

536.75

**ЭНТРОПИЯ, БЕСПОРЯДОК, ПЛАВЛЕНИЕ**

***С. М. Стишов***

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение . . . . .	93
1. Энтропия плавления простых систем . . . . .	94
2. Жидкость, стекло и «остаточная» энтропия . . . . .	95
3. «Коллективная» энтропия и энтропия плавления . . . . .	100
4. Плавление гелия . . . . .	106
5. Плавление двумерных и квазидвумерных систем . . . . .	108
6. «Экзотические» кривые плавления . . . . .	115
Список литературы . . . . .	120

**ВВЕДЕНИЕ**

Понятие «энтропии» ассоциативно связано в нашем сознании с беспорядком. Однако мы не часто задумываемся над содержанием самого понятия «беспорядок» и в затруднительных случаях интуитивно обращаемся к образам пространственного или геометрического беспорядка. На самом же деле, энтропия, являясь по определению средним логарифмом статистической функции распределения, может служить лишь мерой неопределенности наших знаний о микроскопическом состоянии системы многих частиц. Термин «беспорядок», часто ассоциирующийся с понятием энтропии, следует понимать только в том смысле, что микроскопическое состояние системы многих частиц задается набором случайных величин, исчисляемых на основе вероятностных законов. Полная энтропия системы, характеризируя статистический «беспорядок», не всегда прямым образом связана с пространственной или какой-либо иной упорядоченностью вещества. По этой причине общий термодинамический анализ не может заменить аналитических методов, основанных, например, на концепции параметра порядка. Однако, в силу фундаментальности энтропии и возможности ее экспериментального изучения, исследование вопроса о связи энтропии с конкретными явлениями разупорядочивания представляется весьма важным. Особого внимания здесь заслуживает проблема пространственного или геометрического беспорядка в связи с бурным развитием исследований в области аморфных и стеклообразных материалов, жидких кристаллов и материалов пониженной размерности.

Удобной отправной точкой для обсуждения всей проблемы в целом является вопрос об энтропии плавления, которому, главным образом и посвящена настоящая статья. Одновременно мы остановимся и на других вопросах, имеющих отношение к рассматриваемой проблеме.

Следует добавить, что в последние годы появилось несколько монографий<sup>1-5</sup> различного уровня, в той или иной степени рассматривающих вопросы, близкие к тематике настоящей статьи. Заинтересованный читатель найдет там много дополнительных сведений.

## 1. ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ПРОСТЫХ СИСТЕМ

Известно, что энтропия плавления простых веществ (т. е. веществ, состоящих из частиц со сферически-симметричным взаимодействием) испытывает относительно малые вариации и составляет величину порядка газовой постоянной  $R$  или 1,95 кал/моль (правило Ричарда)<sup>6, 7</sup>. Попытка объяснения этого правила была предпринята Хиршфельдером, Стивенсоном и Эйрингом в 1937 г. в рамках представлений о «коллективной» энтропии<sup>8</sup> (см. раздел III), но подверглась критике в работе Раиса<sup>9</sup> (см. также<sup>48</sup>). Главным аргументом Раиса явились результаты ранних термодинамических исследований плавления простых веществ при высоких давлениях, как будто бы указывающих, что энтропия плавления существенно меняется при сжатии.

Интерес к проблеме плавления возник вновь в 60-х годах в связи с развитием техники «численных» экспериментов на базе быстродействующих ЭВМ.

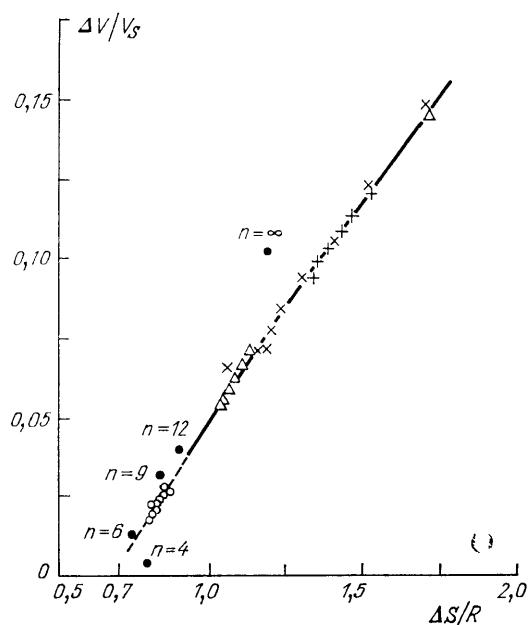


Рис. 1. Взаимосвязь относительного скачка объема  $\Delta V/V_s$  и энтропии плавления  $\Delta S/R$  для Ag и Na<sup>11, 13</sup>.

Темными кружками обозначены результаты «численных» экспериментов в системах с взаимодействием вида  $\Phi(r) \sim r^{-n}$ <sup>12</sup>.

и новыми экспериментальными исследованиями при высоких давлениях<sup>10, 11</sup>. Реальные и «численные» эксперименты подтвердили удивительное постоянство энтропии плавления простых систем<sup>11, 12</sup>.

В 1973 г. группа авторов из Института кристаллографии АН СССР<sup>13</sup>, исследуя взаимоотношение энтропии плавления  $\Delta S$  и относительного объемного скачка при плавлении  $\Delta V/V_s$  для аргона и натрия установила, что: 1) зависимость  $\Delta S$  ( $\Delta V/V_s$ ) имеет универсальный вид и 2) предельное значение энтропии плавления при  $\Delta V/V_s \rightarrow 0$  равно  $\approx 0,7 R$  или  $\approx R \ln 2$  (рис. 1). В дальнейшем это наблюдение было подтверждено на других примерах и обсуждалось в работах<sup>14-24</sup>. В работах<sup>16, 21, 24</sup> была предпринята попытка распространить «правило  $\ln 2$ » на плавление щелочно-галоидных кристаллов и плавление галоидной подрешетки при суперионных фазовых переходах в галогенидах щелочноземельных металлов.

Весьма интересная ситуация обнаружена при изучении плавления водородной (дейтериевой) подрешетки в гидридах (дейтеридах) переходных металлов. В системах V — D и Ta — D при стремлении отношения металл — дейтерий к единице энтропия разупорядочивания (плавления) стремится к величине порядка  $0,7R$ <sup>25, 26</sup>. Любопытно, что энтропия «плавления» электрон-

ной подсистемы в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  также оказывается весьма близкой к  $0,7R$  или  $R \ln 2$  ( $0,65R$ <sup>27</sup>)\*).

Приведенные примеры говорят, что, по-видимому, проблема энтропии плавления не является локальной, а тесно связана с множеством других явлений конфигурационного беспорядка.

Таким образом, пятьдесят лет развития, истекшие со времени гипотезы Хиршфельдера и др.<sup>8</sup> привели лишь к замене проблемы « $\ln e$ » на проблему « $\ln 2$ ». Однако необходимо подчеркнуть, что степень близости экспериментально определяемого асимптотического значения энтропии плавления к величине  $\ln 2$  остается неясной. Другими словами, приближенная оценка  $\sim 0,7R$  может означать с одинаковым успехом и  $\ln 2 = 0,69$  и, например,  $2/3 \approx 0,66$  (см. по этому поводу<sup>18</sup>). Принципиальное значение этого вопроса очевидно. Действительно, если мы все-таки имеем дело с правилом  $\ln 2$ , а не просто с числом  $\approx 0,7$ , то жидкость есть не что иное, как двухуровневая система, и решение проблемы  $\ln 2$  сводится к поискам удовлетворительной картины двух различных состояний частицы в простой жидкости.

## 2. ЖИДКОСТЬ, СТЕКЛО И «ОСТАТОЧНАЯ» ЭНТРОПИЯ

Логично попытаться выяснить, является ли наличие избыточной, по сравнению с кристаллом, энтропии непременным свойством любого пространственно неупорядоченного состояния вещества.

Одним из наиболее известных примеров неупорядоченных веществ, отличных от жидкости, является стекло. Образование стеклообразной фазы

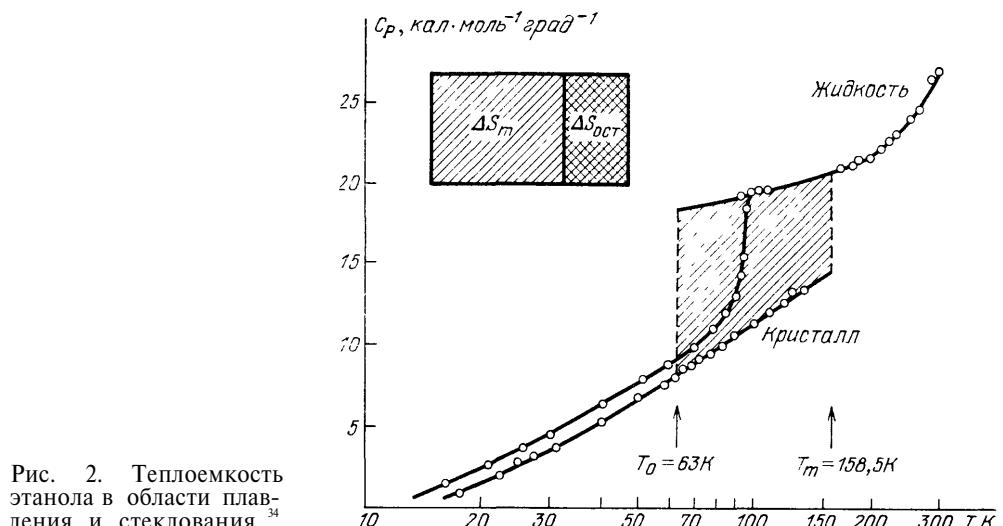


Рис. 2. Теплоемкость этанола в области плавления и стеклования<sup>34</sup>

легко происходит в ряде неорганических и органических соединений и металлических сплавов. Простые вещества не образуют стекла в реальных условиях, однако в «численных» экспериментах, где достижимы чрезвычайно большие скорости переохлаждения, возможно образование стекла и в простейших модельных системах<sup>19, 29-34</sup>.

Часто утверждается, что стекло обладает вполне конечной так называемой «остаточной» энтропией при температуре абсолютного нуля. Что же такое остаточная энтропия? Рассмотрим в качестве примера поведение теплоемкости этанола в области температуры кристаллизации и стеклообразования<sup>34</sup> (рис. 2). На рис. 3 приведены также соответствующие данные для

\*) Подчеркнем, что при обычной трактовке «электронного» перехода в магнетите<sup>28</sup> предполагается, что при плавлении электронной подсистемы  $N$  электронов статистически распределяются по  $2N$  решеточным положениям. Укажем, что в этом случае энтропия перехода была бы равна  $2R \ln 2 \approx 1,4$ .

модельной системы частиц с взаимодействием вида  $\Phi(r) \sim r^{-12}$  по данным «машинных» экспериментов<sup>32</sup>.

Как видно из рис. 2 и 3, теплоемкость жидкости всегда больше теплоемкости кристалла в области переохлаждения, причем разница теплоемкостей возрастает с понижением температуры. Это обстоятельство, как впервые было замечено Кауцманом<sup>33</sup>, накладывает сильное ограничение на область существования жидкой фазы снизу. Действительно более высокая теплоемкость жидкости означает большую скорость убывания энтропии жидкости при охлаждении. Экстраполируя теплоемкость переохлажденной жидкости в область низких температур и вычисляя ее энтропию, мы должны прийти к заключению о существовании некоторой температуры  $T_k$ , где теплоемкость

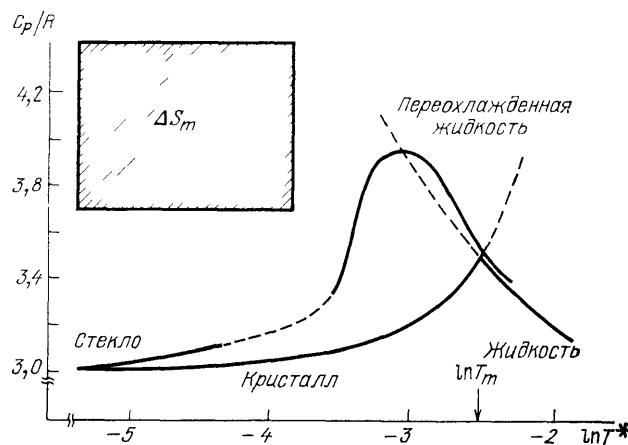


Рис. 3. Теплоемкость модельной системы мягких сфер  $\Phi(r) \sim r^{-12}$  в области плавления и стеклования<sup>32</sup>

системы должна резко упасть. В противном случае, что бы ни произошло с системой при дальнейшем понижении температуры (кристаллизация или стеклование), энтропия системы при  $T = 0$  будет меньше, чем энтропия кристалла, полученного путем равновесной кристаллизации (парадокс Кауцмана). На самом деле температура стеклования всегда выше, чем температура Кауцмана  $T_k$  (см. рис. 2), и в итоге суммарное изменение энтропии на всем пути охлаждения жидкости и стекла от температуры плавления до  $T = 0$  оказывается меньше, чем энтропия жидкости в точке плавления. Чтобы сохранить баланс, мы вынуждены считать, что энтропия стекла при  $T = 0$  имеет ненулевое значение. Эта величина получила название «остаточная» энтропия. По порядку величины «остаточная» энтропия стекла составляет заметную долю энтропии плавления, но ее конкретное значение зависит от предистории образца (табл. I).

Таблица I<sup>36</sup>

	Кремнезем	Этанол	Глицерин
$S(0)/R$	0,45	1,3	2,3
$S(0)/\Delta S_m$	0,9	0,3	0,3

$S(0)$  — значение «остаточной» энтропии;  $\Delta S_m$  — энтропия плавления

Для простых модельных систем в «численных» экспериментах получены следующие значения «остаточной» энтропии стеклообразной фазы: система твердых сфер —  $0,5R$ <sup>33</sup>;  $R$ <sup>30</sup>; система леннард-ジョンсовских частиц при по-

стоянном давлении  $\approx 0,7R$ <sup>31</sup>; та же система в изохорических условиях  $\approx 0^{19}*$ ); система мягких сфер ( $\Phi(r) \sim r^{-12}$ )  $\approx 0,3R$ <sup>32</sup>.

Таким образом, исключая «численный» эксперимент<sup>19</sup>, реальные и «численные» эксперименты обнаруживают, что стекла обладают заметной «остаточной» энтропией. Возникает впечатление, что действительно статическая (с точностью до нулевых колебаний) пространственно нерегулярная система частиц обладает ненулевой энтропией.

Запишем Больцмановское выражение для энтропии

$$S = k \ln W, \quad (1)$$

где  $W$  — число микросостояний, соответствующее данному макроскопическому состоянию системы.

В нашем случае под  $W$  следует понимать число различимых конфигураций частиц, совместимых с заданной энергией. Однако при  $T = 0$  частицы, составляющие стекло, практически не двигаются, и их взаиморасположение в данном конкретном образце является столь же уникальным, как и расположение частиц в кристалле. Принципиальная возможность реализации множества других энергетически эквивалентных конфигураций здесь не играет никакой роли вследствие их недостижимости.

Итак, казалось бы, что нам не остается ничего другого как принять, что в случае стекла  $W = 1$  при  $T = 0$  и, следовательно,  $S = 0$ , что, по-видимому, противоречит заключению о ненулевой энтропии неупорядоченной системы частиц.

Попытаемся еще раз проанализировать этот вопрос, переписав выражение для энтропии в другом, но эквивалентном виде

$$S = k \ln \Delta\Gamma, \quad (2)$$

где  $\Delta\Gamma = \Delta p \cdot \Delta q / (2\pi\hbar)^2$  — статистический вес,  $\Delta p \cdot \Delta q$  — фазовый объем, занимаемый системой.

Это выражение не дает нам ничего нового по сравнению с выражением (1), при наблюдении за эволюцией стеклообразной фазы во времени. Если выбранная конфигурация частиц отделена от энергетически эквивалентных конфигураций непроницаемыми барьерами, то фазовая траектория системы будет заключена в фазовом объеме, практически равном фазовому объему соответствующей кристаллической фазы.

Однако, если приготовить ансамбль соответствующих систем, т. е., в нашем случае достаточно большое число макроскопически эквивалентных образцов стекла, то их изображение в фазовом пространстве будет представлено облаком точек, заполняющим существенно больший объем, чем объем, полученный при изучении временной эволюции одного образца.

Этот, казалось бы, парадоксальный результат связан с весьма простым обстоятельством. Дело в том, что жидкость, являющаяся исходным материалом для изготовления стекла, представляет собой существенно вырожденную систему, т. е. одной и той же энергии в данном случае соответствует множество различных пространственных конфигураций. Но поскольку у нас нет никакого способа каждый раз при изготовлении систем ансамбля контролировать конкретную конфигурацию, то каждая замороженная система (стекло) наследует только ту, до некоторой степени случайную конфигурацию частиц, соответствующую некоторой мгновенной конфигурации материнской жидкости.

Таким образом, в данном случае усреднение по времени и усреднение по ансамблю приводит к различным результатам, что указывает на неэргодичность или, если угодно, на неравновесность системы. Разница между неэргодичностью и неравновесностью несущественна в настоящем обсуждении.

\*) Этот результат представляется несколько странным и очевидно требует проверки.

ний, поскольку время релаксации стеклообразного состояния в любом случае является очень большим в лабораторной шкале времени.

Возникшая нестандартная ситуация имеет прямое отношение к проблеме «остаточной» энтропии и требует, вообще говоря, нестандартного подхода к интерпретации термодинамического эксперимента.

Обычный путь анализа экспериментальных данных (рис. 4) сводится к формальному интегрированию теплоемкости метастабильной жидкости и стекла в пределах от температуры плавления вплоть до абсолютного нуля,

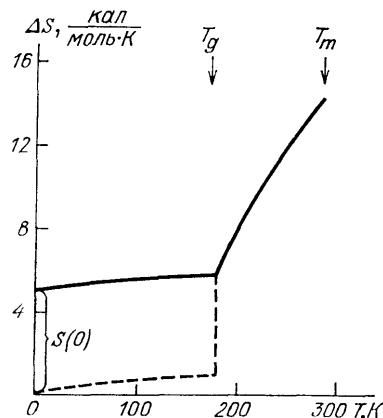


Рис. 4. Разница энтропии переохлажденного и кристаллического глицерина<sup>37</sup>.

$T_m$  — температура плавления,  $T_g$  — температура стеклования,  $S(0)$  — «остаточная» энтропия. Штриховая линия — поведение разницы энтропии в предположении, что энтропия переохлажденного глицерина скачком падает в точке стеклования

что дает дефицит энтропии по сравнению с общим ее изменением при нагревании и плавлении кристаллической фазы. Введение «остаточной» энтропии покрывает этот дефицит и создает иллюзию о ненулевой энтропии любой пространственно неупорядоченной системы частиц.

Рассмотрим ситуацию, возникающую при стеклообразовании более подробно.

При охлаждении метастабильной или переохлажденной жидкости система оказывается захваченной в некотором ограниченном объеме конфигурационного пространства, соответствующего практически только одной случайно выделенной конфигурации частиц. На этом, вообще говоря, можно было бы и закончить обсуждение, считая, что система стала неэргодичной и постановка задачи об энтропии ансамбля по его единичной реализации не имеет смысла. Однако возможно рассматривать ограниченный ансамбль, включающий только заданную в смысле среднего значения координат конфигурацию частиц.

В этом случае мы должны считать, что «конфигурационная» энтропия системы падает до нуля в точке (области) стеклования. Этот пункт связан с чисто психологическими трудностями, поскольку мы всегда ожидаем, что падение энтропии сопровождается выделением соответствующего количества тепла. В рассматриваемом случае этого не происходит, так как система, находясь в конфигурационной «ловушке», не может релаксировать к конфигурации с меньшей энергией, по крайней мере за время стандартного термодинамического эксперимента. Единственным наблюдаемым результатом описываемого процесса должно явиться достаточно резкое падение теплоемкости, благодаря «вымерзанию» конфигурационных степеней свободы. Следуя этой логической схеме, разрыв в энтропии, возникающий при интегрировании экспериментальной теплоемкости, необходимо отнести к температуре стеклования (см. рис. 4), что освобождает нас от необходимости приписывать конечное значение энтропии пространственно неупорядоченной системе при  $T = 0$ .

В итоге следует заключить, что «численные» значения «остаточной» энтропии не являются характеристикой статистического беспорядка, но

могут служить мерой числа конфигураций в материнской жидкости в момент, предшествующий стеклованию (см. также обсуждение в <sup>36, 38</sup>).

Таким образом, большая, по сравнению с кристаллом, энтропия жидкости обусловлена вовсе не отсутствием в ней трансляционной симметрии, а обусловлена конкретной физической ситуацией, позволяющей реализовать большое число микросостояний \*). В дальнейшем мы увидим, что возможны случаи, когда жидкость имеет энтропию меньшую, чем энтропия кристалла, находящегося при той же самой температуре и плотности.

Выше мы неявно предполагали, что атомная конфигурация в стекле является стационарной и не изменяется со временем. В этом случае единственный тип движений, доступный частицам стекла, представляет собой малые колебания относительно положений равновесия. Естественно, что при этом низкотемпературная теплоемкость стекла должна описываться дебаевским законом  $C \sim T^3$ . Однако, как оказалось, для описания экспериментальных данных потребовалось введение дополнительного линейного по температуре члена <sup>39</sup>. Теория низкотемпературной теплоемкости стекла, построенная в <sup>40, 41</sup> на основе модели туннельных состояний, указывает, что часть из барьеров, разделяющих энергетически близкие конфигурации, являются проницаемыми.

Стандартный двухуровневый вариант модели туннельных состояний, по-видимому, не является исчерпывающим, но, в общем, правильно предсказывает ряд наблюдаемых эффектов, в том числе и приблизительно логарифмическую зависимость теплоемкости от времени наблюдения <sup>42</sup>. Наблюдаемые низкотемпературные явления являются общими для широкого класса так называемых «неэргодических» систем, включающих диэлектрические и металлические стекла <sup>42, 43</sup>, «замороженные» ориентационно неупорядоченные системы <sup>42</sup>, спиновые стекла <sup>44</sup> и пр.

Следует думать, что при высоких температурах возможны и надбарьерные переходы, связывающие различные конфигурационные состояния в неупорядоченных системах. Ранние измерения теплоемкости стеклообразного глицерина при температурах на несколько градусов ниже температуры стеклования показали, что если время измерения достигает десятков часов, то теплоемкость приобретает значения, соответствующие продолжению жидкостной кривой <sup>45</sup>. Однако при дальнейшем понижении температуры времена релаксации оказываются столь большими, что подобные измерения становятся практически невозможными.

Очевидно, что измеряя время историческими отрезками, например, тысячелетиями, мы бы смогли продлить область устойчивости жидкого состояния до более низких температур. Результат дальнейшего увеличения масштаба времени существенно зависит от характера энергетических барьеров, разделяющих различные конфигурационные состояния. Если хотя бы некоторые из этих барьеров являются бесконечными, то и соответствующие времена релаксации бесконечны, что приводит к принципиальной неэргодичности системы в целом.

В случае «конфигурационных» стекол и «конфигурационно» аморфных систем следует ввести также время релаксации к кристаллическому состоянию, которое, по-видимому, является конечным. Поэтому, если бы мы изменили время геологическими масштабами, то проблема некоторых аморфных и стеклообразных веществ просто бы не существовала. Вместо этого возникла

\*) Можно представить себе ситуацию, в которой будет обеспечен выбор одной и той же заданной геометрически неупорядоченной конфигурации частиц, например, при адсорбции газов на специальной подложке при низких температурах или при захвате электронов случайно распределенной примесью в кристаллической матрице. В этом случае соответствующая система будет вполне эргодичной и ее теплоемкость и энтропия при низких температурах не будут отличаться от соответствующих свойств системы, построенной из тех же самых частиц, регулярно расположенных в пространстве.

бы проблема короткоживущих неравновесных состояний — предвестников метастабильной кристаллизации. В этом смысле совершенно иная ситуация существует в случае систем, где упорядоченное состояние не может быть реализовано принципиально; к таковым относятся, например, спиновые стекла. Естественно, что такая система явится «аморфной» при любых масштабах времени наблюдения.

### 3. «КОЛЛЕКТИВНАЯ» ЭНТРОПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

«Коллективная» энтропия определяется как разность энтропии двух систем, в одном из которых движение  $N$  частиц в объеме  $V$  ничем не ограничено, в то время как в другой — каждая частица заключена в ячейку с непроницаемыми стенками объемом  $V/N$ <sup>46</sup>.

Хотя концепция «коллективной» энтропии является несколько искусственной, тем не менее ее полезно использовать в контексте настоящей статьи. Действительно, как следует из определения, коллективная энтропия непосредственно связана с крупномасштабными флуктуациями плотности, фактически определяющими геометрический беспорядок в жидкости. В случае системы невзаимодействующих частиц «коллективная» энтропия может быть рассчитана непосредственно.

Действительно, статистическая сумма классической системы невзаимодействующих частиц в объеме  $V$  имеет вид

$$Z_1 = \frac{\lambda^{-3N} V^N}{N!}, \quad (3)$$

где  $\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ .

Соответственно для энтропии имеем

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T}(-kT \ln Z), \quad (4)$$

$$S_1 = R \ln \frac{V}{N} + R + \frac{3}{2} R \ln \frac{mkT\epsilon}{2\pi\hbar^2}, \quad (5)$$

где  $R = kN$  — газовая постоянная.

Статистическая сумма системы невзаимодействующих частиц, движение которых ограничено ячейками объемом  $V/N$ , запишется в виде

$$Z_2 = \lambda^{-3N} V^N N^{-N}. \quad (6)$$

Отсюда для энтропии с учетом (4) получим

$$S_2 = R \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} R \ln \frac{mkT\epsilon}{2\pi\hbar^2} \quad (7)$$

Из (5) и (7) следует, что разность энтропии двух систем равна

$$\Delta S = S_1 - S_2 = R \quad (8)$$

Величина  $R$  в (8) и представляет собой «коллективную» энтропию системы невзаимодействующих частиц.

Как видно из выражений (3) и (6), появление этой величины формально обусловлено разницей в значениях  $\ln N!$  и  $N \ln N$ . В этой связи может возникнуть впечатление, что появление коллективной энтропии  $R$  в системе невзаимодействующих частиц существенно связано с ненулевой вероятностью очень больших флуктуаций плотности, ограниченных только полным числом частиц в системе  $N$ . Нетрудно убедиться, что на самом деле это не так. Воспользуемся формулой Пуассона, описывающей флуктуации числа частиц в заданном объеме идеального газа<sup>47</sup>. Подсчитаем вероятности соответствующих флуктуаций для объема  $V/N$ . В этом случае формула Пуассона приобре-

тает вид  $W_n = (eN)^{-1}$ . В табл. II приведены вероятности флюктуаций числа частиц в объеме  $V/N$  и соответствующий им вклад в энтропию, рассчитанный как  $S_n/R = -W_n \ln W_n$ .

Как видно из таблицы, вероятность нахождения в одном малом объеме пространства даже трех невзаимодействующих частиц достаточно мала. Поэтому, как мы увидим ниже, «коллективная» энтропия практически в полном объеме возникает в системах, разделенных на ячейки, содержащих большое, но все же микроскопическое число частиц.

Запишем статистическую сумму системы невзаимодействующих частиц, разбитой на кластеры объемом  $nV/N$ , каждый из которых содержит  $n$  частиц:

$$Z_n = \lambda^{-3N} \left[ \frac{(nV/N)^n}{n!} \right]^{N/n}. \quad (9)$$

Изменение энтропии при переходе от ячеекой системы, описываемой статсуммой вида (6), к кластерной системе будет

$$\Delta S_n = k \ln \frac{n^N}{(n!)^{N/n}}. \quad (10)$$

На рис. 5  $\Delta S_n$  изображена как функция числа частиц в кластере.

Видно, что уже при  $n = 100$  коллективная энтропия кластерной системы весьма близка к  $R$ .

Обратим внимание, что «коллективная» энтропия идеального газа  $R$  численно отлична от энтропии, полученной нами на основе формулы Пуассона

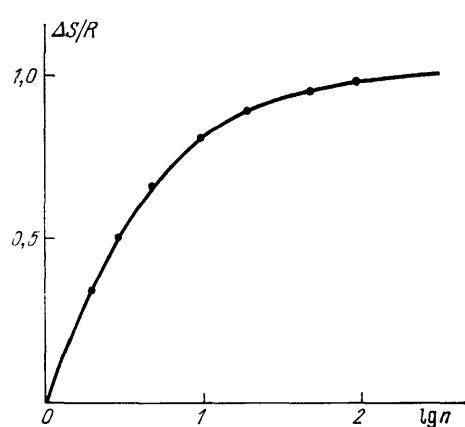


Рис. 5. Зависимость «коллективной» энтропии от числа частиц  $n$  в кластере

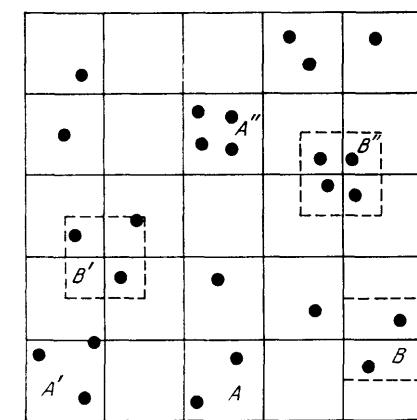


Рис. 6. Иллюстрация к физическому понятию «коллективной» энтропии.  $A$  и  $B$  — эквивалентные конфигурации. Конфигурации  $B$  не дают вклада в «коллективную» энтропию

(см. табл. II). Это связано с тем обстоятельством, что в «коллективную» энтропию дают вклад отнюдь не все флюктуации плотности, а только их часть (см. рис. 6).

Близость «коллективной» энтропии системы невзаимодействующих частиц и энтропии плавления простых веществ использовалась в свое время как свидетельство тождественности этих двух величин<sup>8</sup>. Однако в результате замечаний Райса<sup>9</sup> и работы Хувера и Ри<sup>48</sup> эта идея была в значительной

степени дискредитирована. Хувер и Ри<sup>48</sup> произвели вычисления «коллективной» энтропии для систем твердых частиц и показали, что в системах, близких к реальным, «коллективная» энтропия является функцией плотности и достигает максимального значения  $R$  только в идеально-газовом пределе (рис. 7). Согласно Хуверу и Ри вклад «коллективной» энтропии в энтропию плавления твердых сфер составляет менее 30 % ( $\Delta S_m = 1,16$ <sup>12</sup>, скачок  $S_{\text{кол}} \approx 0,3$  (см. рис. 7)). Заметим, однако, что «коллективная» энтропия систем с взаимодействием определена неоднозначно. В вычислениях Хувера

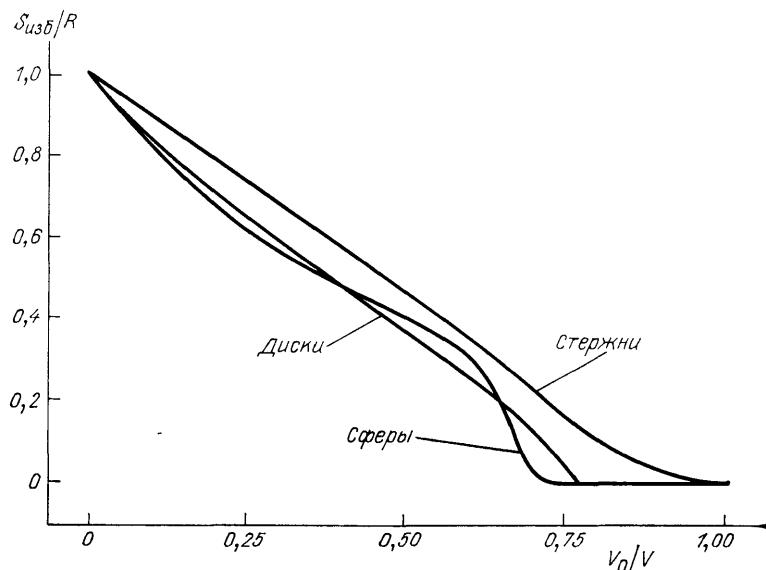


Рис. 7. «Коллективная» энтропия в системах твердых частиц<sup>48</sup>

и Ри<sup>48</sup> при расчете энтропии ячеекой системы непроницаемые стенки ячейки ограничивали только движение центра тяжести частиц, так что частицы могли проникать в соседние ячейки.

В условиях высокой плотности этого достаточно, чтобы реализовать значительную часть конфигураций, присущих неограниченным системам вообще. Однако, нетрудно показать, что если исключить даже незначительное проникновение частиц в соседние ячейки, то результат будет иным.

Действительно, рассмотрим одномерную систему твердых частиц. Статистическая сумма этой системы вычисляется точно и имеет вид<sup>49</sup>

$$Z^{1D} = \lambda^{-N} \frac{(L - Nl_0)^N}{N!}, \quad (11)$$

где  $L$  — длина системы,  $l_0$  — длина частицы. В отличие от соответствующего выражения для идеального газа (3) статсумма (11) содержит перенормированный или «свободный» объем (длину) системы. Удобно переписать выражение (11) в виде

$$Z^{1D} = \lambda^{-N} (l - l_0)^N e^N, \quad (12)$$

где  $l - l_0 = (L - Nl_0)/N$  — одночастичный «свободный» объем (здесь используется приближение  $N! \approx N^N e^{-N}$ ).

Из вида выражения (12) следует, что в данном случае «коллективная» энтропия одномерной системы твердых частиц равна  $kN = R$  при любой плотности (интересно сравнить это с результатом Хувера и Ри<sup>48</sup>; см. рис. 7).

Таким образом, расчеты Хувера и Ри<sup>48</sup>, по-видимому, не исчерпывают всей проблемы «коллективной» энтропии. Более того, если вернуться к пер-

воначальному определению «коллективной» энтропии, как энтропии, возникающей за счет коллективного владения пространством (communal sharing of the volume)<sup>8</sup>, то следует думать, что «коллективная» энтропия газово-жидкой системы реалистических частиц достаточно близка к  $R$  при любой плотности (см. также рис. 5).

Основываясь на вышеприведенных заключениях, мы можем записать для энтропии плавления простого вещества

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{v_f^l}{v_f^s} \right)^N e^N, \quad (13)$$

где  $v_f^l$  и  $v_f^s$  — одночастичный «свободный» объем жидкости и кристалла соответственно (о «свободном» объеме в системах взаимодействующих частиц см. в<sup>46, 50</sup>).

К сожалению, вычисление «свободного» объема  $v_f$  в случае двумерных и трехмерных систем не может быть произведено столь же просто, как в одномерном случае. Однако, можно думать, что в пределе  $\Delta V/V_s \rightarrow 0$  отношение  $v_f^l/v_f^s < 1$ . Этот вывод основывается на элементарных геометрических соображениях и заключается в том, что нерегулярная структура жидкости определяет столь же нерегулярную и, вообще говоря, неизометричную систему внутренних полостей, не всегда доступных для частиц, составляющих жидкость.

В связи с высказанным утверждением представляет интерес поведение энтропии системы твердых сфер в области плавления — кристаллизации (рис. 8)<sup>51</sup>, кстати, опровергающее наивные представления о связи энтропии

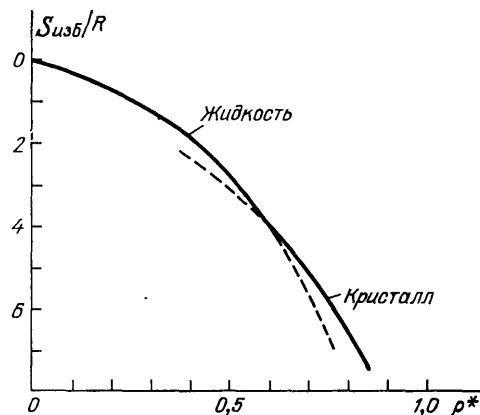


Рис. 8. Поведение избыточной энтропии  $S_{\text{изб}}$ , т.е. энтропия за вычетом идеальногазовой составляющей, при кристаллизации системы твердых сфер<sup>51</sup>

с геометрическим беспорядком. Как следует из вида свободной энергии системы твердых сфер  $F = (3/2) NkT - TS$ , фазовый переход в этой системе контролируется исключительно энтропийной частью свободной энергии. Из рис. 8 видно, что энтропия даже незначительно переохлажденной жидкости твердых сфер всегда меньше энтропии кристалла, находящегося при том же самом объеме и температуре. По-видимому, пересечение двух ветвей свободной энергии в данном случае обуславливается подавлением крупномасштабных флуктуаций плотности в жидкой фазе и, следовательно, исчезновением члена  $e^N$  в статистической сумме. В этом случае разница энтропий переохлаждения жидкости и кристалла определяется разницей логарифмов одночастичных «свободных» объемов.

Расчеты, проведенные в<sup>52</sup>, действительно показывают, что «свободный» объем в жидкой фазе системы твердых сфер при плотности, близкой к кри-

сталлизации, оказывается меньше, чем свободный объем в кристаллической фазе при той же самой плотности \*).

Таким образом, асимптотический результат для энтропии плавления простого вещества («правило»  $\ln 2$ ) (см. рис. 1) может быть интерпретирован как

$$\Delta S \approx k \ln (0,74)^N e^N \approx R \ln 2, \quad (14)$$

где  $0,74 \approx v_f^l/v_f^s$ .

Любопытно, что этот результат можно получить из крайне упрощенной модели, рассмотренной в<sup>11</sup>.

Будем считать, что статистическая сумма кристалла может быть представлена выражением вида (6), описывающим систему  $N$  частиц, каждая из которых заключена в ячейку объемом  $V/N$ , где

$V$  — полный объем системы:

$$Z = \lambda^{-3N} \left( \frac{V}{N} \right)^N.$$

В рамках настоящего анализа безразлично, будем ли мы считать частицы точечными или припишем им какой-либо размер. В последнем случае необходимо заменить объем ячейки  $V/N$  на свободный объем  $v_f$ , что не изменит наших выводов.

Далее мы должны записать и вычислить статсумму системы частиц, движение которых не ограничено искусственными ячейками. Ясно, что эта задача не может быть решена точно для системы взаимодействующих частиц. Вместо этого мы предлагаем следующий трюк. Оставляя разбиение пространства на ячейки объемом  $V/N$ , позволим частицам мигрировать из ячейки в ячейку. В этом случае необходимо учитывать вероятность многократного заполнения ячеек, однако, поскольку мы рассматриваем состояние предельного сжатия, будем учитывать вероятность только двукратного заполнения.

Учитывая малость флуктуаций вообще, можно думать, что ячечная система с возможностью двукратного заполнения ячеек может описать подавляющую часть конфигураций частиц, присущую континуальной системе. Очевидно, что ячейка будет считаться двукратно заполненной, когда центры тяжести двух частиц попадут в ее пределы (рис. 9). В итоге нам необходима подсчитать число способов распределения  $M$  одиночных частиц и  $(N - M)/2$  пар частиц по  $N$  положениям при изменении  $M$  от нуля до  $N$  и учесть движение одиночных частиц и пар частиц в пределах одной ячейки. Если считать, что «свободный» объем частицы, находящейся в ячейке с двукратным заполнением, в  $f$  раз меньше, чем «свободный» объем одиночной частицы, и вероятности всех распределений считать одинаковыми, для статистической суммы неупорядоченной системы получим

$$Z = \lambda^{-3N} \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M! \{(N-M)/2\}!^2} \left( \frac{V}{N} \right)^M \left( \frac{V}{fN} \right)^{N-M}. \quad (15)$$

Изменение энтропии при переходе от системы с одиночным заполнением ячеек к системе с возможностью двукратного заполнения с учетом (6) и (15) будет равно

$$\frac{\Delta S}{k} = \ln \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M! \{(N-M)/2\}!^2 f^{N-M}}. \quad (16)$$

\*) Интересно отметить, что фазовый переход типа плавления — кристаллизации в квантовой системе твердых сфер при  $T = 0$  определяется исключительно конкуренцией кинетических энергий соответствующих фаз, в свою очередь тесно связанных с локализацией частиц. Как следует из самого факта существования кристаллизации, в такой системе<sup>63</sup> частицы в переохлажденной жидкой фазе квантовых твердых сфер являются более локализованными, чем в кристалле той же самой плотности.

На рис. 10 демонстрируется зависимость энтропии перехода от параметра  $f$ . При  $f = 2$  максимальный член суммы в (16) соответствует условию  $M = N/2$ . Последнее означает, что половина частиц находится в «парном»

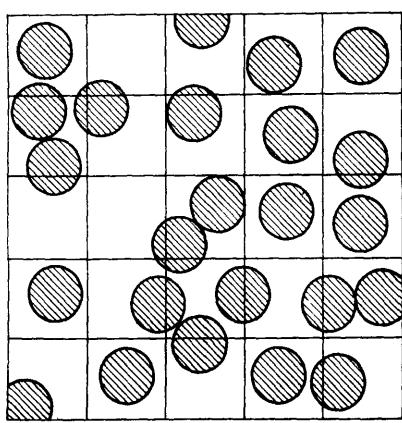


Рис. 9. Иллюстрация к ячеичной модели с возможностью двукратного заполнения ячеек

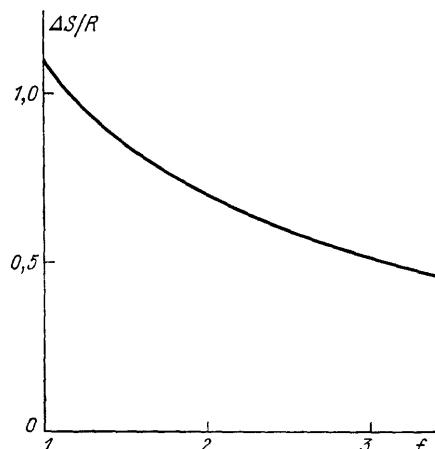


Рис. 10. Зависимость энтропии «плавления» ячеичной модели от параметра  $f$ , учитывающего изменение одночастичного свободного объема при двукратном заполнении ячейки

состоянии и, следовательно, средний одночастичный «свободный» объем в неупорядоченной фазе составляет величину порядка 75 % от «свободного» объема частицы в «кристалле». Конкретный расчет дает для  $f = 2$

$$\Delta S = k \ln (2^{3/2N} \cdot 2^{-1/2N}) = k \ln 2, \quad (17)$$

или

$$\Delta S \approx k \ln (0,707)^N \cdot 2,82N. \quad (18)$$

Нетрудно видеть, что соответствующие числа в (14) и (18) достаточно близки.

Таким образом, представляется, что специфика плавления реального вещества в значительной степени обусловлена характером высокочастотных

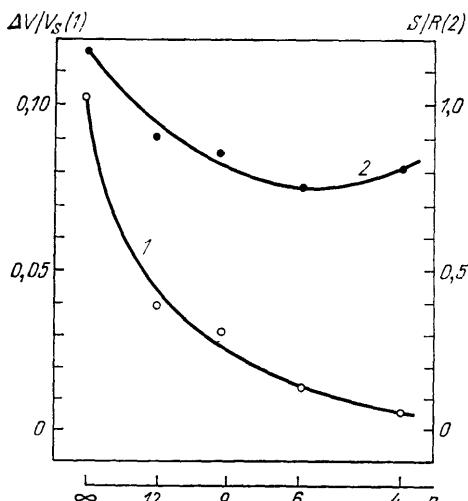


Рис. 11. Зависимость энтропии плавления и относительного скачка объема при плавлении модельных систем от показателя  $n$  ( $\Phi(r) \sim r^{-n}$ )

движений частиц, определяющих в конечном счете одночастичный «свободный» объем системы. В свою очередь «высокочастотное» поведение реальной системы прямо связано с межчастичным потенциалом взаимодействия.

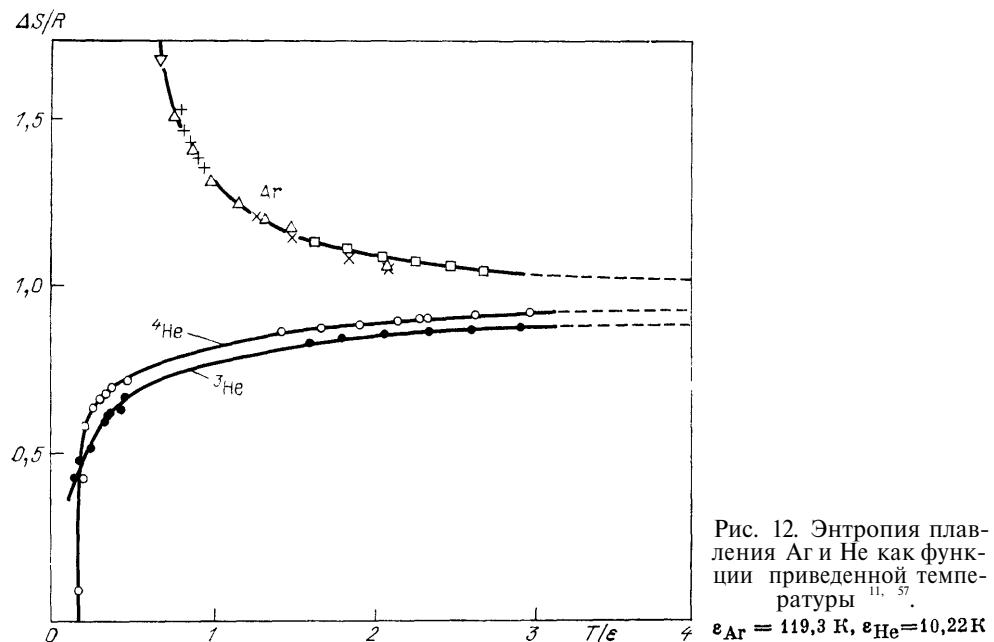
На основании данных, приведенных на рис. 11, да и просто из физических соображений, следует ожидать, что при смягчении сил межчастичного оттал-

кивания энтропия плавления простой системы может возрастать. Этот эффект трудно установить на основании реальных экспериментальных данных (в этой связи следует обратить внимание на энтропию плавления цезия при высоких давлениях, см. далее). Более того, даже в случае «численных» экспериментов, подобный эффект маскируется увеличением объема при плавлении. Однако, как следует из рис. 9, этот эффект, по-видимому, начинает проявляться где-то в области  $n \geq 6$ , где  $n$  — показатель степени в законе  $\Phi(r) \sim r^{-n}$ , описывающем межчастичное отталкивание.

Таким образом, не исключено, что оценка  $\Delta S/R \approx 0,7$ , вообще говоря, не соответствует даже гипотетической ситуации, а минимальное значение энтропии плавления простого вещества близко к значению  $\approx 0,8R$ .

#### 4. ПЛАВЛЕНИЕ ГЕЛИЯ

Как известно, гелий (точнее его изотопы  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ ) не кристаллизуются при атмосферном давлении вплоть до абсолютного нуля. Кристаллические фазы  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  могут быть получены только при повышенных давлениях ( $^4\text{He} \sim 25 \text{ кг/см}^2$ ;  $^3\text{He} \sim 34 \text{ кг/см}^2$  при  $T \rightarrow 0$ <sup>54</sup>). Подобное поведение гелия объясняется неустойчивостью кристаллического гелия при низких давлениях благодаря большой амплитуде нулевых колебаний атомов. По-видимому, более правильно говорить о стабилизации жидкой фазы гелия при низких



давлениях за счет ее более низкой кинетической (нулевой) энергии по сравнению с кристаллической фазой. Однако в настоящем разделе мы не будем интересоваться деталями квантового плавления (см. по этому, например, <sup>55, 56</sup>). Для нас представляет интерес эволюция энтропии плавления изотопов гелия при изменении температуры. На рис. 12 представлены экспериментальные данные<sup>57</sup>, характеризующие поведение энтропии плавления  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  вплоть до температур  $\sim 30 \text{ K}$ . Для сравнения на этом же рисунке приведены соответствующие результаты для аргона<sup>11</sup>. Из рис. 12 видно, что, как и следовало ожидать, энтропии плавления гелия и аргона, по-видимому, имеют общий «классический» высокотемпературный предел. Обратим внимание, что квантовые эффекты при плавлении гелия все еще важны даже при температурах  $\sim 30 \text{ K}$  (сравните кривые для  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  на рис. 12).

Действительно, нетрудно убедиться, пользуясь данными<sup>57, 58</sup>, что отношение тепловой длины волны де Броиля к среднему межатомному расстоянию  $\lambda_T/d$  для гелия вдоль кривой плавления есть величина порядка 1,3 при 30 К и 0,85 при 97 К ( $\lambda_T = (2\pi\hbar^2/mkT)^{1/2}$ ;  $d = (V/N)^{1/3}$ ).

Очевидно, что при низких температурах роль квантовых эффектов при плавлении должна возрастать в соответствии с возрастанием тепловой длины волны  $\lambda_T$ , что в конечном счете и определяет особенности поведения энтропии плавления.

Следует думать, что возрастание тепловой длины волны  $\lambda_T$  приводит к сокращению числа различных конфигураций и, следовательно, к сокращению числа состояний вообще. Естественно, что этот эффект в конечном счете

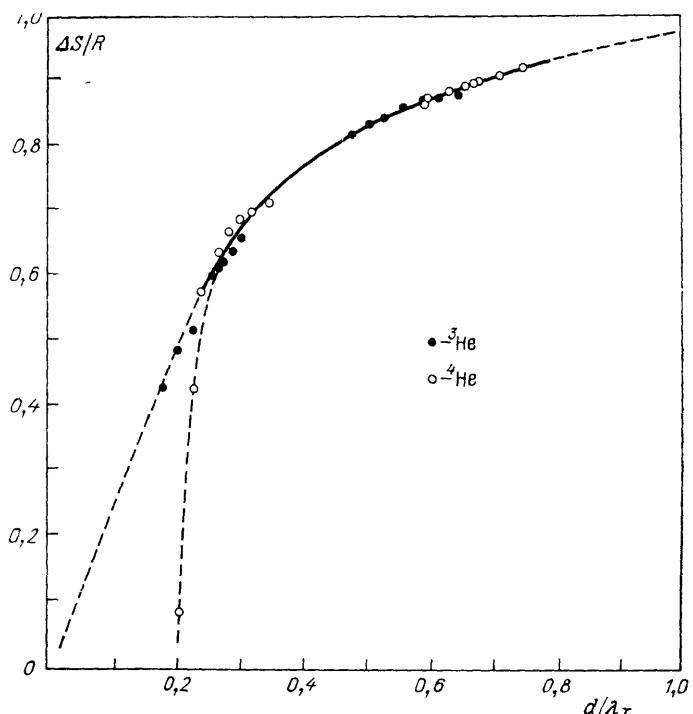


Рис. 13. Энтропия плавления  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  как функция отношения  $d/\lambda_T$ .

$a$  — среднее межчастичное расстояние,  $\lambda = \hbar/(2\pi mkT)^{1/2}$  — тепловая длина волны де Броиля. Вычислено по данным<sup>57</sup>

и определяет уменьшение скачка энтропии при плавлении гелия вплоть до температур квантовогорождения<sup>59</sup>). Можно сказать, что по мере понижения температуры энтропия становится все менее и менее чувствительной характеристикой агрегатного состояния вещества.

Рис. 13, демонстрирующий зависимость энтропии плавления  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  от отношения  $d/\lambda_T$ , вычисленного вдоль кривой плавления, может служить иллюстрацией сказанному. Как видно из рис. 13, использование отношения  $d/\lambda_T$  в качестве координаты приводит к исчезновению разницы между поведением энтропии плавления  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  во всем диапазоне температур вплоть до температуры  $\lambda$ -перехода в  $^4\text{He}$  (ср. рис. 12 и 13).

Любопытно, что, как следует из рис. 13, игнорирование  $\lambda$ -перехода в  $^4\text{He}$  все равно приводит к нулевому значению энтропии плавления гелия при  $T = 0$ , что указывает на отсутствие причинной связи между явлениями квантовогорождения и тепловой теоремой Нернста.

<sup>59</sup>) Очевидно, что при малой величине энтропии плавления появление в жидкой фазе даже небольшой доли «конденсата», т.е. частиц с нулевым импульсом, может вызвать инверсию знака энтропии плавления. Это, по-видимому, и происходит в  $^3\text{He}$  при температуре  $\sim 0,8$  К<sup>26</sup>. Подобный же эффект наблюдается в  $^3\text{He}$  при температуре  $\sim 0,4$  К<sup>26</sup>, однако, в этом случае инверсия знака энтропии плавления является результатом упорядочивания ядерных спинов в жидким  $^3\text{He}$  (эффект Померанчука<sup>59</sup>).

Обращаясь еще раз к рис. 12, отметим, что при температурах несколько превышающих температуру  $\lambda$ -перехода в  $^4\text{He}$  разница между энтропией плавления аргона и гелия составляет величину порядка газовой постоянной  $R$ . По всей вероятности, этот факт не является случайностью, а является следствием исчезновения «коллективной» энтропии в предельном квантовом случае, что, впрочем, неудивительно, поскольку концепция «коллективной» энтропии по своему духу является чисто классической.

Таким образом, возрастание энтропии плавления гелия при повышении температуры можно интерпретировать как результат постепенного возрастания «коллективной» энтропии от нуля до предельного значения.

### 5. ПЛАВЛЕНИЕ ДВУМЕРНЫХ И КВАЗИДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ

Как известно, позиционный порядок в кристалле описывается двухкомпонентным параметром порядка. В этом случае при пространственной размерности  $D = 2$  возникают столь сильные флуктуации параметра порядка, что его среднее значение равно нулю при любых температурах выше абсолютного нуля. Пространственная размерность  $D = 2$  в данном случае является нижней критической размерностью. Как оказалось, многие двумерные системы испытывают специфический фазовый переход, сопровождающийся установлением топологического дальнего порядка<sup>60</sup>.

Двумерная кристаллизация или плавление представляет в этом смысле характерный пример и может происходить посредством фазового перехода непрерывного типа<sup>61</sup> (точнее, двух фазовых переходов<sup>62</sup>). В отсутствие дальнего позиционного порядка известные аргументы Ландау о невозможности кристаллизации—плавления посредством непрерывного фазового перехода теряют свою силу<sup>63</sup>.

Со временем работ Р. Пайерлса<sup>64</sup> и Л. Д. Ландау<sup>63</sup> известно, что среднеквадратичные отклонения атомов от положения равновесия в двумерном кристалле неограниченно (логарифмически) растут с увеличением размера системы (логарифмический рост среднеквадратичных смещений атомов в действительности является весьма слабым и для наблюдения смещений порядка межатомного расстояния необходим кристалл астрономических размеров<sup>65</sup>). Это означает, что дальний позиционный порядок в двумерном кристалле отсутствует, и, следовательно, двумерный кристалл в строгом смысле этого слова не существует. Однако, как показал впервые Мермин, двумерный кристалл обладает дальним топологическим или ориентационным порядком<sup>66</sup> (ориентационный порядок определяется как порядок в системе связей, соединяющий ближайшие частицы между собой). В дальнейшем было выяснено, что это свойство обеспечивает двумерному кристаллу конечный модуль сдвига, что отличает его от двумерной жидкости. Существование фазового перехода в двумерной системе взаимодействующих частиц доказано в целом ряде работ (обзор соответствующих результатов см. в<sup>60, 67</sup>). Общий механизм фазовых переходов, связанный с топологическими дефектами, предложен Костерлицем и Таулессом<sup>61</sup>. Нельсон и Гальперин, используя идеи Костерлица и Таулесса, детализировали картину плавления двумерного вещества<sup>62</sup>. Согласно Нельсону и Гальперину двумерное плавление происходит в два этапа. Вначале двумерный кристалл, обладающий ориентационным дальним порядком, переходит в так называемую гексатическую фазу с алгебраическим затуханием ориентационного порядка, а затем в истинно жидкую фазу, где позиционный и ориентационный порядок затухают экспоненциально.

Естественно, что двухступенчатый непрерывный переход представляет собой принципиальную возможность развития событий и не исключает альтернативного пути, т. е. фазового перехода первого рода. К сожалению, истинно двумерные объекты недоступны для экспериментального изучения.

Электроны на поверхности жидкого гелия, адсорбированные мономолекулярные слои, мономолекулярные пленки жидких кристаллов все же являются двумерными объектами в трехмерном мире. Численные эксперименты, казалось бы, идеально подходят для решения «двумерных» проблем, однако ограниченное число частиц и слишком малые времена «эксперимента» не позволяют делать категорических выводов.

Результаты проведенных до сих пор «численных» экспериментов приводят к заключению, что двумерное плавление есть фазовый переход первого рода (см. <sup>68-73</sup> и табл. III), хотя имеются указания, что с увеличением размера

Таблица III. Изменения объема (площади) и энтропии при плавлении простых систем по данным численных экспериментов<sup>69</sup>

Модель	Параметр *) <i>n</i>	$\frac{\Delta V}{V_S}$ (3 D), %	$\frac{\Delta A}{A}$ (2 D), %	$\frac{\Delta S}{R}$ (3 D)	$\frac{\Delta S}{R}$ (2 D)
Твердые сферы (диски)	$\infty$	10,3	4,0	1,16	0,41
Мягкие сферы (диски)	12	3,8	2,1	0,89	0,25
Леннард – Джонс ( $T^*$ ) = $= 0,8$ )	12–6	13,1	4,76	1,75	0,49
Однокомпонентная плазма	1	0,05	0,5?	0,82	0,2?

\*) Параметр *n* — показатель в законе взаимодействия  $\Phi(r) \sim r^{-n}$ . Для леннард–джонсовской системы приведены значения двух показателей, характеризующих отталкивание и притяжение

системы и уменьшением жесткости потенциала взаимодействия «первородность» фазового перехода несколько уменьшается<sup>74–76</sup>.

Исследования фазового перехода в мономолекулярных пленках смектических жидких кристаллов также пока указывают на скачкообразный характер плавления в этих системах<sup>77</sup>.

Существуют веские доказательства непрерывности плавления в несоразмерных монослоях Хе на графитовой подложке, хотя вопрос о влиянии подложки на свойства фазового перехода не является абсолютно ясным<sup>78</sup>.

Вопрос о термодинамической природе двумерного плавления безусловно весьма интересен, но он не является принципиально важным для дальнейшего изложения. Скорее из соображений удобства будем считать, что двумерное плавление является фазовым переходом I рода.

Итак, нас интересует связь между размерностью пространства и энтропией плавления. «Эксперименты» свидетельствуют в пользу существования такой зависимости. Данные табл. III показывают, что энтропия плавления двумерных систем всегда меньше, чем энтропия плавления соответствующих трехмерных аналогов. Заслуживает внимание также рис. 14, где изображена теплоемкость 3D- и 2D-систем с взаимодействием вида  $\Phi(r) \sim r^{-12}$ <sup>69</sup> в области плавления. Как видно из рис. 14, обе кривые  $C_p(T)$  ведут себя подобным образом и могут быть переведены одна в другую с хорошей точностью с помощью масштабного преобразования с коэффициентом 3/2, что соответствует отношению числа степеней свободы 3D- и 2D-систем. Однако неясно, существует ли прямая связь между энтропией плавления и числом степеней свободы.

Попытаемся проанализировать этот вопрос в рамках концепции «коллективной энтропии».

Выше мы убедились, что «коллективная» энтропия системы невзаимодействующих частиц близка к энтропии плавления простых веществ и, следовательно, можно надеяться, что анализ в рамках этой простейшей модели может дать полезные результаты.

По-видимому, нет необходимости еще раз записывать статистическую сумму системы невзаимодействующих частиц (см. (3)). Вместо этого мы выпишем сразу выражения для энтропии 3D- и 2D-систем

$$S^{3D} = R \ln \frac{V}{N} + R + \frac{3}{2} R \ln \frac{mkTe}{2\pi\hbar^2}, \quad (19)$$

$$S^{2D} = R \ln \frac{A}{N} + R + R \ln \frac{mkTe}{2\pi\hbar^2}, \quad (20)$$

здесь  $A$  — площадь, занимаемая двумерной системой;  $R = kN$  — газовая постоянная.

Сравнение выражений (19) и (20) показывает, что размерность пространства явно определяет значение численного коэффициента в температурной части энтропии, возникающей в результате интегрирования импульсной

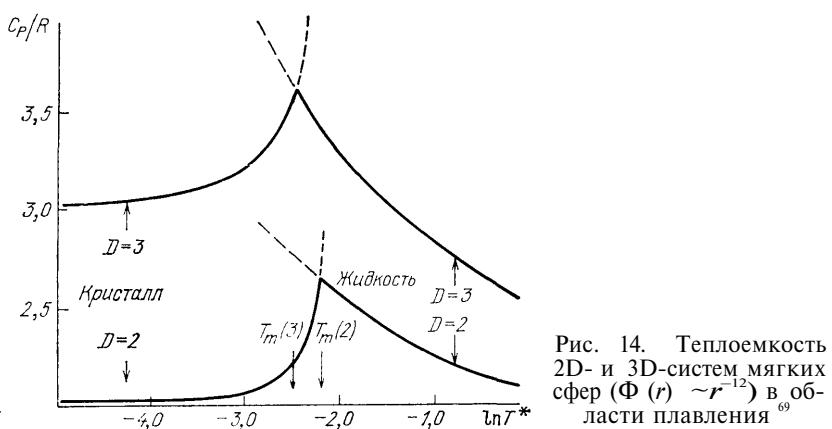


Рис. 14. Теплоемкость 2D- и 3D-систем мягких сфер ( $\Phi(r) \sim r^{-12}$ ) в области плавления<sup>69</sup>

части статистической суммы. Однако конфигурационные части энтропии в (19) и (20) невозможно сравнить непосредственно. Преобразуем координатную часть статистической суммы для двумерного идеального газа  $Z_k = A^N/N!$  к виду, допускающему непосредственное сравнение с выражением для трехмерного случая (3). Определим площадь  $A$  таким образом, чтобы среднее расстояние между  $N$  частицами было бы равно  $(V/N)^{1/3}$ . Иными словами, потребуем, чтобы линейная плотность частиц в 2D- и 3D-системах была бы одинакова. В этом случае

$$A = \left( \frac{l}{N^{1/3}} N^{1/2} \right)^2, \quad (21)$$

где  $l = V^{1/3}$ . Тогда \*)

$$Z_k^{2D} = \frac{(l^2 N^{1/3})^N}{N!}, \quad (22)$$

$$S^{2D} = \frac{2}{3} R \ln \frac{V}{N} + R. \quad (23)$$

Сравнение (19) и (23) показывает, что коэффициент при конфигурационном члене энтропии также определяется размерностью пространства, но величина «коллективной» энтропии, в данном случае  $R$ , остается неизменной! (см. раздел 3) \*\*).

\*) Любопытно, что если не позаботиться о сохранении линейной плотности, а определить площадь как  $A = V^{2/3}$ , то  $S^{2D} = (2/3) R \ln (V/N) + R [1 - (1/3) \ln N]$ .

\*\*) Этот результат можно получить гораздо более простым способом, подставляя в соответствующие выражения раздела 3 площадь  $A$  вместо объема  $V$ . Однако при этом теряется информация об изменении всех других вкладов в энтропию.

Поскольку мы настаиваем, что энтропия плавления есть величина порядка колективной энтропии, то этот результат находится в противоречии с данными табл. III.

Можно вообразить целый ряд причин, по которым энтропия плавления двумерной системы может иметь более низкое значение по сравнению с трехмерным аналогом. Напомним, что в разделе 3 мы пришли к заключению, что энтропию плавления простого вещества можно записать как (13)

$$\frac{\Delta S}{k} = \ln \left( \frac{v_f^l}{v_f^s} \right)^N e^N,$$

где  $v_f^l$  и  $v_f^s$  — одночастичный «свободный» объем жидкости и кристалла соответственно;  $e^N$  — флуктуационный член, определяющий «коллективную» энтропию жидкости.

Подчеркнем, что выражение (13) предусматривает, что «коллективная» энтропия кристалла тождественно равна нулю. Учитывая выражение (13), следует рассмотреть следующие причины, обусловливающие «аномально» низкую энтропию плавления двумерных систем:

- отношение  $v_f^l/v_f^s$  имеет меньшее значение для двумерных систем по сравнению с трехмерным случаем;
- «коллективная» энтропия двумерной жидкости меньше, чем  $k \ln e^N$  или  $R$ , в связи с геометрическими ограничениями на масштаб флуктуаций плотности;
- «коллективная» энтропия двумерной кристаллической фазы имеет ненулевое значение, благодаря ее «патологическим» свойствам.

Ниже при анализе плавления квазидвумерных систем мы увидим, что существует возможность определенного выбора между указанными вариантами.

Рассматривая плавление квазидвумерных систем, мы ограничимся одним-единственным, но вполне показательным примером фазового перехода: кристаллический смектический кристалл В — смектический кристалл А. Класс смектических жидкых кристаллов можно определить как систему, состоящую из параллельных периодически расположенных в пространстве слоев, состоящих из удлиненных жестких молекул, расположенных в общем случае под большим углом к плоскости слоя (рис. 15). Простейший из смектических жидких кристаллов — смектика А представляет собой пример одномерно упорядоченного вещества и может быть описана как система двумерных жидких слоев, регулярно расположенных в пространстве \*)<sup>79</sup>. Смектика В представляет собой более упорядоченный тип жидких кристаллов и известна в двух видах. Одна из них обладает кристаллической упаковкой молекул в слоях и заметной межслоевой корреляцией. Межслоевой модуль сдвига в кристаллической смектике В имеет конечное значение, хотя и чрезвычайно мал<sup>81, 82</sup>. По сути дела кристаллическая смектика В представляет собой истинный трехмерный кристалл. Другой вид смектики обладает только топологическим дальним порядком и представляет собой трехмерный аналог гексатической фазы Нельсона и Гальперина<sup>83</sup>.

Для нас наибольший интерес представляет фазовый переход кристаллическая смектика В — смектика А, фактически являющий собой пример двумерного плавления в трехмерной системе.

На рис. 16 изображена часть фазовой диаграммы вещества с мудренным названием *N* (4-*n*-бутилоксибензилиден) — (4-*n*-октиланилин) или сокращенно ББОА, испытывающего фазовый переход кр.  $S_B$  —  $S_A$ , по данным ра-

\*) Приведенное описание смектики А несколько упрощено. Следует отметить, что среднеквадратичные смещения частиц в направлении, перпендикулярном к поверхности слоя, логарифмически расходятся с увеличением расстояния<sup>47</sup>, а слоистую структуру следует описывать в терминах практически синусоидальной волны плотности<sup>80</sup>.

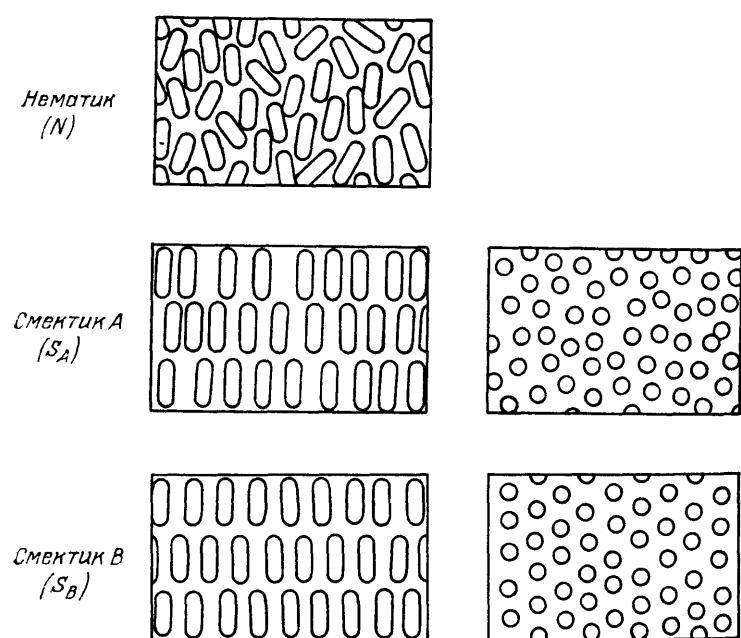
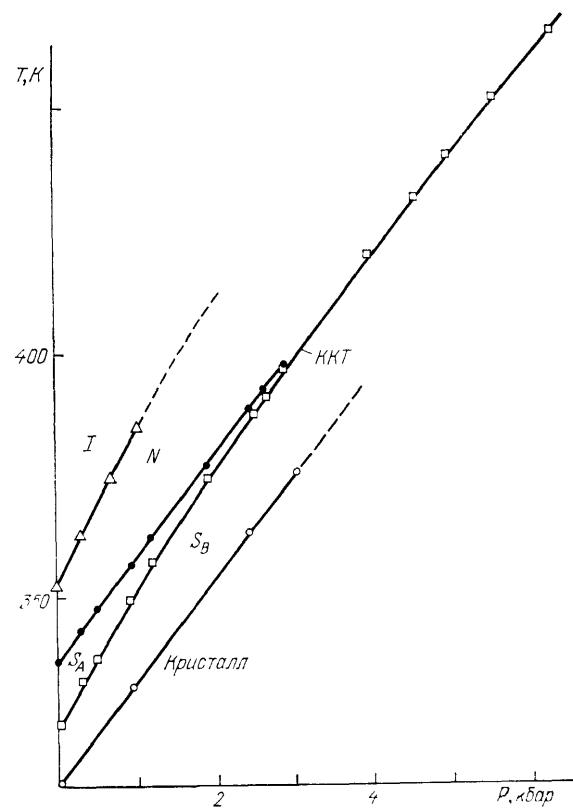


Рис. 15. Схематическое изображение жидко-кристаллических фаз

Рис. 16. Фазовая диаграмма ББОА<sup>84</sup>

боты<sup>84</sup> (здесь  $S$  — общепринятое обозначение смектических фаз, кр.  $S_B$  — кристаллическая смектика B).

Интересующий нас фазовый переход кр.  $S_B \rightarrow S_A$  является ярко выраженным фазовым переходом первого рода, в то время как переход  $S_A \rightarrow N$  представляет собой переход непрерывного типа. Вдоль линии равновесия  $S_B \rightarrow S_A$  при увеличении давления амплитуда одномерной волны плотности

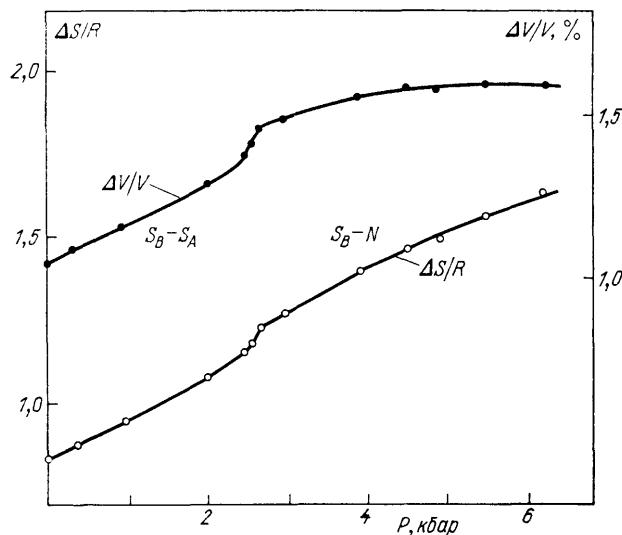


Рис. 17 Изменение объема и энтропии при плавлении кристаллической смектики B в ББОА<sup>84</sup>

непрерывно уменьшается и обращается в нуль в концевой критической точке ККТ, выше которой  $S_B$  плавится непосредственно в нематическую фазу.

Отличительной особенностью термодинамики фазового перехода  $S_B \rightarrow S_A$  в данном случае является возрастание энтропии перехода при увеличении давления (рис. 17).

Покажем, что подобное поведение энтропии плавления можно объяснить с помощью элементарных расчетов в приближении невзаимодействующих частиц. Запишем еще раз координатную часть статистической суммы  $N$

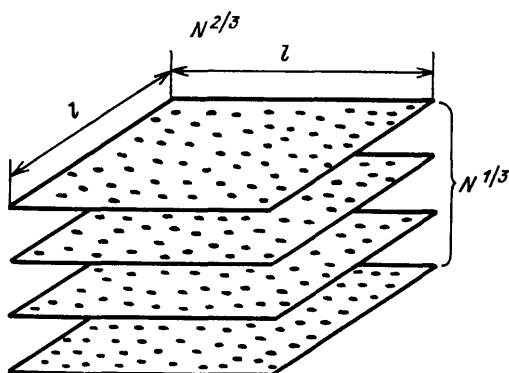


Рис. 18. Иллюстрация к расчету энтропии слоистой системы невзаимодействующих частиц

идеальных частиц в объеме  $V$ ,  $Z_k = V^N/N!$ . Упорядочим нашу систему таким образом, чтобы она имела вид стопки листов. Будем считать, что площадь каждого листа равна  $A = l^2 = V^{2/3}$  и вмещает  $N^{2/3}$  частиц. Число таких листов, очевидно, должно быть равно  $N^{1/3}$  (рис. 18).

Координатная часть статистической суммы такой системы имеет вид

$$Z_k^{2(3D)} = \left[ \frac{(V^{2/3})^{N^{2/3}}}{N^{2/3}!} \right]^{N^{1/3}} = \frac{V^{2/3}N}{(N^{2/3}!)^{N^{1/3}}}. \quad (24)$$

Соответственно для конфигурационной части энтропии имеем

$$S_k^{2(3D)} = \frac{2}{3} R \ln \frac{V}{N} + R \text{ *) **}. \quad (25)$$

Как видно из (23), (25), мы получили результат, полностью аналогичный двумерному случаю. Однако необходимо помнить, что температурная часть энтропии будет в данном случае трехмерной, благодаря возможности колебаний изгиба.

Итак, для разности энтропий нормальной и одномерно упорядоченной систем с учетом (19) и (25) имеем

$$S^{3D} - S^{2(3D)} = \frac{R}{3} \ln \frac{V}{N}. \quad (26)$$

Записывая далее координатную часть статистической суммы для квазидвумерного кристалла в виде

$$Z_k = \left[ \left( \frac{V^{2/3}}{N^{2/3}} \right)^{N^{2/3}} \right]^{N^{1/3}}, \quad (27)$$

получим для его конфигурационной энтропии

$$S_k = \frac{2}{3} R \ln \frac{V}{N}. \quad (28)$$

Из (26) — (28) следует, что энтропия перехода квазидвумерный кристалл — квазидвумерная жидкость  $\approx R$ , в то время как энтропия плавления квазидвумерного кристалла в трехмерную жидкость есть  $\approx R + (1/3) R \ln (V/N)$ .

Таким образом, мы получили результат, качественно согласующийся с поведением скачка энтропии при плавлении ББОА (см. рис. 17).

Попытаемся далее использовать результаты настоящего анализа и экспериментальные данные по плавлению ББОА для выяснения природы «низких» значений энтропии плавления двумерных систем.

Рассмотрим случай чисто «квазидвумерного» плавления. Учитывая (13), (25) и (28), запишем энтропию плавления в квазидвумерной системе взаимодействующих частиц в виде

$$\Delta S = R + \frac{2}{3} R \ln \frac{v_f^l}{v_f^s}. \quad (29)$$

Учитывая, что изменение объема при плавлении ББОА мало, воспользуемся в качестве приближения величиной  $\sim 0,75$  для отношения  $v_f^l/v_f^s$ , вытекающей из анализа реальных и, следовательно, трехмерных экспериментальных данных (см. (14)). Подставляя это значение в (29), получим для энтропии плавления квазидвумерной системы  $\Delta S/R \approx 0,81$ . Удивительно, но это значение практически абсолютно точно совпадает с энтропией плавления ББОА при атмосферном давлении (см. рис. 17).

Достигнутое согласие безусловно является слишком хорошим, чтобы отнести к полученной цифре с полным доверием. Тем не менее, проведенная оценка делает маловероятными варианты а) и б), предложенные выше для

\*) Величина «коллективной» энтропии в данном случае снова равна  $R$ , хотя обмен частицами между листами запрещен. Это является прямым следствием малой вероятности больших флюктуаций плотности.

\*\*) Аналогичным образом для двумерно упорядоченной системы невзаимодействующих частиц можно написать  $S_k = (1/3) R \ln (V/N) + R$ . Этот результат имеет отношение к проблеме дискотических жидких кристаллов.

объяснения «низких» энтропии плавления двумерных систем. Таким образом, нам не остается ничего другого, как заключить, что двумерный квазикристалл обладает ненулевой «коллективной» энтропией. Другими словами, крупномасштабные флуктуации плотности дают более существенный вклад в энтропию двумерного кристалла, чем это имеет место в трехмерном случае. Нетрудно видеть, что этот вывод вполне согласуется с заключениями, впервые сделанными Пайерлсом<sup>63</sup> и Ландау<sup>64</sup> и свидетельствует в пользу возможности реализации двумерного плавления посредством фазового перехода непрерывного типа<sup>61, 62</sup>.

## 6. «ЭКЗОТИЧЕСКИЕ» КРИВЫЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Как установлено в результате экспериментальных исследований, температура плавления различных веществ при высоких давлениях может вести себя необычным образом (рис. 19)<sup>7, 11</sup>. В дальнейшем мы сосредоточимся на анализе кривых плавления с температурными максимумами, как в наиболее общем случае. Поскольку, как показывает опыт, энтропия плавления всегда

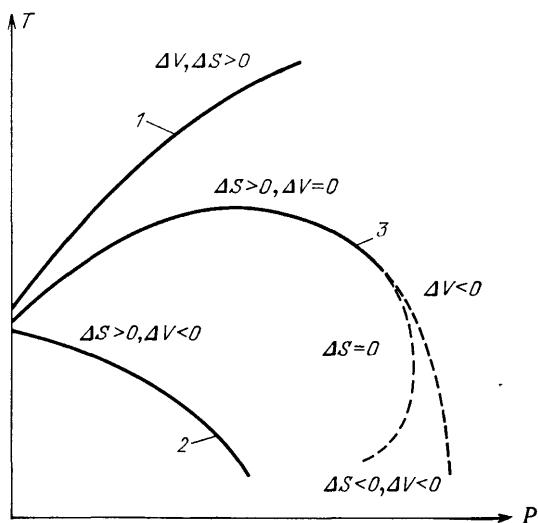


Рис. 19. Варианты поведения кривых плавления при высоких давлениях

положительна (имеются два исключения из этого правила, связанные с плавлением  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$  при низких температурах), то, как следует из термодинамики, скачок объема при плавлении  $\Delta V$  отрицателен в случае кривой с отрицательным наклоном  $dT/dP$  и меняет знак на кривой плавления с максимумом. В точке максимума, естественно,  $\Delta V = 0$  (см. рис. 19).

Подчеркнем, что кривые плавления типа (2) и (3) невозможно получить в классе систем с взаимодействием вида  $\Phi(r) \sim r^{-n}$ . Действительно, как нетрудно показать<sup>11</sup>, для плавления систем со степенным взаимодействием имеют место следующие соотношения:

$$\begin{aligned} P &\sim T^{1+(3/n)}, \\ \frac{\Delta V}{V_s} &= \text{const}, \\ \Delta S &= \text{const}. \end{aligned} \tag{30}$$

где  $P$  и  $T$  — координаты кривой плавления,  $\Delta V/V_S$  — относительный скачок объема при плавлении,  $\Delta S$  — скачок энтропии при плавлении.

При включении притягивающего взаимодействия соотношения (30) получают смысл высокотемпературных асимптотических соотношений<sup>11</sup>, что, естественно, исключает равенства  $dT/dP = 0$  и  $\Delta V = 0$  при любых конечных температурах и давлениях.

На рис. 11 было изображено поведение  $\Delta V/V_S$  и  $\Delta S$  при плавлении систем с отталкивательным степенным взаимодействием в зависимости от величин температур и давлений.

личины показателя  $n$ . Заметим, что скачок объема при плавлении очень быстро убывает с уменьшением  $n$ . Следует обратить внимание на характер поведения энтропии плавления при малых  $n$ . Создается впечатление, что где-то в районе  $n = 5$  энтропия плавления начинает увеличиваться при уменьшении  $n$ , хотя ошибка определения  $\Delta S$  в этой области значений  $n$  слишком велика, чтобы делать категорические заключения.

Казалось бы, что кривые плавления вида (2) и (3) вообще невозможны при любом разумном парном потенциале. Действительно, вводя эффективный показатель  $n_{\text{эфф}}(r) = -d \ln \Phi(r)/d \ln r$ , мы как будто бы можем описать каждый участок кривой плавления степенным потенциалом, что исключает

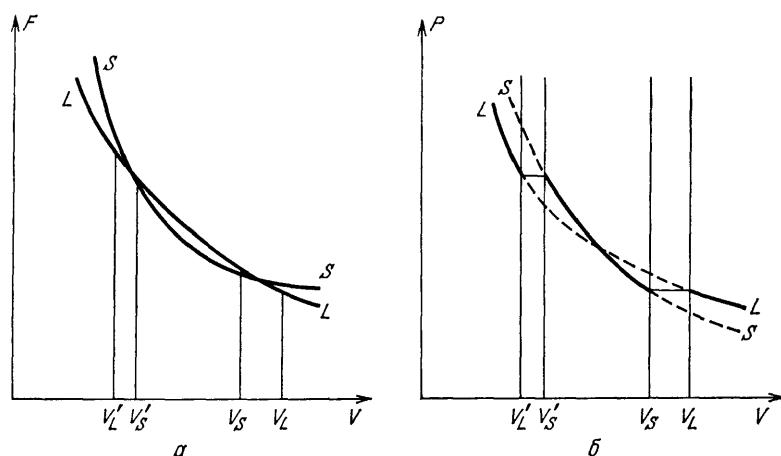


Рис. 20. Схематическое представление поведения свободной энергии (а) и давления (б) в области максимума на кривой плавления

возникновение кривых плавления 2 и 3 (см. рис. 19). На самом деле такое заключение может быть верным только в случае вогнутых потенциалов, но оно не является справедливым, если потенциал выпуклый.

Рассмотрим рис. 20, отображающий поведение свободной энергии  $F$  и давления  $P$  в области максимума на кривой плавления. Очевидно, что для возникновения максимума необходимо двойное пересечение кривых свободной энергии жидкости и кристалла. В результате оказывается, что давление жидкости в области максимума неизбежно должно стать меньше, чем давление кристалла.

Запишем выражение для давления системы с парным потенциалом  $\Phi(r)$ , следующее из классической теоремы вириала:

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{1}{6} V^2 \int r \Phi'(r) g(r) dr. \quad (31)$$

Как видно из выражения (31), неидеальная часть давления определяется сверткой производной потенциала  $\Phi'(r)$  и радиальной функцией распределения  $g(r)$ .

На рис. 21 приведены иллюстрации к некоторым ситуациям, возникающим при различном поведении производных  $\Phi'(r)$ . Видно, что если  $\Phi'(r)$  нелинейно убывает с уменьшением расстояния  $r$ , то давление жидкости всегда больше давления кристалла и наоборот, давление жидкости может быть меньше давления кристалла, если производная  $\Phi'(r)$  нелинейно возрастает.

На рис. 22 приведены несколько потенциальных кривых в сравнении со степенным потенциалом  $\Phi(r) \sim r^{-n}$ , которые в принципе могут обеспечить искомый эффект. «Численные» эксперименты в системах с потенциалами типа изображенных на рис. 22 действительно обнаруживают максимумы на кривых плавления<sup>86-89</sup>.

Поведение энтропии плавления в обсуждаемом случае является нетривиальным и представляет большой интерес. Рассмотрим еще раз рис. 20, где изображены изотермы свободных энергий жидкости и кристалла для вещества с максимумом на кривой плавления. Для точек пересечения свободных энергий можно записать

$$F_l = F_s,$$

$$U_l - TS_l = U_s - TS_s,$$

или

$$\frac{\Delta U}{\Delta S} = T,$$

где  $U$  — внутренняя энергия фазы. Поскольку речь идет об изотермическом сжатии, то имеет место равенство

$$\left( \frac{\Delta U}{\Delta S} \right)_{V_1} = \left( \frac{\Delta U}{\Delta S} \right)_{V_2}, \quad (32)$$

где индексы  $V_1$  и  $V_2$  обозначают координаты точек пересечения кривых  $F_l$

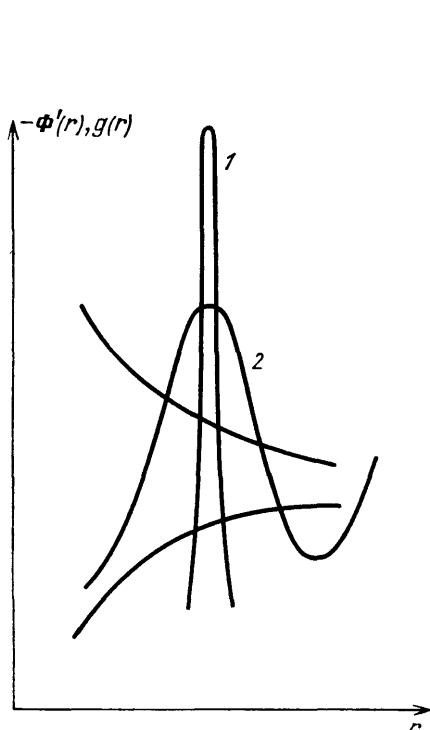


Рис. 21. Иллюстрация к возможным вариантам поведения производных  $\Phi'(r)$ .  
 $g(r)$  — радиальная функция распределения для кристалла (1) и жидкости (2)

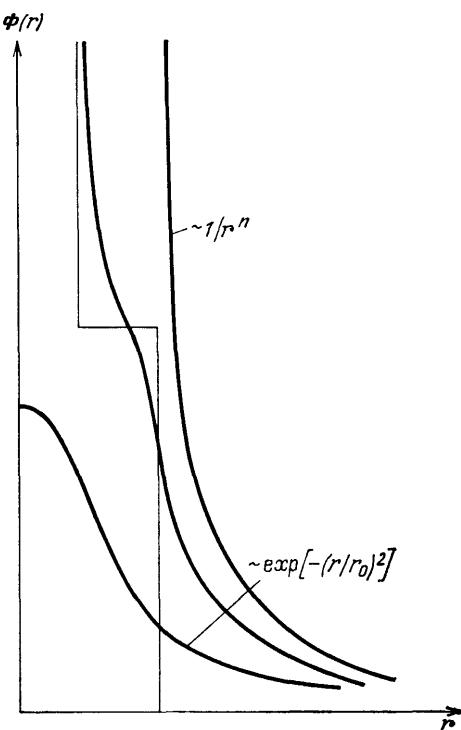


Рис. 22. Гипотетические потенциалы взаимодействия

и  $F_s$ . Следует помнить, что  $\Delta U$  и  $\Delta S$  представляют собой в данном случае разности внутренних энергий и энтропии при постоянном объеме, а не при постоянном давлении. Однако для настоящего рассмотрения это несущественно.

Как следует из (32), возможно несколько путей реализации температурного максимума на кривой плавления. Однако при анализе любого из них следует учитывать, что на начальном («нормальном») участке кривой плавления разность внутренних энергий  $\Delta U$  растет с давлением, но энтропия плавления  $\Delta S$  не возрастает (для степенного потенциала  $\Delta U \sim V^{-n/3}$ ,  $\Delta S = \text{const}$ ).

Один из возможных путей к достижению максимума сводится к возрастанию энтропии плавления в некотором интервале давлений при, в общем, монотонном поведении разницы внутренних энергий.

Термодинамические данные, характеризующие плавление цезия (рис. 23), служат наглядной иллюстрацией к этому варианту поведения, хотя следует помнить, что возможность описания цезия в рамках парного потенциала взаимодействия не является очевидной.

Причину «аномального» поведения энтропии плавления несомненно следует искать в «смягчении» потенциала в некотором диапазоне плотностей.

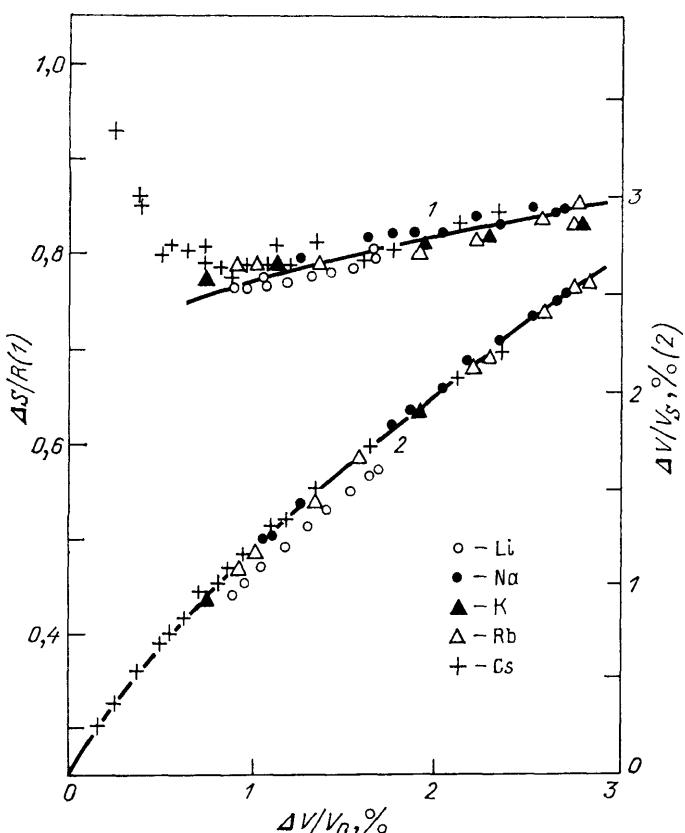


Рис. 23. Энтропия плавления и относительный скачок объема как функции нормированного скачка объема при плавлении щелочных металлов<sup>90</sup>

В этом случае объем, доступный для движения частиц в жидкой фазе, может существенно увеличиться без чрезмерного увеличения внутренней энергии.

С другой стороны, как это следует из результатов «численных» экспериментов в специфической системе «гауссовских» частиц<sup>89</sup>, возможна ситуация, когда разность внутренних энергий  $\Delta U$  и энтропия плавления  $\Delta S$  убывают при сжатии. В этой системе внутренняя энергия и энтропия каждой из фаз растут вдоль кривой плавления. Причины убывания величины  $\Delta U$  для гауссовой системы при сжатии более или менее ясны. Дело в том, что «смягчение» потенциала делает энергию системы все менее чувствительной к характеру расположения частиц. Объяснить уменьшение энтропии плавления  $\Delta S$  вдоль кривой плавления гауссовой системы гораздо труднее. Как следует из данных<sup>90</sup>, уменьшение энтропии плавления связано с более быстрым ростом энтропии кристаллической фазы по сравнению с жидкостью. Следует думать, что относительные амплитуды колебаний частиц в гауссовском кристалле растут с увеличением плотности. Имеющиеся данные показывают, что относительная амплитуда колебаний в гауссовском кристалле действительно аномально велика<sup>91</sup>. Однако какая-либо информация о зависимости интересующей нас величины от плотности пока отсутствует.

Обратим внимание, что энтропия плавления в гауссовской системе при плотности  $\rho^* = 1$  равна  $\approx 0,64$ <sup>89</sup>, что уже ниже, чем «предельное» значение  $\Delta S = 0,7R$  (см. раздел 1). Это может означать, что «коллективная» энтропия сжатого «гауссовского» кристалла при высокой температуре не равна нулю.

Чрезвычайно интересен вопрос об эволюции энтропии плавления гауссовской системы при дальнейшем сжатии. Если учесть, что при понижении температуры часть «жидкостных» конфигураций частиц может вымораживаться (возможность образования стекла в гауссовской системе позволяет ожидать этот эффект), то не исключено, что энтропия плавления в гауссовской системе может стать равной нулю и даже менять знак (см. рис. 19 \*).

Подчеркнем, что материал, изложенный в настоящем разделе, не противоречит общим принципам раздела 3, хотя рассмотренные примеры не позволяют рассчитывать на выполнение «правила 0,7». Очевидно, что анализ, данный в разделе 3, ограничен случаем систем с достаточно «жестким» взаимодействием. Частицы природных систем, однако, всегда имеют «жесткую» сердцевину. Единственным исключением здесь является водород. Поэтому именно в случае металлического водорода возможно появление необычных фазовых диаграмм (см. <sup>95</sup>).

В заключении настоящего раздела отметим, что экзотические потенциалы, изображенные на рис. 18, по-видимому, могут возникать лишь как следствие многочастичных эффектов, влияния электронных переходов и т. д. По этой причине эти потенциалы должны рассматриваться только как «эффективное» парное представление сложных взаимодействий.

\* \* \*

На этом мы заканчиваем наш обзор, посвященный пространственному беспорядку и энтропии. Автор отдает себе отчет, что ему не удалось до конца разрешить проблемы, рассматриваемые в статье, да и претензии автора не простирались столь далеко. То, что получилось — это взгляд экспериментатора, выражающего свою точку зрения в наглядных физических образах или категориях измеримого, поскольку тем самым создаются предпосылки для постановки новых экспериментов. Тем не менее, автор надеется, что постановка проблемы в целом и высказанные суждения могут представить общий интерес. Основные заключения статьи можно суммировать следующим образом.

Геометрический беспорядок и энтропия неоднозначно связаны между собой. Постановка задачи об энтропии геометрически или пространственно неупорядоченной системы не имеет смысла, если не оговорить способ ее «приготовления». Геометрически неупорядоченные статические системы, как правило, неэргодичны и их термодинамический анализ весьма условен, или, по крайней мере, требует специального подхода. «Остаточная» энтропия не является характеристикой статического беспорядка геометрически неупорядоченной системы, но может служить мерой числа состояний в соответствующей системе при высоких температурах.

Относительное постоянство энтропии плавления простых классических веществ не есть результат существования некоторой энтропии беспорядка вообще, а является следствием малой зависимости энтропии простой жидкости от числа частиц, вовлеченных в коллективное движение, и коллективно использующих доступное пространство.

<sup>\*</sup>) В таком случае физика плавления классической системы гауссовых частиц будет весьма напоминать то, что ожидается для квантовой системы «мягких», например кулоновских, частиц в условиях сильного сжатия<sup>92-94</sup>. При квантовом плавлении разность внутренних энергий  $\Delta U$  двух фаз также падает вдоль кривой плавления, благодаря тому, что в жидкой фазе нулевая энергия всегда меньше, чем в твердой. Относительные амплитуды колебаний в кристалле также растут при сжатии.

Концепция коллективного использования пространства или «коллективной» энтропии теряет смысл при анализе плавления квантовых систем, благодаря волновым свойствам частиц. Малое значение энтропии плавления квантовых систем при низких температурах соответствует общему сокращению числа различных состояний.

Специфика плавления двумерных систем несет на себе отпечаток аномальных свойств двумерной «кристаллической» фазы. Сравнительно низкая энтропия плавления двумерных систем определяется «жидкоподобным» характером двумерного квазикристалла.

Плавление «экзотических» систем при высоких давлениях дает основание считать, что энтропия плавления существенным образом зависит от характера межчастичного взаимодействия и ее поведение может служить индикатором особенностей фазовой диаграммы вещества.

В заключение автор благодарит А. Ф. Андреева и В. А. Соменкова за дискуссии и ценные замечания, Л. А. Фальковского — за прочтение рукописи.

Особую признательность автор выражает Д. А. Киржнику за терпение, с которым он выслушивал зачастую противоречивые суждения автора, и конструктивную критику.

В. А. Соменков и А. Ш. Шильштейн обратили внимание автора на гидриды переходных металлов, как пример, имеющий отношение к предмету настоящей статьи.

Естественно, что никто из перечисленных лиц не несет ответственность за статью в целом.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
АН СССР

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займан Дж. Модели беспорядка.— М.: Мир, 1982.
2. Уайт Р., Джебелл Т. Дальний порядок в твердых телах.— М.: Мир, 1982.
3. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах.— М.: Мир, 1982.
4. Китайгородский Л. И. Порядок и беспорядок в мире атомов.— М.: Наука, 1984.
5. Керери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи.— М.: Мир, 1985.
6. Уббело де А. Плавление и кристаллическая структура.— М.: Мир, 1969.
7. Стишов С. М.//УФН. 1968. Т. 96. С. 467.
8. Hirschfelder J. O., Stevenson D. P., Eyring H.//J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 896.
9. Rice O. K.//Ibidem. 1938. V. 6. P. 476.
10. Hoover W. G., Ross M.//Contemp. Phys. 1971. V. 12. P. 339.
11. Стишов С. М.//УФН. 1974. Т. 114. С. 3.
12. Hoover W. G., Gray S. G., Johnson K.//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 1128.
13. Stishov S. M., Makarenko I. N., Ivanov V. A., Nikolaenko A. M.//Phys. Lett. Ser. A. 1973. V. 45. P. 18.
14. Lasocka M.//Ibidem. 1975. V. 51. P. 137.
15. Tallon J. L.//Ibidem. 1980. V. 76. P. 139.
16. Cotterill R. M. J., Tallon J. L.//Farad. Disc. Chem. Soc. 1980. No. 69. P. 241.
17. Ohashi K., Ohashi J. H.//Phys. Lett. Ser. A. 1981. V. 86. P. 179.
18. Madsen J. U., Cotterill R. M. J.//Phys. Scripta. 1981. V. 24. P. 959.
19. Madsen J. U., Cotterill R. M. J.//Phys. Lett. Ser. A. 1981. V. 83. P. 219.
20. Tallon J. L.//Ibidem. 1982. V. 87. P. 361.
21. Tallon J. L., Robinson W. H.//Ibidem. P. 365.
22. Rivier N., Duffy D. M.//J. Phys. Ser. C. 1982. V. 15. P. 2867.
23. Tallon J. L.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 29. P. 4153.
24. Tallon J. L.//Solid State Commun. 1982. V. 42. P. 243.
25. Asano H., Abe Y., Hirabayashi M.//Acta Met. 1976. V. 24. P. 95.
26. Asano H., Ishino Y., Yamada R., Hirabayashi M.//J. Sol. State Chem. 1975. V. 15. P. 45.
27. Matsui M., Todo S., Chikazumi S.//J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. P. 1517.

28. М о т т Н. Ф. Переходы металл — изолятор.— М.: Наука, 1979.
29. R a h m a n A., M a n d e l l M. J., M c T a g u e J. P.//J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 1564.
30. G o r d e n J. M., G i b b s J. H., F l e m i n g P. D.//Ibidem. V. 65. P. 2771.
31. C l a r k e J. H. R.//J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1979. V. 2. P. 75, 1371.
32. C a p e J. N., W o o d c o c k L. V.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 976.
33. W o o d c o c k L. V.//Ann. N. Y. Acad. Sci. 1981. V. 371. P. 277.
34. A n g e l l C. A.//J. Chem. Ed. 1970. V. 47. P. 583.
35. K a u z m a n W.//Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 2191.
36. J ä c k l e Y.//Physica. Ser. B. 1984. V. 127. P. 79.
37. S i m o n F. E.//Zs. anorg. und allgem. Chem. 1931. Bd 203. S. 219.
38. J ä c k l e J.//Phil. Mag. Ser. B. 1981. Bd. 44. S. 533.
39. Z e l l e r R. C., P o h l R. O.//Phys. Rev. Ser. B. 1971. V. 4. P. 2079.
40. A n d e r s o n P. W., H a l p e r i n B. J., V a r m a C. M.//Phil. Mag. 1972. V. 25. P. 1.
41. P h i l l i p s W. A.//J. Low Temp. Phys. 1972. V. 7. P. 351.
42. P o h l R. O.//Phase Trans. 1985. V. 5. P. 289.
43. Б л э к Дж. Металлические стекла.— М.: Мир, 1983.
44. F i s c h e r K. H.//Phys. Stat. Sol. 1983. V. 116. P. 357; 1985. V. 130. P. 43.
45. O b l a d A. G., N e w t o n R. F.//J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 2495.
46. Г и р ш ф е л ь д е р Дж., К е р т и с с Ч., Б е р д Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
47. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Статистическая физика. Ч. I.— М.: Наука, 1976.
48. H o o v e r W. G., R e e F. H.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 3609.
49. T o n k s L.//Phys. Rev. 1936. V. 50. P. 955.
50. Х и л л Т. Статистическая механика.— М.: ИЛ, 1960.
51. H o o v e r W. G., R e e F. H.//J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 4873.
52. H o o v e r W. G., A s h u r s t W. T., G r o v e r R.//Ibidem. 1972. V. 57. P. 1259.
53. H a n s e n J.-P., L e v e s q u e D., S c h i f f D.//Phys. Rev. Ser. A. 1971. V. 3. P. 776.
54. K e l l e r W. E. Helium-3 and Helium-4.— New York: Plenum Press, 1969.
55. D u g d a l e J. S.//Physics of High Pressures and the Condensed Phase/Ed. A. van Itterbeek.— Amsterdam: North-Holland, 1965.
56. W h i t l o c k P. A., C e p e r l y D. M., C h e s t e r G. V., K a l l o s M. H.//Phys. Rev. Ser. B. 1979. V. 19. P. 5598.
57. G r i l l y E. R., M i l l s R. L.//Ann. of Phys. 1959. V. 8. P. 1.
58. M i l l s R. L., L i e b e n b e r g D. H., B r o n s o n J. C.//Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 21. P. 5137.
59. П о м е р а н ч у к И.//ЖЭТФ. 1950. Т. 20. С. 919.
60. K o s t e r l i z t J. M., T h o u l e s s D. J.//Progress in Low Temperature Physics/Ed. D. F. Brewer.— Amsterdam: North-Holland, 1978.— V. 7B.— P. 371.
61. K o s t e r l i z t J. M., T h o u l e s s D. J.//J. Phys. Ser. C. 1973. V. 6. P. 1181.
62. N e l s o n D. R., H a l p e r i n B. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1979. V. 19. P. 2457.
63. Л а н д а у Л. Д.//ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 627.
64. R e i e r l i s R.//Helv. Phys. Acta. 1936. V. 7. Suppl. 11. P. 81.
65. H o o v e r W. G., A s h u r s t W. T., O l n e s s R. J.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1043.
66. M e r g i n N. D.//Phys. Rev. 1968. V. 76. P. 250.
67. П а т а ш и н с к и й А. З., П о к р о в с к и й В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.
68. T o x v a e r d S.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 4750.
69. V a n S w o l F., W o o d c o c k L. V., C a p e J. N.//Ibidem. 1980. V. 73. P. 913.
70. A b r a h a m F. F.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 463.
71. P h i l l i p s J. M., B r u c h L. W., M u r p h y R. D.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5097.
72. S t r a n d b u r g K. J., Z o l l w e g J. A., C h e s t e r G. V.//Phys. Rev. 1984. V. 30. P. 2755.
73. B a k k e r A. F., B r u i n C., H i l h o r s t H. J.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 449.
74. T o x v a e r d S.//Phys. Rev. Ser. A. 1981. V. 24. P. 2735.
75. N o v a c o A. D., S h e a P. A.//Ibidem. 1982. V. 26. P. 284.
76. A l l e n M. P., F r e n k e l D., G i g n a e W., M c T a g u e J. P.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 4206.
77. M o n c t o n D. E., P i n d a k R., D a v e y S. C., B r o w n G. S.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 1865.

78. Dimon P., Horn P. M., Sutton M., Birgeneau R. J., Moncton D. E.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 437.
79. Ден П. Физика жидкокристаллов.— М.: Мир, 1977.
80. Als-Nielsen J., Litster J. D., Birgeneau R. J., Kaplan M., Safinya C. R., Andersen-Lindgaard A., Mathiesen S.//Phys. Rev. 1980. V. 22. P. 312.
81. Moncton D. E., Pindak R.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 701.
82. Pindak R., Bishop D. J., Sprenger W. O.//Ibidem. 1980. V. 44. P. 1461.
83. Pindak R., Moncton D. E., Davey S. C., Goodby J. W.//Ibidem. 1981. V. 46. P. 1135.
84. Стишов С. М., Недедов С. Н., Зисман А. Н.//Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 36. С. 284.
85. Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A., Madhusudana N. V., Kumar S., Schashihar R., Venkatesh G.//J. de Phys. 1979. Т. 4D. P. C3-120.
86. Brindeau E., Levant R., Hansen J.-P.//Phys. Lett. Ser. A. 1977. V. 60. P. 424.
87. Young D. A., Alder B. J.//Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 1213.
88. Ogura H., Matsuda, Ogawa T., Ogita N., Ueda A.//Prog. Theor. Phys. 1977. V. 58. P. 419.
89. Stillinger F. H., Weber T. A.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3837.
90. Nikolaenko A. M., Makarenko I. N., Stishov S. M.//Sol. State Commun. 1978. V. 27. P. 475.
91. Stillinger F. H., Weber T. A.//Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 22. P. 3790.
92. Киржнич Д. А.//ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 504.
93. Glyde H. R., Keech G. H., Mazighi R., Hansen J. P.//Phys. Lett. Ser. A. 1976. V. 58. P. 226.
94. Mochkovitch R., Hansen J. P.//Ibidem. 1979. V. 73. P. 35.
95. Mon K. K., Chester G. V., Ashcroft N. W.//Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 21. P. 2641.