsilon f(\sigma/r)$ на две части $\Phi_0(r)$ и $\Phi'(r)$, предложенный в работе⁴². При большой плотности и высокой температуре энергия, обусловленная взаимодействием $\Phi'(r)$, может рассматриваться как возмущение.

иметь ван-дер-ваальсовский вид, т. е.

$$F \approx F_0 + \frac{a}{V}, \quad (29)$$

где a — константа.

Эти замечания, очевидно, поясняют нашу точку зрения, изложенную ранее, на возможность выделения в энергии веществ типа благородных газов единственного члена, зависящего от конфигурации частиц.

Обратимся вновь к рассмотрению экспериментальных данных. Материал, представленный в табл. II и на рис. 9—11, содержит полную термодинамическую информацию о плавлении аргона в диапазоне температур от трой-

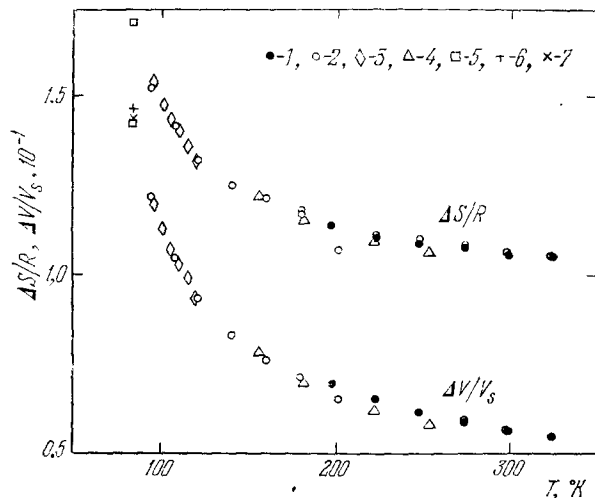


Рис. 9. Зависимость относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ и скачка энтропии $\Delta S/R$ при плавлении аргона от температуры по данным различных авторов.

1 —³⁸; 2 —³⁸; 3 —³⁴; 4 —³⁶; 5 —⁴¹; 6 —⁴⁴; 7 — вычислено по данным^{45, 46}.

ной точки (83,81 °K) до 323 °K. Напомним, что критическая температура

аргона, величина которой может служить мерой глубины потенциала взаимодействия, равна 151 °K.

Рассмотрим рис. 9, где изображены зависимости скачка энтропии $\Delta S/R$ и относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ при плавлении аргона от температуры. На рис. 9 видно, что величины $\Delta S/R$ и $\Delta V/V_s$, быстро убывая в области низких температур, становятся практически постоянными при температурах, превышающих 200 °K. Представляется весьма вероятным, что $\Delta S/R$ и $\Delta V/V_s$ остаются конечными при любых температурах и давлениях. Более информативным с точки зрения установления

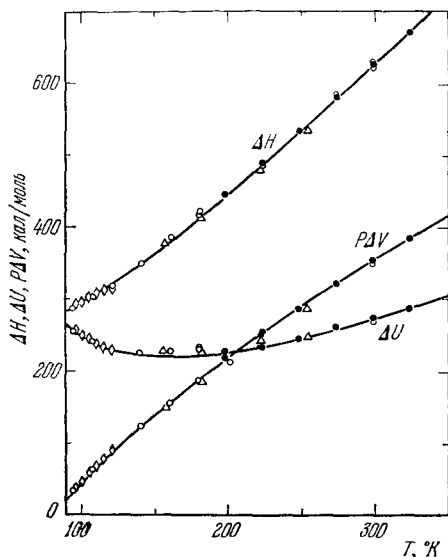


Рис. 10. Изменения энтальпии ΔH , внутренней энергии ΔU и свободной энергии $P\Delta V = -\Delta F$ при плавлении аргона как функции температуры (обозначения см. на рис. 9).

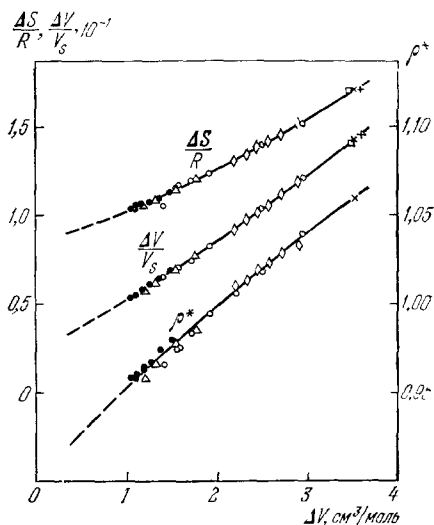


Рис. 11. Относительный скачок объема $\Delta V/V_s$, скачок энтропии $\Delta S/R$ и приведенная плотность твердой фазы $\rho^* = \rho (\epsilon/kT)^{1/4}$ при плавлении аргона как функции скачка объема ΔV ($\Delta V \rightarrow 0$ соответствует $P \rightarrow \infty$).

$\rho = N\sigma^3/V\sqrt{2V}$, где V — молярный объем твердого аргона вдоль кривой плавления. При расчете ρ^* в качестве величин σ и ϵ приняты значения соответствующих параметров потенциала (6 : 12) Леннарда-Джонса²¹ (обозначения см. на рис. 9).

асимптотических значений $\Delta S/R$ и $\Delta V/V_s$ является рис. 11, где $\Delta S/R$ и $\Delta V/V_s$ изображены как функции скачка объема ΔV . Как следует из рис. 11, при стремлении ΔV к нулю, что эквивалентно стремлению степени сжатия и температуры к бесконечности, $\Delta S/R$ и $\Delta V/V_s$ стремятся к конечным значениям. Графическая экстраполяция приводит к следующим асимптотическим значениям:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta S}{R} &\rightarrow \sim 0,9, \\ \frac{\Delta V}{V_s} &\rightarrow \sim 0,03 \end{aligned} \right\} T \rightarrow \infty. \quad (30)$$

Таким образом, мы получили весьма важные результаты, позволяющие утверждать, что: 1) температура плавления веществ типа аргона неограниченно возрастает при увеличении степени сжатия, 2) плавление является фазовым переходом первого рода при любых температурах

и давлениях, т. е. на кривой плавления отсутствует критическая точка. Отметим, что настоящие выводы согласуются с заключениями гл. 2.

Интересно сопоставить соотношения (30) с результатами «машинных» экспериментов. По данным табл. I при плавлении модельной системы частиц, взаимодействующих по закону $\Phi(r) = \epsilon (\sigma/r)^{12}$, скачок энтропии и относительный скачок объема равны

$$\frac{\Delta S}{R} = 0,89, \quad \frac{\Delta V}{V_s} = 0,038. \quad (31)$$

Сравнение (30) и (31) говорит о весьма близком соответствии «машинного» и реального экспериментов.

Дополнительную информацию можно извлечь из рис. 11, где демонстрируется зависимость $\rho (\epsilon/kT)^{3/n}$ для твердого аргона вдоль кривой плавления от скачка объема ΔV (обозначения см. на рис. 11). Величина $\rho (\epsilon/kT)^{3/n}$ связана с отношением отталкивательной энергии к температуре и является константой для «мягких» сфер со степенным законом отталкивания. Фактически в этом случае отношение $\rho (\epsilon/kT)^{3/n} = \text{const}$ представляет собой кривую плавления в координатах $\rho - T$ (см. табл. I). При плавлении реального вещества $\rho - T$ -координаты кривой плавления зависят как от ван-дер-ваальсовых поправок, так и от других структурно чувствительных членов в потенциальной энергии, кроме энергии отталкивания. Однако в пределе мы можем ожидать, что отношение $\rho (\epsilon/kT)^{3/n}$ будет близким к соответствующему отношению для системы с чисто отталкивательным взаимодействием. Как видно из рис. 11 и табл. I, отношение $\rho (\epsilon/kT)^{3/n}$ для аргона стремится к значению, характерному для системы частиц с отталкиванием по закону $\Phi(r) \sim 1/r^{12}$.

Совокупность полученных выше результатов позволяет заключить, что «характерной» энергией, определяющей кристаллизацию аргона при высоких температурах, действительно является энергия отталкивания. Заметим, что численное согласие соотношений (30) и (31) дает нам необходимые доказательства адекватности «машинных» экспериментов реальной ситуации.

Рассмотрим поведение величин $\Delta V/V_s$ и $\Delta S/R$ в области низких температур, где оно существенно отличается от такового в случае систем только отталкивающихся частиц. Очевидно, что объяснение этому факту следует искать во влиянии притягивающего взаимодействия. Качественное понимание эффектов, связанных с влиянием притягивающего взаимодействия на термодинамику плавления, можно получить в рамках теории Ван-дер-Ваальса, т. е. рассматривая притяжение в духе теории среднего поля⁴⁷. Действительно, рис. 12 убеждает, что ван-дер-ваальсовы поправки в свободную энергию — a/V и давление — a/V^2 приводят к уменьшению давления перехода и увеличению скачка объема ΔV по сравнению с соответствующими характеристиками фазового перехода в системе без притяжения. Следствием увеличения скачка объема должно явиться и уве-

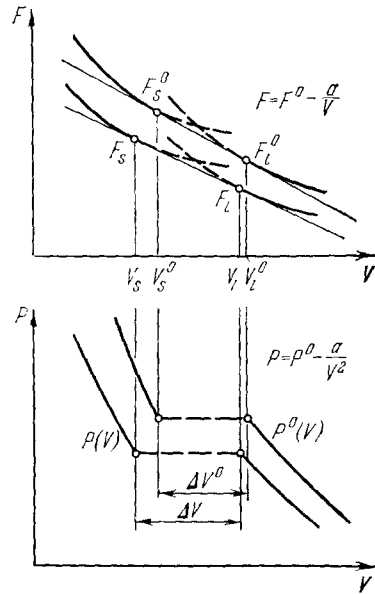


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая влияние притягивающего взаимодействия на параметры фазового перехода.

личение энтропии перехода (эффект увеличения «свободного» объема)⁴³. При возрастании плотности и температуры плавления вклад притягивающего взаимодействия в свободную энергию и давление системы будет уменьшаться, и, следовательно, качественные аспекты поведения $\Delta V/V_s$ и $\Delta S/R$ при плавлении реальной системы (см. рис. 9) находят разумное объяснение. Расчет влияния притяжения на фазовый переход в системе «мягких» сфер, проведенный в работе²⁸ с помощью теории возмущений, вполне согласуется с настоящими выводами.

Опираясь на приведенные качественные соображения, можно получить приближенные аналитические соотношения, характеризующие поведение относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ и скачка энтропии $\Delta S/R$ вдоль кривой плавления для реального случая.

Рассмотрим систему леннард-джонсовских частиц при температуре плавления T . Заметим, что сжатие или растяжение этой модельной системы, имитирующей свойства благородных газов, эквивалентно изменению параметра включения притягивающего взаимодействия *). Запишем неидеальную свободную энергию системы в виде функции термодинамических переменных и параметра включения взаимодействия ξ :

$$\frac{\Delta F}{kT} = f\left(\frac{\rho^{n/3}\varepsilon}{kT}\right) + \xi\varphi\left(\frac{\rho^{m/3}\varepsilon}{kT}\right), \quad (32)$$

где ρ — безразмерная плотность, ξ — параметр включения притягивающего взаимодействия, принимающий значения от нуля до единицы.

Как следует из (32), при $\xi = 0$ рассматриваемая система переходит в систему «мягких» сфер с известными характеристиками плавления. При значениях ξ , отличных от нуля, изменения термодинамических функций при плавлении уже не соответствуют случаю мягких сфер. Однако если энергию притяжения рассматривать в приближении Ван-дер-Ваальса, приращения безразмерных термодинамических величин следует считать пропорциональными приращению параметра включения взаимодействия, причем коэффициенты пропорциональности есть функции изменяющихся безразмерных величин. Общий вид этих функций неизвестен, но в ряде случаев можно воспользоваться малостью исследуемых величин. Итак, изменение относительного скачка объема при изменении ξ будем характеризовать соотношением

$$d \frac{\Delta V}{V_s} = \gamma \left(\frac{\Delta V}{V_s} \right) d\xi. \quad (33)$$

Ввиду малости величины $\Delta V/V_s$ разложим $\gamma (\Delta V/V_s)$ в ряд по степеням $\Delta V/V_s$. Из физических соображений следует, что разложение $\gamma (\Delta V/V_s)$ имеет вид $\sum_{i=1}^{\infty} a_i (\Delta V/V_s)^i$. Удерживая в разложении только член первого порядка, имеем

$$d \frac{\Delta V}{V_s} = \zeta(T^*) \frac{\Delta V}{V_s} d\xi, \quad (34)$$

где T^* — безразмерная температура. Далее, учитывая, что параметр включения взаимодействия входит в статистическую сумму только в комбинации с температурой, будем считать, что

$$\zeta(T^*) = \frac{\alpha}{T^*}, \quad (35)$$

*) Введение параметра включения притягивающего взаимодействия означает в данном случае, что потенциал межчастичного взаимодействия системы записывается в виде $\Phi(r) = \varepsilon [(\sigma/r)^n - \xi(\sigma/r)^m]$, где ξ — безразмерный коэффициент, принимающий значения от нуля до единицы.

где α — безразмерная постоянная. В итоге из (34) и (35) следует

$$\frac{\Delta V}{V_s} \approx \left(\frac{\Delta V}{V_s} \right)_0 \exp \left(-\frac{\alpha \varepsilon}{T} \right), \quad (36)$$

где $(\Delta V/V_s)_0$ — относительный скачок объема при плавлении в системе без притяжения.

Формула (36) может быть получена в некотором приближении на основании чисто термодинамических аргументов. Проиллюстрируем это на примере сильно сжатого вещества.

Для системы отталкивающихся частиц при температуре плавления T запишем термодинамическое равенство

$$P \Delta V = - \Delta F. \quad (37)$$

Введем притяжение в ван-дер-ваальсовском смысле, т. е. энергию притяжения будем считать равной $-\varepsilon V_0/V$. В качестве переменной будем рассматривать ε . Тогда с помощью (37) имеем

$$P d\Delta V = \frac{\Delta V}{V_l V_s} V_0 d\varepsilon. \quad (38)$$

Здесь мы пренебрегаем влиянием притяжения на давление и абсолютные объемы сосуществующих фаз, что возможно ввиду высокой плотности системы. Далее учтем, что $P \sim T^{1+(3/n)}$ и $V_{l,s} \sim T^{-n/3}$. Объем эффективной сферы взаимодействия также зависит от температуры по закону $V_s \sim T^{-n/3}$, так как в системе отсутствуют температурно-независимые характерные величины с размерностью объема. Тогда из (38) получим дифференциальное соотношение, эквивалентное (34):

$$d \frac{\Delta V}{V_s} \approx \frac{\alpha}{T} \frac{\Delta V}{V_s} d\varepsilon.$$

Расчеты показывают, что совокупность экспериментальных данных, характеризующих поведение относительного скачка объема при плавлении аргона как функции температуры (см. табл. II) с хорошей точностью описывается формулой (36) при следующих значениях параметров:

$$\left(\frac{\Delta V}{V_s} \right)_0 = 0,0385, \quad \alpha \varepsilon = 109,33^\circ \text{K}. \quad (39)$$

Заметим, что численное значение величины $(\Delta V/V_s)_0$, равное асимптотическому значению $\Delta V/V_s$ при $T \rightarrow \infty$, согласуется с оценкой (30) и удивительно хорошо совпадает с соответствующей величиной (31)*, полученной в «машинном» эксперименте для системы частиц с потенциалом взаимодействия $\Phi(r) \sim 1/r^{12}$. Параметр $\alpha \varepsilon$ оказался близок к глубине леннард-джонсовского потенциала, равной $\sim 120^\circ \text{K}$ ³¹, т. е. постоянная α есть величина порядка единицы.

В табл. III содержатся результаты расчета величины $\Delta V/V_s$ в тройных точках благородных газов с помощью формулы (36), при этом в качестве $(\Delta V/V_s)_0$ принято значение 0,038, а в качестве параметра $\alpha \varepsilon$ — глубина потенциала Леннард-Джонса. Как видно из табл. III, рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Один из выводов, который можно сделать на основании вышеприведенного анализа, заключается в том, что энергия притяжения в благородных газах в хорошем приближении может быть рассмотрена в рамках теории Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует, что энергия притяжения не

*) В связи с существенными приближениями, принятыми при анализе поведения $\Delta V/V_s$, очень точное совпадение величин $\Delta V/V_s$ из (31) и (39) следует признать случайным.

Таблица III

	$T, ^\circ\text{K}$	$\varepsilon, ^\circ\text{K}$	$(\Delta V/V_s)_{\text{эксп}}$	$(\Delta V/V_s)_{\text{рассч}}$
Ne	24,57	36,3	0,153	0,166
Kr	115,95	159	0,151	0,150
Xe	161,36	228	0,151	0,156

T — температура тройной точки ⁴¹.
 ε — энергетический параметр потенциала (6:12) Леннард-Джонса ³¹.
 $(\Delta V/V_s)_{\text{эксп}}$ — экспериментальные значения относительного скачка объема при плавлении в тройной точке ⁴¹.
 $(\Delta V/V_s)_{\text{рассч}}$ — рассчитанные значения относительного скачка объема.

вносит качественных изменений в характер межчастичных корреляций. В этом случае зависимость $\Delta S/R = f(\Delta V/V_s)$ можно представить в виде разложения по степеням $\Delta V/V_s$:

$$\frac{\Delta S}{R} = a + b \left(\frac{\Delta V}{V_s} \right) + c \left(\frac{\Delta V}{V_s} \right)^2 + \dots \quad (40)$$

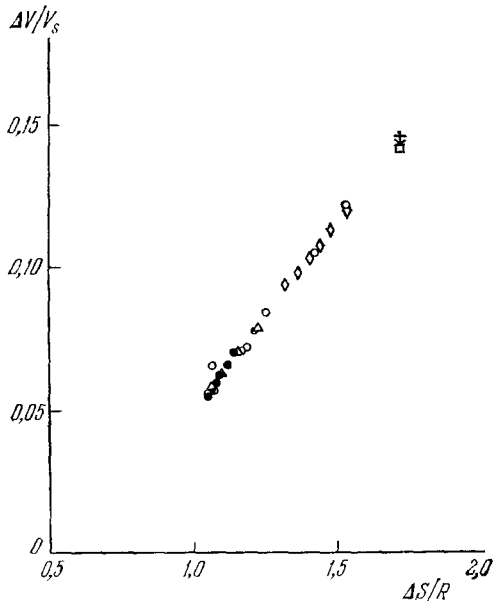


Рис. 13. Взаимосвязь относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ и скачка энтропии $\Delta S/R$ при плавлении аргона по данным работ ^{34-36, 38, 41, 44-46}.

Ввиду малости величины $\Delta V/V_s$ в разложении (40) можно удерживать только члены нулевого и первого порядков. Как следует из рис. 13, зависимость между $\Delta S/R$ и $\Delta V/V_s$ в случае аргона действительно близка к линейной (дополнительные сведения об энтропии плавления см. далее).

б) Натрий. В физике металлов натрия как объект исследования играет такую же выдающуюся роль, как и аргон в молекулярной физике. Сферическая поверхность Ферми, пренебрежимо малый вклад прямого короткодействующего ион-ионного взаимодействия в энергию делают натрий идеальной моделью металлического состояния вещества.

Полная энергия металла типа натрия без учета тепловых возбуждений может быть записана как ⁷

$$E - E_{\text{тепл}} = E_e + E_i, \quad (41)$$

где E_e — энергия электронов в поле фиксированных ионов, E_i — электростатическая энергия ионов на фоне нейтрализующего однородного заряда (энергия Маделунга). Энергия Маделунга системы точечных ионов имеет вид

$$E_i = \frac{Z^2 e^2}{r_a} \eta(s_1, \dots, s_N), \quad (42)$$

где $\eta(s_1, \dots, s_N)$ — функция безразмерных координат ионов, r_a — радиус атомной сферы.

Физически наглядная трактовка электронной энергии может быть получена с помощью концепции псевдопотенциала^{48,49}. Согласно^{48,49} электронная энергия E_e во втором порядке теории возмущений имеет вид

$$E_e = E_e^{(0)} + E_e^{(1)} + E_e^{(2)}, \quad (43)$$

где $E_e^{(0)}$ — энергия взаимодействующего электронного газа, $E_e^{(1)} = \sum_k \langle k | W | k \rangle$ — среднее значение некулоновской части электрон-ионного взаимодействия. Для локального псевдопотенциала $W(r)$

$$E_e^{(1)} = \frac{cr_0^2}{V}, \quad (44)$$

где c и r_0 — параметры псевдопотенциала. Нетрудно видеть, что выражение для $E_e^{(1)}$ можно переписать в виде

$$E_e^{(1)} = \frac{\varepsilon' V_0}{V}; \quad (45)$$

ε' — характерная энергия, равная по порядку величины $Z^2 e^2 / r_0$. Эта форма записи $E_e^{(1)}$ понадобится нам в дальнейшем. $E_e^{(2)}$ — энергия, соответствующая парному косвенному взаимодействию ионов через электроны проводимости. При одноэлектронном подходе к проблеме рассеяния электронов на совокупности ионов $E_e^{(2)}$ можно записать в виде

$$E_e^{(2)} = \sum_q' |S(q)|^2 F(q), \quad (46)$$

где $S(q) = (1/N) \sum e^{-iqr}$ — структурный фактор, $F(q)$ — характеристическая функция, зависящая от форм-фактора изолированного иона и экранирующих свойств электронного газа.

Важно подчеркнуть, что из всех составляющих полной энергии только ионная энергия E_i и энергия парного косвенного взаимодействия $E_e^{(2)}$ зависят от конфигурации ионов, причем, как и следовало ожидать, вклад энергии $E_e^{(2)}$ в полную энергию металла весьма мал (рис. 14).

Таким образом, преобладающий вклад в структурную энергию щелочных металлов дает ионная энергия E_i .

Первые эксперименты по исследованию термодинамики плавления натрия проведены Бриджменом при давлениях до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ ⁵⁰. Много лет спустя подобные эксперименты были повторены в Институте кристаллографии АН СССР⁵¹. Однако в силу целого ряда причин точность данных^{50, 51} оказалась недостаточной для надежного вычисления изменений термодинамических функций при плавлении.

В настоящее время в Институте кристаллографии получены новые результаты, характеризующие термодинамику плавления натрия при давлениях вплоть до $22 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$ ⁵². Так же как и в случае аргона, термодинамические данные вычислены на основе $P - V - T$ -измерений.

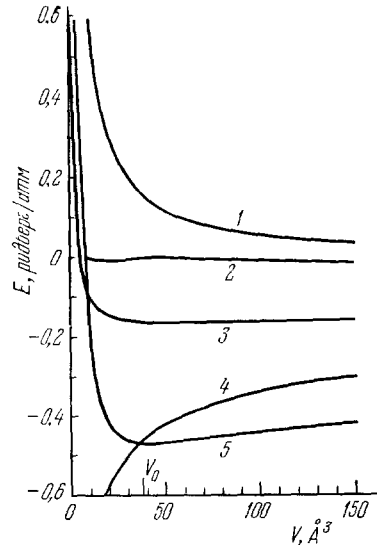


Рис. 14. Полная энергия кристаллического натрия и ее отдельные составляющие при $T=0$ как функции объема⁷.

1 — $E_e^{(1)}$; 2 — $E_e^{(2)}$; 3 — $E_e^{(0)}$; 4 — E_i ; 5 — E ; V_0 — объем натрия при $P=0$.

Измерения объема натрия как функции температуры и давления проведены с помощью поршневого пьезометра, общая схема которого дана на рис. 15. Главным источником погрешностей является возможность потери вещества или проникновения передающей давление среды в полость пьезометра. Этот недостаток свойствен, вообще говоря, всем поршневым методикам измерения объема, но, как мы отмечали в разделе а) гл. 4, при тщательном проведении измерений его удастся избежать.

На рис. 16, 17 и в табл. IV помещены результаты, характеризующие термодинамику плавления натрия. Первое, что обращает на себя внимание,

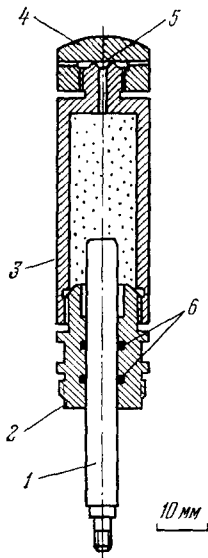


Рис. 15. Пьезометр для измерения объема жидкого и твердого натрия.

1, 2 — поршневая пара; 3 — корпус; 4 — уплотнительная гайка; 5 — отверстие для заполнения; 6 — являющаяся смазка. Резьба на поршне 1 и втулка 2 служат для крепления датчика (перемещений). При проведении измерений пьезометр находится внутри толстостенного сосуда высокого давления (см. рис. 6).

это удивительное сходство между характером поведения термодинамических функций при плавлении натрия и аргона (см. рис. 9, 10, 16 и 17); и хотя асимптотический предел для $\Delta V/V_s$ при $\Delta V \rightarrow 0$ не устанавливается здесь столь отчетливо, как в случае аргона, соответствующий предел для $\Delta S/R$, несомненно, существует и составляет величину порядка $0,7 R$ (отметим, что $0,7 \approx \ln 2$; о значении этого факта см. далее). Эти результаты, несомненно, убеждают, что конкретная природа межчастичных сил не оказывает существенного влияния на характеристики фазового перехода кристалл — жидкость, и, следовательно, для плавления важны только некоторые общие свойства энергии взаимодействия. Как отмечалось ранее, таким качественным свойством, очевидно, является структурная чувствительность полной потенциальной энергии любой реальной системы*). В конкретном случае натрия структурная чувствительность потенциальной энергии определяется главным образом ионной энергией E_i . В этой связи интересно сопоставить кристаллизацию натрия с фазовым переходом в модели однокомпонентной кулоновской плазмы (см. гл. 3). Действительно, поскольку относительный вклад энергии парного взаимодействия $E_e^{(2)}$ убывает при сжатии (см. рис. 14), а чисто объемные члены $E_e^{(0)}$ и $E_e^{(1)}$ не влияют на координаты фазового перехода при $\Delta V = 0$, асимптотическое значение параметра $\Gamma = = Z^2 e^2 / r_a k T$ при $\Delta V \rightarrow 0$ (здесь r_a — радиус атомной сферы натрия при температуре плавления, T — температура плавления) должно быть близ-

ким к соответствующему значению, характеризующему кристаллизацию однокомпонентной классической плазмы. Как видно из рис. 17, параметр Γ стремится вдоль кривой плавления натрия к значению ~ 150 , что находится в согласии с данными³⁰.

Что же касается предельных значений относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ и скачка энтропии $\Delta S/R$, то здесь возникает весьма своеобразная ситуация.

Как известно, устойчивость щелочных металлов при умеренных давлениях обеспечивается исключительно некулоновской частью электрон-ионного взаимодействия, т. е. неточечностью ионов. Электронная энер-

*) В рассуждениях мы часто неявно исходим из утверждения, что потенциальная энергия всегда минимальна для упорядоченного состояния вещества. Отметим, что это утверждение не имеет общего доказательства⁶.

гия $E_e^{(0)}$ мало зависит от объема системы при умеренном сжатии и фактически может рассматриваться как аддитивная добавка к полной энергии. Поэтому равновесный объем при атмосферном давлении, уравнение состояния и термодинамика плавления натрия есть функции всего лишь двух

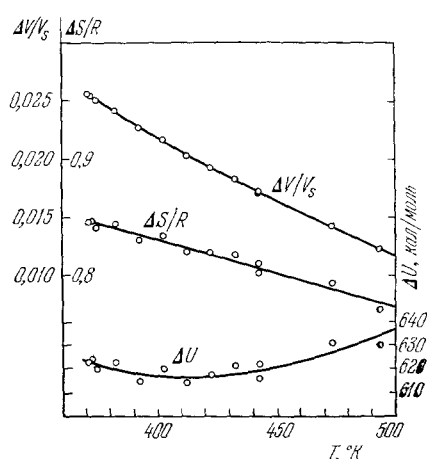


Рис. 16. Зависимость относительного скачка объема $\Delta V/V_s$, скачка энтропии $\Delta S/R$ и скачка внутренней энергии ΔU при плавлении натрия от температуры ⁵².

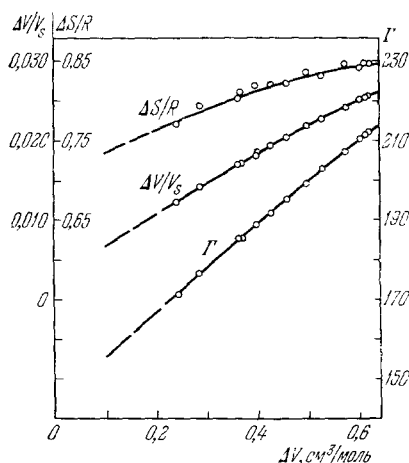


Рис. 17. Энтропия плавления $\Delta S/R$, относительный скачок объема $\Delta V/V_s$ и параметр $\Gamma = e^2/r_a kT$ как функции скачка объема ΔV при плавлении натрия ($\Delta V \rightarrow 0$ соответствует $P \rightarrow \infty$).

r_a определяется из условия $4\pi r_a^3/3 = V_s/N$, где V_s — объем твердого натрия вдоль кривой плавления ⁵².

составляющих полной энергии: среднего значения некулоновской части электрон-ионного взаимодействия $E_e^{(1)} \sim 1/V$ и ионной энергии $E_i \sim 1/V^{1/3}$.

Таблица IV

Термодинамика плавления натрия ⁵²
(экспериментальные данные) *)

T	P	ΔV	V_s	$[\Delta V/V_s]$	ΔH	$\Delta S/R$	ΔU
371,26	35	0,617	24,15	0,0255	624	0,846	623
372,53	183	0,613	24,11	0,0254	627	0,847	624
374,54	420	0,601	24,02	0,0250	627	0,842	621
382,63	1 420	0,572	23,68	0,0242	643	0,845	624
392,50	2 670	0,528	23,28	0,0227	648	0,831	615
402,36	4 050	0,496	22,87	0,0217	668	0,835	620
412,33	5 514	0,457	22,48	0,0203	673	0,822	614
422,34	7 106	0,426	22,07	0,0193	688	0,821	618
432,46	8 801	0,396	21,66	0,0183	703	0,819	622
442,41	10 635	0,366	21,30	0,0172	713	0,811	622
442,58	10 644	0,363	21,23	0,0171	706	0,804	616
473,15	17 088	0,287	20,15	0,0142	747	0,794	632
493,15	22 148	0,240	19,42	0,0124	755	0,771	631

*) Обозначения и единицы измерения см. в табл. II.

Очевидно, что при высоких давлениях общий характер зависимости свободной энергии натрия от объема определяется главным образом

энергией $E_e^{(1)}$, в то время как существование фазового перехода — кристаллизации — обеспечивается структурно-чувствительной ионной энергией E_i .

Таким образом, асимптотические значения величин $\Delta V/V_s$ и $\Delta S/R$ при $P \rightarrow \infty$, информацию о которых можно получить на основании экспериментальных данных, вообще говоря, не будут соответствовать значениям, характеризующим кристаллизацию классической однокомпонентной плазмы.

Можно показать, что с формальной точки зрения предельные значения величин $\Delta V/V_s$ и $\Delta S/R$ при плавлении натрия скорее соответствуют гипотетическому веществу с парным взаимодействием вида $\Phi(r) \sim 1/r^3$ (расходимость интеграла при расчете энергии системы с взаимодействием вида $\Phi(r) \sim 1/r^3$ не должна нас беспокоить, поскольку речь идет о чисто формальном сходстве и, кроме того, в показатель степени всегда можно добавить малое положительное число). Для этого запишем свободную энергию металла типа натрия за вычетом идеальной газовой и электронной составляющих в виде, аналогичном (32):

$$\frac{\Delta F}{kT} = f\left(\frac{\rho \varepsilon'}{kT}\right) + \xi \Phi\left(\frac{\sqrt[3]{\rho \varepsilon'}}{kT}\right); \quad (47)$$

в этой записи ρ — безразмерная плотность, ε' — характерная энергия (параметры, определяющие ρ и ε' очевидны из (45)), ξ — параметр включения ионного взаимодействия.

Следует подчеркнуть, что, в отличие от случая аргона параметр, включения взаимодействия ξ не может быть равным нулю, а изменяется в пределах от очень малой величины δ до 1 (при $\xi = 0$ исчезает фазовый переход).

Таким образом, при $\xi \approx \delta$, что эквивалентно высокой плотности, термодинамические свойства системы зависят почти исключительно от единственной комбинированной переменной $\rho \varepsilon'/kT$ и, следовательно, в пределе очень высоких давлений термодинамика кристаллизации определяется соотношениями

$$V_l \approx \frac{c}{T}, \quad V_s \approx \frac{c'}{T}, \quad P \approx bT^2, \\ \frac{\Delta V}{V_s} = \text{const}, \quad \frac{\Delta S}{R} = \text{const}. \quad (48)$$

В итоге формальная аналогия термодинамических характеристик плавления модели щелочного металла (48) и соответствующих свойств системы частиц, взаимодействующих по закону $\Phi(r) \sim 1/r^{3+\Delta}$, является очевидной (см. гл. 2).

Интересно сравнить асимптотическое значение величины $\Delta V/V_s$ (при $P \rightarrow \infty$) для натрия с величиной $\Delta V/V_s$, свойственной плавлению гипотетического вещества с взаимодействием $\Phi(r) \sim 1/r^{3+\Delta}$. Прямая информация о последней недоступна, но по данным табл. I эту величину можно считать равной 0,0025—0,0030. Экстраполяция экспериментальных данных (см. рис. 17) согласуется с этой оценкой *).

Переходя к анализу поведения $\Delta V/V_s$ при плавлении натрия как функции температуры, заметим, что если ограничиться представлением свободной энергии натрия в виде (47), то для зависимости $\Delta V/V_s = f(T)$

*) Следует иметь в виду, что, поскольку в области умеренных давлений вклад энергии взаимодействующего электронного газа в термодинамику плавления натрия весьма мал, экстраполяция на бесконечное давление дает характеристики, свойства не собственно натрия, а модели, принятой для описания свойств натрия в области умеренных давлений.

получим экспоненциальную формулу типа (36). Однако, несмотря на малость членов второго порядка $E_e^{(2)}$ в разложении электронной энергии, необходимо учесть их влияние на термодинамические свойства плавления. Причины этой необходимости связаны с тем очевидным обстоятельством, что термодинамика фазового перехода определяется не абсолютными значениями тех или иных величин, а разностью их значений в сосуществующих фазах. В конкретном случае натрия разность энергий $E_e^{(2)}$ в твердой и жидкой фазах при давлениях, близких к атмосферному, сравнима с разностью ионных энергий E_i ⁵³. Поскольку энергия $E_e^{(2)}$ является отрицательной величиной и имеет большее абсолютное значение для неупорядоченного состояния вещества, то, как очевидно, ее влияние на фазовый переход сводится к увеличению давления перехода и уменьшению скачка объема. Поправка, учитывающая влияние $E_e^{(2)}$ на скачок объема, имеет вид

$$\delta\Delta V \approx \frac{\Delta E_e^{(2)}}{P}, \quad (49)$$

где $\Delta E_e^{(2)}$ — разность электронных энергий второго порядка в твердой и жидкой фазах.

Учитывая (49) и полагая, что $\Delta E_e^{(2)} = \text{const}$ *), для поправки к относительному скачку объема получим

$$\delta \frac{\Delta V}{V_s} \approx - \frac{\text{const}}{T}. \quad (50)$$

Окончательное выражение для зависимости относительного скачка объема от температуры при плавлении натрия есть

$$\frac{\Delta V}{V_s} \approx \left(\frac{\Delta V}{V_s} \right)_0 \exp \left(\frac{A}{T} \right) - \frac{B}{T}, \quad (51)$$

где $(\Delta V/V_s)_0$ — асимптотическое значение для $\Delta V/V_s$ при $T \rightarrow \infty$, A и B — константы. Расчеты показывают, что экспериментальные значения $\Delta V/V_s$, характеризующие плавление натрия, с хорошей точностью описываются выражением (51) при следующих значениях констант:

$$\left(\frac{\Delta V}{V_s} \right)_0 = 0,0034, \quad A = 847,6 \text{ }^\circ\text{K}, \quad B = -2,69 \text{ }^\circ\text{K}. \quad (52)$$

Обратим внимание, что полученная величина для асимптотического значения $\Delta V/V_s$ и знак константы B соответствуют вышеприведенным оценкам.

Таким образом, анализ поведения термодинамических величин, характеризующих плавление натрия, так же как и в случае аргона, приводит к заключению *о неограниченном возрастании температуры плавления при сжатии и отсутствии критической точки на кривой равновесия жидкость — кристалл*.

В заключение этого раздела отметим, что при очень высоких давлениях анализ термодинамических свойств натрия, равно как и свойств других щелочных металлов, должен включать рассмотрение энергии короткодействующего ион-ионного отталкивания и энергии электронного газа.

В предельном случае полной ионизации модель вещества вновь упрощается, и можно ограничиться рассмотрением ионной энергии E_i и фермиевской энергии электронного газа E_f . В этих условиях поведение вещества в существенной степени определяется энергией E_f и соотношения (48) претерпят определенные изменения, в частности в соответствии

*) Величина $\Delta E_e^{(2)}$ зависит в первую очередь от средних конфигураций частиц в жидкости и твердом состоянии (см. (46)), которые могут считаться заданными вдоль кривой плавления.

с зависимостью $E_f \sim V^{-2/3}$ уравнение кривой плавления будет иметь вид $P \sim T^{5/2}$, а относительный скачок объема $\Delta V/V_s$ вряд ли превысит величину порядка нескольких десятитысячных (см. гл. 2 и 30).

в) Термодинамика плавления цезия и природа максимумов на кривых плавления. Открытие температурных максимумов на кривых плавления ряда веществ (см., например, 1, 54) нарушило устоявшиеся представления о форме кривых плавления, которые сложились под влиянием экспериментальных работ П. Бриджмена. Это открытие явилось мощным стимулирующим фактором для развития работ по исследованию плавления, поскольку именно при попытках объяснения природы максимумов обнаружилась вся слабость существующих теоретических воззрений. Ряд авторов^{55,56} фактически возродили старую гипотезу Таммана (см. 1) о существовании универсального температурного максимума для всех веществ, которая, вообще говоря, сводится к утверждению об ограниченном поле устойчивости кристаллического состояния вещества. Следует особенно подчеркнуть, что здесь не имеются в виду квантовые явления и связанное с ними «холодное» плавление вещества.

В этой связи необходимо напомнить, что при рассмотрении простых моделей вещества со степенным законом взаимодействия мы убедились в существовании универсальных соотношений между «характерной» энергией и температурой плавления

$$\frac{\epsilon_0(V)}{kT} = \text{const} > 1, \quad (53)$$

следующих из автомодельности статистической суммы. Строгим следствием (53) являются утверждения об однозначной связи между плотностью вещества и температурой плавления (см. (5) и (19)) и неограниченном возрастании температуры плавления при сжатии. При плавлении реального вещества соотношение (53) в общем случае не справедливо. Однако, как мы могли видеть, для простых веществ типа аргона и натрия существуют соотношения типа (см. рис. 10 и 17)

$$\frac{\epsilon_0(V)}{kT} \rightarrow \text{const} \text{ при } P \rightarrow \infty. \quad (54)$$

Нетрудно заключить, что гипотеза универсального максимума находится в противоречии с (54), так как требует неограниченного возрастания $\epsilon_0(V)/kT$ при сжатии.

Таким образом, мы можем заключить, что при заданных и неизменных параметрах функции межчастичного взаимодействия температурные максимумы (так же как и другие аномалии) на кривых плавления невозможны.

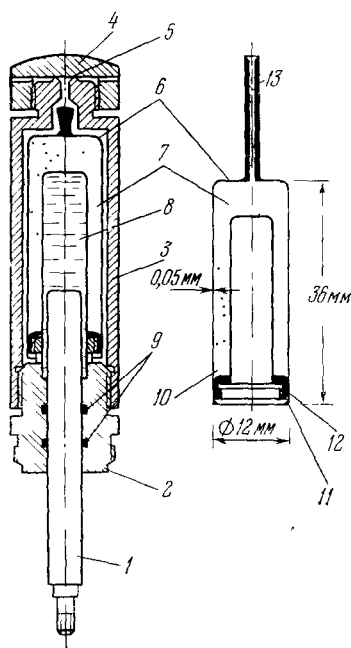


Рис. 18. Пьезометр для измерения объема жидкого и твердого цезия⁶³.

Настоящий пьезометр во многом аналогичен пьезометру для измерения объема натрия (см. рис. 15), но отличается от последнего наличием внутренней герметичной ампулы, содержащей цезий. Пространство между стенками полости пьезометра и ампулой заполняется ртутью. Для вычисления объема исследуемого вещества при высоких давлениях необходимо знать уравнение состояния ртути. 1, 2 — поршневая пара; 3 — корпус; 4 — уплотнительная гайка; 5 — отверстие для заполнения пьезометра ртутью; 6 — ампула, содержащая цезий; 7 — цезий; 8 — ртуть; 9 — вязкая смазка; 10 — деформируемая часть ампулы; 11 — сварной шов; 12 — основание ампулы; 13 — отверстие для заполнения ампулы цезием.

Однако можно представить ситуацию, при которой соотношение типа (54) будет нарушено. В первую очередь это относится к тем случаям, когда при сжатии меняется характер межчастичного взаимодействия.

Рассмотрим характерный случай цезия, фазовая диаграмма которого обладает рядом замечательных особенностей, в том числе двойным максимумом на кривой плавления⁵⁷⁻⁵⁹. Как известно, при давлении $4 \cdot 10^4$ кГ/см² в твердом цезии происходит фазовый переход без изменения кристаллической структуры, который обычно связывается с переходом валентного электрона из *s*- в *d*-состояние⁶⁰⁻⁶¹. Есть основания считать, что в жидком цезии подобный переход также имеет место, однако в связи со спецификой жидкого состояния этот переход происходит непрерывно и начинается при давлениях порядка 10^4 кГ/см²^{58,59}. Очевидно, что изменение волновой функции валентного электрона должно привести к резкому изменению параметров электрон-ионного взаимодействия и, следовательно, к нарушению условий, при которых предельные соотношения типа (54) являются справедливыми.

Термодинамика плавления цезия исследовалась в Институте кристаллографии АН СССР⁶². Измерение объема цезия проводилось с помощью специального поршневого пьезометра с промежуточной жидкостью⁶³ (рис. 18). Исследуемый образец цезия помещался в герметическую ампулу из нержавеющей стали с толщиной стенок 0,05 мм. Как видно из рис. 15 и 18, методика измерений объема цезия существенно усложнена по сравнению со случаем натрия, что явилось следствием чрезвычайно высокой реакционной способности цезия.

Таблица V

 Термодинамика плавления цезия (сглаженные данные)^{62 *}

<i>T</i>	<i>P</i>	ΔV	$\Delta V/V_s$	$\Delta S/R$	ΔH	ΔU
301,52	1	1,691	0,0243	0,8477	507,7	507,7
323,23	1 000	1,408	0,0210	0,8272	531,1	498,1
341,85	2 000	1,188	0,0184	0,8104	550,3	494,7
372,08	4 000	0,888	0,0148	0,7904	584,2	501,0
395,75	6 000	0,707	0,0124	0,7852	617,3	517,9
415,08	8 000	0,587	0,0108	0,7854	647,6	537,6
431,25	10 000	0,493	0,0096	0,7853	672,8	557,3
444,76	12 000	0,410	0,0083	0,7895	697,5	582,4
455,70	14 000	0,331	0,0069	0,8103	733,5	625,0
463,95	16 000	0,250	0,0054	0,8618	794,2	700,5
469,34	18 000	0,158	0,0036	0,9525	888,0	821,4
471,76	20 000	0,042	0,0012	1,0746	1007,0	987,3
471,20	22 000	-0,101	-0,0023	1,1864	1110,4	1162,7

*) Обозначения см. в табл. II.

Результаты исследований помещены в табл. V и иллюстрируются рис. 19. Анализ полученных результатов показывает, что при низких давлениях поведение термодинамических величин, характеризующих плавление цезия, с качественной точки зрения согласуется с известными результатами для аргона и натрия. Более того, следует отметить, что начальный участок зависимости $\Delta V/V_s = f(T)$ для цезия хорошо описывается формулой (51) с константами, равными $(\Delta V/V_s)_0 = 0,0032$, $A = 698,8$ °K, $B = -2,39$ °K. Обратим внимание, что, как и следовало ожидать в этом случае, значение константы $(\Delta V/V_s)_0$ является практически одинаковым для цезия и натрия. Однако при высоких давлениях отмечен-

ное согласие исчезает. Резкое возрастание энтропии плавления, изменение характера поведения ΔV и $\Delta V/V_s$ вдоль кривой плавления, несомненно, свидетельствуют о достаточно резком изменении свойств сжатого цезия.

Таким образом, экспериментальные данные явно указывают, что возникновение максимума на кривой плавления цезия не является отражением общих тенденций, а,

наоборот, представляет собой «аномальное» явление. Действительно, как известно, при давлениях выше $(40-45) \cdot 10^3$ кг/см² после завершения серии фазовых превращений ситуация в цезии нормализуется и кривая плавления вновь приобретает «обычный» вид⁵⁷⁻⁵⁹.

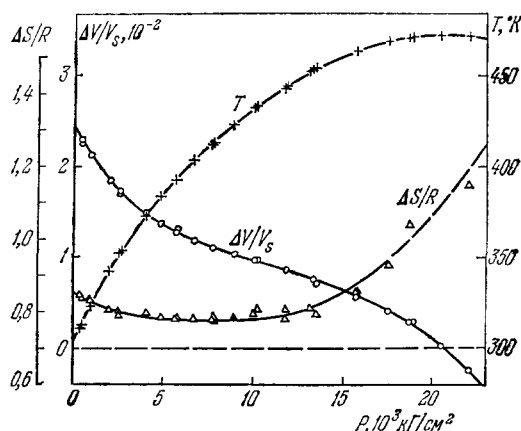


Рис. 19. Зависимость температуры плавления T , относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ и скачка энтропии $\Delta S/R$ при плавлении цезия от давления⁶².

ляют в среднем величину порядка газовой постоянной R ($R \approx 2$ кал/моль). Ранее для объяснения этого факта привлекалась гипотеза о скачкообразном увеличении при плавлении «коллективной» энтропии от нуля до R ^{64,65}. Сущность этой гипотезы легко пояснить на простом примере.

Рассмотрим систему N невзаимодействующих частиц в объеме V . Статистическая сумма этой системы есть $Z_1 = \lambda^{-3N} V^N / N!$. Заключим каждую из частиц в ячейку с непроницаемыми стенками объемом V/N , при этом для статической суммы получим $Z_2 = \lambda^{-3N} (V/N)^N$. Разность энтропий двух систем равна

$$S_1 - S_2 = k \ln \frac{N^N}{N!} = Nk = R. \quad (55)$$

Эта гипотеза, безусловно, красива, но неправильна, так как жидкость не может быть отождествлена с системой, подобной идеальному газу. Тем не менее результат (55) представляет несомненный интерес как верхний предел для энтропии разупорядочивания при постоянном объеме. Наряду с этим представляется вероятным, что существует некоторая минимальная величина энтропии разупорядочивания, ответственная за исчезновение только дальнего порядка в той или иной системе частиц. Действительно, если бы это было так, то относительное постоянство значений энтропии плавления для различных веществ не казалось бы удивительным.

К сожалению, эти соображения не могут быть подкреплены расчетом числа состояний для реальной неупорядоченной системы частиц. Однако имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные результаты проливают некоторый свет на эту важную проблему.

Как мы видели в разделе а) гл. 4, энтропия плавления аргона может быть представлена в виде (40)

$$\frac{\Delta S}{R} = a + b \frac{\Delta V}{V_s} + c \left(\frac{\Delta V}{V_s} \right)^2 + \dots$$

Аналогичное выражение можно написать и для натрия. Постоянная a в выражении (40) соответствует изменению энтропии при плавлении без изменения объема, что физически нереализуемо. Однако, варьируя параметры межчастичного взаимодействия и условия плавления (см. табл. I и гл. 3), изменение объема при плавлении можно сделать достаточно малым. Спрашивается, имеет ли какой-либо физический смысл константа a в выражении (40)?

Этот вопрос не является праздным, поскольку при гипотетическом плавлении вещества в условиях $V = \text{const}$ исчезновение дальнего порядка в системе, возможно, достигается наиболее экономным способом, т. е. при минимальном изменении числа состояний. Таким образом, не исключено, что энтропия плавления при $\Delta V/V_s = 0$ характеризует минимальный «беспорядок», совместимый с отсутствием дальнего порядка в континуальной системе. Однако не ясно, в какой мере значение константы a зависит от специфических свойств реальной системы частиц.

Обратим внимание на рис. 20, где демонстрируется взаимосвязь скачка энтропии плавления $\Delta S/R$ и относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ для аргона и натрия. Из рисунка следует, что вид функций $\Delta S/R = f(\Delta V/V_s)$ является одинаковым для этих двух веществ *). В этой связи необходимо подчеркнуть, что кристаллические структуры аргона и натрия различны. Для асимптотического значения энтропии плавления получим удивительный результат $\sim 0,7R$ **), или

$$\frac{\Delta S}{R} \rightarrow \ln 2 \quad \text{при} \quad \frac{\Delta V}{V_s} \rightarrow 0. \quad (56)$$

Напомним, что подобный результат для энтропии разупорядочивания характерен для систем частиц, состояние которых определяется переменной, могущей принимать только два значения, например для системы спинов со значением спина $1/2$. Однако в данном случае представление о двух состояниях частицы в плотной системе явно неприемлемо. Ниже мы попробуем показать, что результат (56) для энтропии разупорядочивания может быть получен при некоторых специальных предположениях в рамках ячеечной модели.

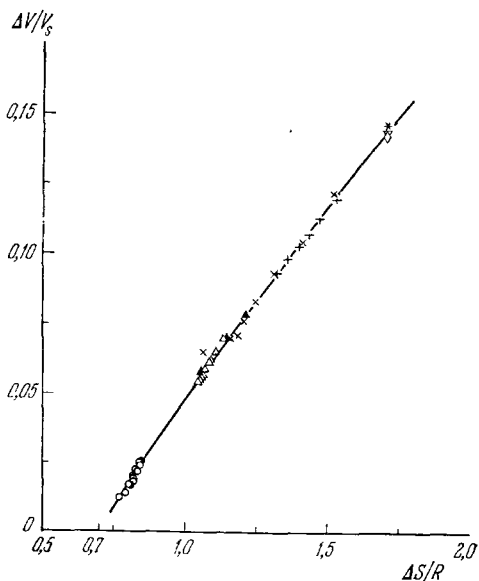


Рис. 20. Взаимосвязь относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ и скачка энтропии $\Delta S/R$ при плавлении аргона и натрия ⁶⁶.

*) Отметим, что универсальное соотношение между $\Delta V/V_s$ и $\Delta S/R$ представляет своего рода «скейлинг» для плавления.

**) Результаты «машинных» экспериментов не противоречат вышеприведенному заключению (см. табл. I). Однако объективности ради следует указать, что экспериментальные результаты для многовалентных металлов не следуют зависимости, приведенной на рис. 20. Но в этих случаях возможен существенный вклад электронной составляющей в энтропию плавления. Для нас важно подчеркнуть лишь то, что пока еще не отмечено случаев, когда энтропия плавления составляет величину меньше, чем $0,7R$. Интересующийся читатель может убедиться в этом, воспользовавшись любым справочником физико-химических констант.

Рассмотрим систему N неразличимых частиц в объеме V , разделенном на N нумерованных ячеек. Тривиальное состояние системы с однократным заполнением ячеек (рис. 21, а) естественно отождествлять с упорядоченным или кристаллическим состоянием. Очевидно, что разупорядочивание системы в рамках данной модели возможно только при многократном заполнении ячеек. Поскольку мы пытаемся моделировать систему с высокой плотностью, будем учитывать только двукратные заполнения (рис. 21, б).

Статистическая сумма нашей системы имеет вид

$$Z = \lambda^{-3N} \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M! \{(N-M)/2!\}^2} \left(\frac{V}{N}\right)^M \left(\frac{V}{2N}\right)^{N-M}, \quad (57)$$

где M — число одиночных частиц, а комбинаторный множитель под знаком суммы есть число способов распределения M частиц и $(N-M)/2$ пар частиц по N положениям.

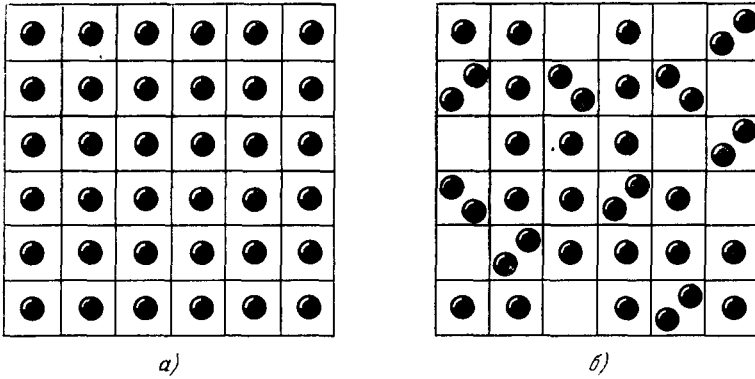


Рис. 21.

Легко видеть, что изменение энтропии при переходе от упорядоченного состояния с $M = N$ к неупорядоченному есть

$$\frac{\Delta S}{k} = \ln \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M! \{(N-M)/2!\}^2 2^{N-M}}, \quad (58)$$

или, заменяя сумму в (58) ее максимальным членом с $M = N/2$, получим для больших N

$$\frac{\Delta S}{R} = \ln 2. \quad (59)$$

Ясно, что настоящее рассуждение не есть решение задачи, а скорее ее постановка. Тем не менее оно может служить полезной иллюстрацией к таким плохо определенным понятиям, как дальний порядок и переход порядок — беспорядок в континуальной системе координат.

б) Уравнение кривой плавления. В 1927 г. Симон предложил в качестве уравнения кривой плавления эмпирическое уравнение вида ⁶⁷

$$\frac{P-P_0}{a} + 1 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^c, \quad (60)$$

где P_0 , T_0 — давление и температура тройной точки, a , c — константы. При высоких давлениях величиной P_0 можно пренебречь, и уравнение

(60) приобретает более простую форму

$$P = AT^c + B \quad (61)$$

с тремя константами A , B и c . Уравнение (61) с хорошей точностью описывает экспериментальные кривые плавления и широко используется для интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных^{1, 68}. Многочисленные попытки обоснования уравнения (61) носили главным образом полуэмпирический характер и не привели к положительным результатам (литературу по этому вопросу см. в обзорах^{1, 68}).

Покажем, что уравнение Симона не может быть строго обосновано для реальных веществ даже в пределе очень высоких давлений.

Как мы видели в гл. 2 (уравнение (6) и табл. I), уравнение кривой плавления для системы частиц, взаимодействующих по закону $\Phi(r) \sim 1/r^n$, есть

$$P = \alpha T^{1+(3/n)}, \quad (62)$$

где α — константа. Учтем притяжение в рамках теории возмущений (см. раздел а) гл. 4).

Поправка первого приближения к давлению плавления будет равна отношению разности значений энергии возмущения в жидкой и твердой фазах и скачка объема при плавлении в невозмущенной системе $\Delta \langle U' \rangle / \Delta V$ (см. рис. 12). Для уравнения кривой плавления с учетом поправки первого приближения получим

$$P = \alpha T^{1+(3/n)} - \frac{\Delta \langle U' \rangle}{\Delta V}, \quad (63)$$

или, используя для энергии возмущения приближение Ван-дер-Ваальса, с помощью соотношений (5) будем иметь

$$P = \alpha T^{1+(3/n)} - \beta T^{6/n}. \quad (64)$$

Таким образом, мы убедились, что уравнения (52) и (53) должны рассматриваться только в качестве интерполяционных формул. Практически это означает, что константы уравнения Симона на самом деле являются псевдоконстантами, и их численные значения должны зависеть от области исследуемых температур. В качестве примера в табл. VI приведены численные значения констант уравнения Симона, приближающего

Таблица VI

Параметры уравнения Симона $P = AT^c + B$ для кривой плавления аргона (P — в $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, T — в $^\circ\text{K}$)

T	A	B	c	Литература
83,8—117,6	1,87462	—2158,883	1,591781	45
97,8—272,9	2,72620	—2338,475	1,52299	69
197,8—322,8	3,15742	—2390,0	1,49694	38 *)
*) При расчете в данные 38 включены координаты тройной точки.				

кривую плавления аргона, рассчитанных методом наименьших квадратов для различных областей температур. Как видно из табл. VI, результаты расчета соответствуют нашим ожиданиям. С другой стороны, коэффициенты уравнения (64), рассчитанные для тех же самых участков кривой

плавления аргона в предположении $n = 12$, оказываются достаточно устойчивыми (табл. VII).

Таблица VII

Параметры уравнения $P = \alpha T^{1,25} + \beta T^{0,5}$ для кривой плавления аргона (P — в $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, T — в $^\circ\text{K}$)

T	α	β	Литература (эксперимент)
83,8—117,6	17,749	—491,288	45
97,8—272,9	17,879	—498,514	69
197,8—322,8	17,997	—504,096	38 *)

*) При расчете в данные 38 включены параметры тройной точки.

В заключение отметим, что применение уравнения Симона для описания кривых плавления металлов, ионных кристаллов и других веществ не имеет даже малейших теоретических оснований. В качестве примера укажем, что при низких давлениях уравнение кривой плавления щелочного металла в соответствии с результатами раздела б) гл. 4 имеет вид

$$P \approx -AT^{4/3} + BT^2 + CT, \quad (65)$$

где первый член обусловлен ионной энергией E_i , второй — средней энергией электрон-ионного взаимодействия $E_e^{(1)}$ и третий — энергией парного взаимодействия E_e^2 .

в) К р и т е р и й п л а в л е н и я Л и н д е м а н а и н е к о г о р ы е т е р м о д и н а м и ч е с к и е с в о й с т в а с о с у щ е с т в у ю щ и х ф а з. Критерий плавления Линдемана утверждает, что отношение средней амплитуды колебаний атомов к межатомному расстоянию в твердом теле при температуре плавления есть величина постоянная^{1, 70}, т. е.

$$\gamma = \frac{V \langle (\Delta R)^2 \rangle}{R} = \text{const.} \quad (66)$$

В дебаевском приближении соотношение (66) обычно записывают в виде *)

$$\frac{mV^{2/3}\Theta^2}{T_m} = C^2, \quad (67)$$

где m — атомный вес, V — молекулярный объем, Θ — дебаевская температура, T_m — температура плавления, C — константа.

*) Общее выражение для среднеквадратичной амплитуды колебаний есть⁷¹

$$\langle \Delta R^2 \rangle = \frac{1}{Nm} \int \frac{\varepsilon(\omega, T)}{\omega^2} g(\omega) d\omega,$$

где $\varepsilon(\omega, T)$ — колебательная энергия моды с частотой ω , $g(\omega)$ — функция распределения частот. В дебаевском приближении при $T > \Theta$ критерий плавления Линдемана имеет вид

$$\gamma = \sqrt{\frac{9T_m \hbar^2}{m\Theta^2 k R^2}} = \text{const.}$$

Для спектра частот произвольного вида при высоких температурах

$$\gamma = \sqrt{\frac{3kT \langle \omega^{-2} \rangle}{mR^2}}.$$

Несмотря на чисто эмпирическое происхождение, соотношение Линдемана широко используется в геофизических и астрофизических приложениях, при исследовании вигнеровской кристаллизации электронов, «холодного» плавления сильно сжатого вещества и т. д. Естественно, что возникает вопрос о теоретическом обосновании правила Линдемана и границах его применимости.

Можно показать, что соотношение Линдемана является строгим следствием автомодельности неидеальной части статистической суммы для системы частиц, взаимодействующих по закону $\Phi(r) \sim 1/r^n$. Действительно, в этом случае (см. гл. 2) статистическая сумма имеет вид (3)

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \int_{s_1} \dots \int_{s_N} \exp \left(- \frac{\rho^{n/3} \varepsilon \sum_{i < j} s_{ij}^{-n}}{kT} \right) ds_1 \dots ds_N,$$

где $s_i = r_i (N/V)^{1/3}$ — безразмерные координаты, а так как на кривой плавления $\rho^{n/3} \varepsilon / kT = \text{const}$, то функция распределения вероятности безразмерных координат является неизменной как для жидкой, так и для твердой фаз вдоль линии плавления. Это заключение сразу же приводит к выводу о постоянстве неидеальных частей энтропии $S - S_i$ и средних значений безразмерных координат частиц в жидком и кристаллическом состояниях вдоль кривой плавления. Нетрудно видеть, что именно в последнем состоит сущность правила Линдемана. Заметим, что аналогом правила Линдемана для жидкой фазы является утверждение о неизменности приведенной бинарной функции распределения частиц $g(s_i, s_j)$.

Для иллюстрации приведенных рассуждений получим соотношение Линдемана из условия постоянства отношения потенциальной и тепловой энергий вдоль кривой плавления для системы частиц, взаимодействующих по обратному степенному закону. Итак, имеем

$$\frac{U(r_1, \dots, r_N)}{kT} = \text{const.} \quad (68)$$

В случае кристаллической фазы (68) можно переписать в виде

$$\frac{Ar^{-n}}{kT} = \text{const.} \quad (69)$$

Температуру в (69) можно выразить через амплитуду колебаний атомов из выражения

$$\langle \Delta R^2 \rangle = \frac{3kT \langle \omega^{-2} \rangle}{m}. \quad (70)$$

Предполагая эйнштейновский спектр, для частоты ω имеем

$$\omega_E^2 = \frac{1}{m} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \sim \frac{1}{m} n(n+1) R^{-(n+2)}. \quad (71)$$

Из (69), (70) и (71) получим

$$\frac{V \langle (\Delta R)^2 \rangle}{R} = \text{const.}$$

Переходя к рассмотрению экспериментальных данных, следует подчеркнуть, что даже в случае упрощенной модели реального вещества, когда наряду со структурно-чувствительным членом в потенциальной энергии присутствуют члены, зависящие только от объема, соотношения, следующие из автомодельности статистической суммы, вообще говоря, теряют силу. Но поскольку однородное поле, наложенное на систему, не меняет координатной функции распределения, изменения неидеальной энтропии и средних безразмерных координат частиц на кривой плавления может быть только результатом изменения объема фаз в точке сосуществования

(см. рис. 12). Последний эффект является небольшим, и мы можем ожидать, что неидеальная энтропия сосуществующих фаз и постоянная Линдемана будут практически постоянными вдоль кривой плавления для

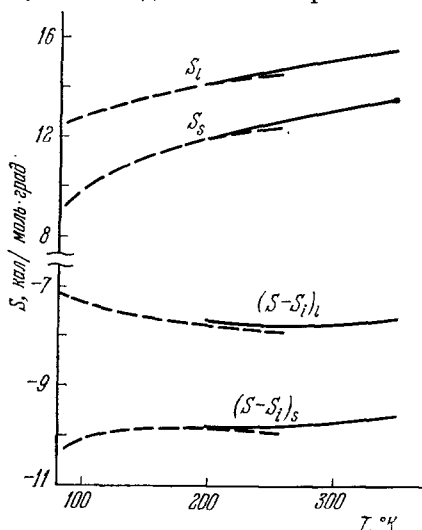


Рис. 22. Энтропия S и неидеальная энтропия $S - S_i$ твердой и жидкой фаз аргона вдоль кривой плавления как функции температуры ⁷³.

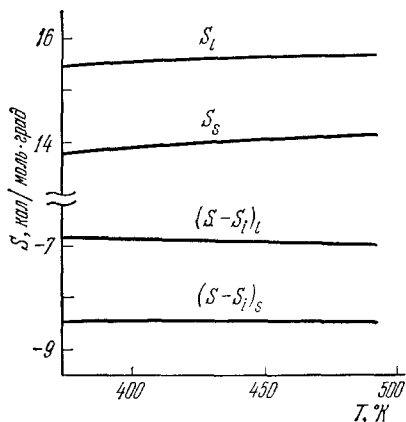


Рис. 23. Энтропия S и неидеальная энтропия $S - S_i$ твердой (s) и жидкой (l) фаз натрия вдоль кривой плавления как функции температуры.

таких веществ, как аргон и натрий. Рис. 22, 23 и табл. VIII, IX наглядно подтверждают справедливость высказанных предположений.

Таблица VIII

Объем, энтропия и постоянная Линдемана вдоль кривой плавления аргона

T_m	V_l	V_s	S_l	S_s	$(S-S_i)_l$	$(S-S_i)_s$	Θ^s	c	γ	Литература
83,806	28,24	24,63	12,53	9,14	-3,632	-5,205	70,0	140,6	0,084	73
90	27,66	24,46	12,67	9,50	-3,648	-5,125	70,6	136,5	0,086	
100	27,00	24,24	12,83	9,91	-3,702	-5,064	72,9	133,3	0,087	
120	25,89	23,66	13,24	10,53	-3,763	-5,003	78,7	130,4	0,090	
140	25,00	23,08	13,47	11,01	-3,809	-4,949	84,7	128,8	0,092	
180	23,60	22,04	13,99	11,70	-3,869	-4,950	96,8	127,9	0,092	
220	22,54	21,20	14,38	12,20	-3,924	-4,962	108,7	128,2	0,092	
260	21,69	20,50	14,66	12,55	-3,996	-4,999	120,9	129,7	0,091	
198,15	22,931	21,437	14,224	11,963	-3,863	-4,934	101,5	126,5	0,093	72
223,15	22,339	20,977	14,473	12,274	-3,890	-4,934	108,5	126,6	0,093	
248,15	21,810	20,549	14,716	12,559	-3,903	-4,930	114,9	126,3	0,093	
273,15	21,331	20,150	14,950	12,858	-3,907	-4,903	120,1	125,0	0,094	
298,15	20,889	19,778	15,194	13,094	-3,895	-4,897	126,0	124,7	0,094	
323,15	20,479	19,428	15,446	13,369	-3,869	-4,862	130,3	123,2	0,095	
348,15	20,093	19,091	15,704	13,643	-3,832	-4,818	134,1	121,4	0,097	

T_m — температура плавления в $^{\circ}\text{K}$, V_l и V_s — объем жидкой и твердой фаз в $\text{см}^3/\text{моль}$, S_l и S_s — энтропия жидкой и твердой фаз в $\text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$, $(S-S_i)_l$ и $(S-S_i)_s$ — неидеальная энтропия жидкой и твердой фаз в единицах R ($S_i = (5R/2) + R \ln V + 3R \ln [(mkT/2\pi\hbar^2)/2]$), Θ^s — дебаевская температура в $^{\circ}\text{K}$ (определена из энтропии с помощью таблиц дебаевских функций), $\gamma = (\Delta R^2)^{1/2}/R$ (при расчете γ принято $\langle \omega^2 \rangle = 5\omega_D^2/3$ и $\langle \omega^{-2} \rangle \approx 1/\langle \omega^2 \rangle$).

Таблица IX

Объем, энтропия и постоянная Линдемана вдоль кривой плавления натрия *)

T_m	V_l	V_s	S_l	S_s	$(S-S_l)_l$	$(S-S_l)_s$	Θ^*	c	γ
373,15	24,691	24,083	15,460	13,786	-3,436	-4,254	140,4	100,6	0,120
383,15	24,227	23,661	15,485	13,818	-3,444	-4,260	143,4	100,8	0,120
393,15	23,773	23,247	15,508	13,850	-3,452	-4,264	146,4	101,0	0,119
403,15	23,329	22,840	15,530	13,882	-3,460	-4,268	149,2	101,1	0,119
413,15	22,893	22,440	15,551	13,916	-3,467	-4,270	152,0	101,2	0,119
423,15	22,466	22,045	15,570	13,948	-3,474	-4,272	154,9	101,3	0,119
433,15	22,045	21,655	15,588	13,981	-3,482	-4,273	157,7	101,2	0,119
443,15	21,631	21,270	15,604	14,013	-3,489	-4,273	160,4	101,2	0,119
453,15	21,222	20,888	15,619	14,045	-3,496	-4,272	163,1	101,2	0,119
463,15	20,819	20,510	15,630	14,074	-3,504	-4,272	166,0	101,2	0,119
473,15	20,421	20,136	15,637	14,099	-3,512	-4,273	168,9	101,3	0,119
483,15	20,028	19,764	15,647	14,126	-3,519	-4,272	171,7	101,3	0,119
493,15	19,639	19,395	15,663	14,159	-3,523	-4,268	174,2	101,1	0,119

*) Обозначения см. в табл. VIII.

Таким образом, мы убедились, что соотношение Линдемана является следствием автомодельности классической статистической суммы системы частиц с потенциалом взаимодействия вида $\Phi(r) \sim 1/r^n$ и не может рассматриваться как универсальный критерий плавления. Естественно, что границы применимости соотношения Линдемана, равно как и всех других соотношений подобия, следующих из (3), определяются в первую очередь границами применимости классической статистики *). В этой связи попытки определения координат «холодного» плавления, являющегося существенно квантовым явлением, на основе правила Линдемана не представляются обоснованными ⁷⁴ (о «холодном плавлении» см. ^{2, 74}).

6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ И ВЫВОДЫ

Итак, плавление или кристаллизация есть универсальное физическое явление, свойственное практически всем веществам. Очевидно, что ответственность за это явление, проявляющееся как фазовый переход первого рода, должна быть возложена на столь же универсальное свойство межчастичного взаимодействия.

Рассматривая плавление как наиболее общий пример переходов типа порядок — беспорядок, естественно считать, что искомое универсальное свойство взаимодействия проявляется в структурной чувствительности потенциальной энергии. Последнее, вообще говоря, является свойством любой реалистической системы частиц. В этой связи не удивительно, что способность к кристаллизации обнаруживается или может быть обнаружена в системах: молекул, атомов, атомных ядер, нейтронов и т. д., находящихся на самых различных уровнях иерархии материальных частиц.

Таким образом, весьма общий характер проблемы плавления очевиден.

*) Легко видеть, что в квантовом случае появляется еще один безразмерный параметр, определяющий свойства системы и включающий постоянную Планка, $\hbar^2 \rho^{2/3} / mkT$, и, таким образом, соотношения подобия, следующие из классической статистической суммы для системы частиц, взаимодействующих по степенному закону (см. гл. 2), не имеют места для квантовой системы частиц.

Однако, как известно, теории плавления не существует, причем одна из основных причин, препятствующих ее созданию, состоит в невозможности адекватного описания конфигурационного пространства системы с высокой плотностью в рамках решеточных моделей с крупной сеткой. Тем не менее можно сформулировать в некотором смысле аксиоматический подход к проблеме плавления, позволяющий связать воедино выводы, следующие из статистической механики, и результаты «машинных» и реальных экспериментов. Логическая схема этого подхода кратко излагается ниже.

Как известно, в ряде простейших систем (благородные газы, щелочные металлы) структурно-чувствительная, или «характерная», энергия может быть представлена в виде степенной функции от координат частиц. Рассматривая свойства модельных систем с гамильтонианом, потенциальная часть которого содержит только «характерную» энергию (модель «мягких» сфер и модель классической однокомпонентной плазмы) и постулируя существование в этих системах фазового перехода первого рода, нетрудно, используя соотношения подобия, получить ряд строгих соотношений, характеризующих термодинамику плавления. Важным следствием последних являются выводы о невозможности критической точки на кривой плавления, неограниченного возрастания температуры плавления при сжатии и т. д. Но уверенность в справедливости полученных результатов может быть достигнута только при доказательстве существования фазового перехода в исследуемых модельных системах. Прямое сравнение с экспериментом здесь неэффективно, поскольку численные коэффициенты в соотношениях, следующих из теоремы подобия, неизвестны. Однако, привлекая к рассмотрению результаты «машинных» экспериментов, мы одновременно получаем необходимые доказательства существования фазовых переходов в модельных системах и справедливости отождествления «характерной» энергии, ответственной за плавление, с энергией отталкивания в случае благородных газов и ионной энергией в случае щелочных металлов.

Анализ экспериментальных данных, характеризующих плавление аргона и натрия в полном соответствии с трактовкой плавления как перехода порядок — беспорядок, демонстрирует независимость качественных тенденций поведения термодинамических функций вдоль кривой плавления от природы «характерной» энергии. Конкретная природа «характерной» энергии определяет температуру, теплоту плавления и величину изменения объема, но значение энтропии плавления, как и следовало ожидать, является весьма устойчивой характеристикой плавления. Более того, совокупность имеющихся данных заставляет считать, что существует предельная величина, определяющая минимальное значение энтропии плавления и равная $\sim R \ln 2$. Очевидно, что эта величина тесно связана с исчезновением дальнего порядка при плавлении и характеризуется минимальный «беспорядок», совместимый с потерей дальнего порядка в континуальной системе. Представляется, что объяснение этого факта может пролить новый свет на природу жидкого состояния.

Несколько слов о максимумах на кривых плавления. Из материалов, приведенных в настоящем обзоре, следует невозможность универсального максимума на кривой плавления при заданных и неизменных параметрах, определяющих вид «характерной» энергии (здесь не рассматриваются квантовые эффекты, влияние которых может быть существенно только при астрофизических давлениях). С этой точки зрения максимумы на кривых плавления простых веществ следует рассматривать как «временное», преходящее явление, возникающее в связи с изменением функции межчастичного взаимодействия.

Следует подчеркнуть, что при рассмотрении аномалий на кривых плавления общий подход, по-видимому, невозможен, и каждый случай должен рассматриваться конкретно. Это замечание в еще большей степени относится к веществам с ковалентным взаимодействием, не рассматриваемым в настоящей работе.

В заключение автор благодарит Л. В. Келдыша, А. П. Леванюка и С. А. Пикина за обсуждение ряда вопросов, изложенных в настоящей статье. Автор благодарен также Я. Б. Зельдовичу, Д. А. Киржницу и И. Н. Макаренко, которые прочли всю статью и сделали много ценных замечаний. Кроме того, автор хотел бы отметить, что дискуссия с В. А. Абовским способствовала выяснению вопроса о влиянии притяжения на вид кривой плавления.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Стишов, УФН 96, 467 (1968).
2. Д. А. Киржниц, УФН 104, 489 (1971).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.
4. М. Фишер, Природа критического состояния, М., «Мир», 1968.
5. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, М., «Мир», 1973.
6. Г. Уленбек, УФН 103, 275 (1971).
7. Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган, А. Холас, ФТТ 12, 1001 (1970).
8. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A170, 464 (1939).
9. C. Domb, J. Chem. Phys. 25, 783 (1956).
10. H. Mori, H. Okamoto, S. Isa, Progr. Theor. Phys. 47, 1087 (1972).
11. L. K. Runnels, сборник «Phase Transitions and Critical Phenomena», Ed. C. Domb and M. S. Green, L.-N. Y., Academic Press, 1972, p. 305.
12. T. Berlin, E. Montroll, J. Chem. Phys. 20, 75 (1952).
13. N. A. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, ibid. 21, 1087 (1953).
14. W. W. Wood, сборник «Physics of Simple Liquids», Ed. H.N.V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke, Amsterdam, North-Holland, 1968, p. 115.
15. B. J. Alder, T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. 33, 1439 (1960).
16. B. J. Alder, W. G. Hoover, цит. в ¹⁴ сборник, p. 79.
17. W. W. Wood, J. D. Jacobson, J. Chem. Phys. 27, 1207 (1957).
18. B. J. Alder, T. E. Wainwright, ibid., p. 1208.
19. B. J. Alder, T. E. Wainwright, Phys. Rev. 127, 359 (1962).
20. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 627 (1937).
21. В. Л. Березинский, ЖЭТФ 59, 907 (1970).
22. J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless, J. Phys. C6, 1181 (1973).
23. W. R. Hoover, F. H. Ree, J. Chem. Phys. 47, 4873 (1967).
24. W. G. Hoover, S. G. Gray, K. W. Johnson, ibid. 55, 1128 (1971).
25. W. G. Hoover, F. H. Ree, ibid. 49, 3609 (1968).
26. W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson, D. Henderson, J. A. Barker, B. C. Brown, ibid. 52, 4931 (1970).
27. J. P. Hansen, Phys. Rev. A2, 221 (1970).
28. J. P. Hansen, L. Verlet, ibid. 184, 151 (1969).
29. S. G. Bruch, H. L. Sahlin, E. Teller, J. Chem. Phys. 45, 2102 (1966).
30. E. L. Pollock, J. P. Hansen, Statistical Mechanics of Dense Ionised Matter, pt. 2, LPTHE-73/12, March 1973.
31. G. L. Pollack, Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964).
32. R. McDonald, L. V. Moodcock, J. Phys. C3, 722 (1970).
33. J. A. Barker, R. A. Fisher, R. O. Watts, Mol. Phys. 21, 657 (1971).
34. W. Van Vitzenburg, J. C. Stryland, Canad. J. Phys. 46, 811 (1968).
35. R. K. Crawford, W. B. Daniels, Phys. Rev. Lett. 21, 367 (1968).
36. V. M. Cheng, W. B. Daniels, R. K. Crawford, Phys. Lett. A43, 109 (1973).
37. С. М. Стишов, И. Н. Макаренко, В. А. Иванов, В. И. Федосимов, Письма ЖЭТФ 11, 22 (1970).

38. С. М. Стишов, В. И. Федосимов, *Ibid.* 14, 326 (1971).
 39. А. И. Шальников, *ЖЭТФ* 41, 1056 (1961).
 40. С. М. Стишов, И. Н. Макаренко, В. И. Федосимов, *ПТЭ*, № 2, 223 (1974).
 41. K. Clusius, K. Weigand, *Zs. phys. Chem.* B46, 1 (1940).
 42. J. D. Weeks, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* 54, 5237 (1971).
 43. Т. Хилл, *Статистическая механика*, М., ИЛ, 1960.
 44. F. Din, *Thermodynamic Functions of Gases*, v. 2, L., Butterworth Sci. Publ., 1962.
 45. A. Michels, C. Prins, *Physica* 28, 101 (1962).
 46. D. Flubacher, A. J. Leadbetter, J. A. Morrison, *Proc. Phys. Soc.* 78, 375 (1961); O. G. Peterson, D. N. Batchelder, R. O. Simmons, *Phys. Rev.* 150, 703 (1966).
 47. H. C. Longuet-Higgins, B. Widom, *Mol. Phys.* 8, 549 (1964).
 48. В. Харрисон, *Псевдопотенциалы в теории металлов*, М., «Мир», 1968.
 49. Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган, *ЖЭТФ* 52, 557 (1967).
 50. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* 3, 126 (1914).
 51. В. А. Иванов, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, *Письма ЖЭТФ* 12, 12 (1970).
 52. V. A. Ivanov, I. N. Makarenko, A. M. Nikolaenko, S. M. Stishov, *Phys. Lett.* A47, 75 (1974).
 53. D. Stroud, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.* B5, 371 (1972).
 54. W. Klement, Jr., A. Jayaraman, сборник «Progress in Solid State Chemistry», v. 3, Oxford—New York, Pergamon Press, 1967, p. 289.
 55. N. Kawai, G. Inokuchi, *Japan J. Appl. Phys.* 7, 989 (1968).
 56. M. Wadati, S. Fujita, *Phys. Lett.* A33, 85 (1970).
 57. G. C. Kennedy, A. Jayaraman, R. C. Newton, *Phys. Rev.* 126, 1363 (1962).
 58. С. М. Стишов, И. Н. Макаренко, *ЖЭТФ* 54, 708 (1968).
 59. A. Jayaraman, R. C. Newton, J. M. McDonough, *Phys. Rev.* 159, 527 (1967).
 60. R. Sternheimer, *ibid.* 78, 235 (1950).
 61. H. T. Hall, L. Merrill, J. D. Barrett, *Science* 146, 1297 (1964).
 62. И. Н. Макаренко, В. А. Иванов, С. М. Стишов, *Письма ЖЭТФ* 18, 320 (1973).
 63. И. Н. Макаренко, В. А. Иванов, С. М. Стишов, *ПТЭ*, № 3, 202 (1974).
 64. J. O. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 5, 896 (1937).
 65. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, М., ИЛ, 1961.
 66. С. М. Стишов, И. Н. Макаренко, В. А. Иванов, А. М. Николаенко, *Phys. Lett.* A45, 18 (1973).
 67. F. E. Simon, G. Glatzel, *Zs. anorg. und allgem. Chem.* 178, 309 (1929).
 68. S. E. Babb, *Rev. Mod. Phys.* 35, 400 (1963).
 69. W. H. Hardy, R. K. Crawford, W. B. Daniels, *J. Chem. Phys.* 54, 1005 (1971).
 70. F. A. Lindemann, *Phys. Zs.* 11, 609 (1910).
 71. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, М.—Л., Физматгиз, 1963.
 72. С. М. Стишов, В. И. Федосимов, И. Н. Макаренко, *Уравнение состояния и кристаллизация аргона*. Препринт ИК АН СССР, Москва, 1972.
 73. R. K. Crawford, сборник «Rare Gas Solids», Ed. M. E. Klein and J. A. Venables, N. Y., Academic Press (в печати).
 74. J. P. Hansen, B. Jancovici, D. Schiff, *Phys. Rev. Lett.* 29, 991 (1972).
-