

ПЛАВЛЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Б. М. Смирнов

*Институт высоких температур Российской академии наук
127412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 20 мая 1997 г.

Исследуется плавление макроскопической системы связанных атомов с парным взаимодействием как процесс образования вакансий. Показано, что существование жидкого состояния связано с двугорбой формой статистической суммы как функции числа вакансий, причем ее максимумы отвечают твердому и жидкому состоянию, а при температуре плавления высоты горбов совпадают. Для образования жидкого состояния необходимо, чтобы производная от энергии взаимодействия вакансий имела максимум. В результате взаимодействия вакансии сжимаются. Для конденсированных инертных газов удельная энергия образования вакансий пропорциональна приходящемуся на один атом возникшему пустому объему.

1. ВВЕДЕНИЕ

Плавление — фазовый переход первого рода, который для макроскопических систем осуществляется при фиксированной температуре и характеризуется некоторой удельной затратой энергии. Такое феноменологическое описание явления достаточно для анализа его термодинамики [1–4]. Микроскопическое описание явления гораздо сложнее. Для рассматриваемых ниже простейших макроскопических систем, состоящих из атомов с парным взаимодействием, плавление сопровождается образованием вакансий внутри них [1–4], что ведет как к увеличению объема системы при переходе ее из твердого в жидкое состояние, так и к затрате энергии на образование вакансий. Тем самым, жидкое состояние является возбужденным состоянием системы связанных атомов, и поскольку плавление имеет место при малых тепловых энергиях атомов по сравнению с удельной энергией образования вакансий, жидкое состояние системы должно иметь большой статистический вес по сравнению с твердым состоянием.

В последнее время получена интересная информация о плавлении кластеров — систем, состоящих из конечного числа связанных атомов [5–15]. В основе анализа лежит метод молекулярной динамики, позволяющий моделировать кластеры как систему взаимодействующих классических атомов, что дает возможность корректно учесть коллективные процессы, играющие принципиальную роль в фазовых переходах. Опыт исследования кластеров с парным, обычно ленард-джонсоновским, взаимодействием атомов полезен для понимания микроскопической картины фазовых переходов. Во-первых, анализ кластеров использует четкие критерии жидкого состояния системы связанных атомов, основанные на корреляции между координатами атомов во времени. Для кластеров с замкнутыми оболочками такой анализ демонстрирует существование одного или нескольких выделенных возбужденных состояний, которые являются жидким состоянием кластера. Во-вторых, в кластерах жидкая и твердая фазы сосуществуют в некотором интервале параметров в противоположность макроскопической системе связанных ато-

мов, где сосуществование фаз отсутствует и переход между ними происходит скачком. Все это является особенностями систем конечного и бесконечного числа связанных атомов. В-третьих, для кластеров с заполненными оболочками переход в жидкое состояние отвечает переходу атомов на поверхность кластера и образованию вакансий на внутренних оболочках. Эти переходы носят динамический характер, так что в определенный момент времени атомы выбрасываются на поверхность кластера, образованные вакансии заплывают, но далее поверхностные атомы могут вернуться на внутренние оболочки.

Отметим, что метод молекулярной динамики является оптимальным для анализа фазового перехода, поскольку это явление определяется коллективными взаимодействиями атомов, что учитывается в этом методе. Тем не менее результаты для кластеров не позволили создать прозрачную модель их плавления, учитывающую микроскопический характер перехода. В частности, спектральный анализ движения атомов не дает возможности выделить простые закономерности фазового перехода.

Таким образом, с микроскопической точки зрения жидкое состояние системы связанных атомов с парным взаимодействием является возбужденным состоянием системы с вакансиями внутри нее. При этом возникают принципиальные вопросы, почему как жидкое состояние системы связанных атомов выделено одно из многих ее возбужденных состояний? Что представляет собой вакансия в жидком состоянии рассматриваемой системы? Микроскопический анализ моделей плавления систем, состоящих из конечного и бесконечного числа связанных атомов с парным взаимодействием — предмет анализа представленной статьи. Основой этого анализа являются данные для конденсированных инертных газов и расчеты методом молекулярной динамики для кластеров с парным взаимодействием атомов.

2. ДВУХУРОВНЕВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Сначала рассмотрим характер плавления большого кластера, состоящего из атомов с парным взаимодействием и имеющего замкнутую структуру. В состав такого кластера входит определенное число оболочек или слоев атомов. Очевидно, что фазовый переход для поверхностного и внутреннего слоев будет происходить при разных температурах. Однако, если мы рассмотрим большой кластер, у которого число атомов в поверхностном и приповерхностных слоях относительно мало, то плавление, захватывающее основную массу атомов, не связано с поверхностными эффектами. Соответственно, далее, ориентируясь на макроскопическую систему связанных атомов, мы будем иметь дело именно с такими кластерами. С микроскопической точки зрения рассматриваемое явление соответствует переходу атомов из внутренних слоев на поверхность кластера. Очевидно, существование выделенного возбужденного состояния кластера, которое мы считаем жидким, означает, что вероятность возбуждения как функция числа возбужденных атомов характеризуется резким максимумом. Другими словами, статистическая сумма кластера как функция числа возбужденных атомов поверхностного слоя имеет резкий максимум, так что ширина этого максимума включает мало атомов по сравнению со средним числом возбужденных атомов. Отметим, что это заключение логически вытекает из условия существования жидкого состояния как наиболее вероятного возбужденного состояния кластера.

Представим математическое описание рассматриваемого характера возбуждения

системы связанных атомов, основываясь на двухуровневом приближении [16]. Введем в рассмотрение статистические суммы основного (твердого) состояния системы связанных атомов Z_{sol} и возбужденного (жидкого) состояния Z_{liq} . Очевидно, что

$$Z_{liq} = Z_{sol} g \exp(-\Delta E/T), \quad (1)$$

где g — отношение статистических весов для жидкого и твердого состояний, ΔE — энергия возбуждения жидкого состояния, T — температура кластера. Мы считаем, что вероятность нахождения кластера в других состояниях вносит малый вклад в полную статистическую сумму кластера, так что вероятности его нахождения в твердом и жидком состояниях равны соответственно

$$w_{sol} = \left[1 + g \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \right]^{-1}, \quad w_{liq} = g \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \left[1 + g \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \right]^{-1}. \quad (2)$$

Данные соотношения в равной степени относятся к кластеру и к макроскопической системе атомов как к бесконечному кластеру.

Определим температуру плавления T_m в соответствии с соотношением $W_{sol}(T_m) = w_{liq}(T_m)$, т. е.

$$g \exp(-\Delta E/T_m) = 1. \quad (3)$$

Пусть ε — энергия образования одной вакансии, h — статистический вес отдельной вакансии, v — полное число вакансий. Считая $v \ll n$, где n — число атомов в кластере, получим $g \sim h^n$, и так как $\Delta E = v\varepsilon$, имеем для ширины области фазового перехода

$$\Delta T \sim T_m^2/(\varepsilon v). \quad (4)$$

Отсюда следует одно из принципиальных различий между кластером и макроскопической системой связанных атомов. В кластере, где имеется конечное число вакансий, возможно сосуществование твердой и жидкой фаз в некоторой области температур [5–15], тогда как область фазового перехода для макроскопической системы сжимается в точку, т. е. фазовый переход происходит при некоторой фиксированной температуре.

Обратим внимание еще на одну особенность рассматриваемого перехода, которая наиболее хорошо выражена при поверхностном плавлении, когда атом из поверхностного слоя переводится на поверхность кластера, так что в поверхностном слое образуется вакансия. Стабильное положение на поверхности кластера соответствует нахождению атома в одной из ложбин между атомами поверхностного слоя, и для перевода атома в это состояние необходимо разорвать большее число связей, чем атом имеет в конечном состоянии. Это означает, что для перехода в конечное состояние атом должен преодолеть некоторый барьер, высота которого по порядку величины равна энергии разрыва одной или нескольких простых связей и превышает тепловую энергию переходящего атома. Барьерный характер возбуждения атомов в кластере (см., например, [10, 11]) имеет принципиальное значение для переходов между твердым и жидким состояниями кластера. Отсюда следует, что характерное время нахождения кластера в жидком и твердом состояниях значительно превышает характерное время перехода из одного состояния в другое. Поэтому сосуществование твердой и жидкой фаз в кластере означает определенную вероятность застать кластер в твердом и жидком состоянии, а также отсутствие промежуточного состояния.

Рассматриваемая двухуровневая модель кластера, которая составляет основу феноменологической теории фазового перехода в системе конечного и бесконечного числа связанных атомов, налагает определенные требования на возбужденное состояние системы, которое в случае парного взаимодействия атомов мы рассматриваем как образование совокупности вакансий. Сформулируем эти требования. Обозначим через Z_v статистическую сумму кластера, состоящего из n атомов и имеющего $v \gg 1$ вакансий. В двухуровневом приближении неявно используется тот факт, что Z_v имеет резкий узкий максимум при некотором числе вакансий v_{max} . Разлагая $\ln Z_v$ вблизи максимума и считая, что нормировка статистической суммы определяется узкой областью числа вакансий вблизи v_{max} , получим в этой области выражение для статистической суммы Z_v в виде функции Гаусса:

$$Z_v = Z_{max} \exp \left[-(v - v_{max})^2 / \Delta \right], \quad (5)$$

где Z_{max} — значение статистической суммы при числе вакансий v_{max} , параметр Δ следует из соотношения

$$\frac{2}{\Delta} = - \frac{d^2}{dv^2} \ln Z_v(v_{max}). \quad (6)$$

По определению

$$v_{max} \gg \Delta \gg 1. \quad (7)$$

Интегрируя формулу (5), найдем

$$Z_{liq} = (\pi \Delta)^{1/2} Z_{max}, \quad (8)$$

и согласно (7) получаем в области фазового перехода

$$Z_{max} \ll Z_{sol}. \quad (9)$$

Таким образом, формулы (5)–(9) вытекают из двухуровневой модели фазового перехода кластера и являются следствием представления состояний системы связанных атомов в виде двух состояний — жидкого и твердого.

Удобство рассматриваемой двухуровневой модели продемонстрируем на примере вычисления теплоемкости кластера в области фазового перехода. Пусть E_{ex} — энергия возбуждения кластера и η — часть энергии возбуждения, которая содержится в кинетической энергии атомов. В случае если атомы совершают гармонические колебания в кластере, $\eta = 0.5$, и в рассматриваемой области возбуждений значение η близко к этой величине. Имеем для полной кинетической энергии атомов кластера

$$E_{kin} = \eta E_{ex} w_{sol} + \eta (E_{ex} - \Delta E) w_{liq}. \quad (10)$$

Отсюда получаем для теплоемкости кластера:

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{dE_{kin}}{dT} = \eta \frac{dE_{ex}}{dT} - \eta \Delta E \frac{dw_{liq}}{dT} = \\ &= C_v^0 + \frac{\Delta E^2}{T^2} g \exp \left(- \frac{\Delta E}{T} \right) \left[1 + g \exp \left(- \frac{\Delta E}{T} \right) \right]^{-2}, \end{aligned} \quad (11)$$

где C_V^0 — часть теплоемкости, не связанная с фазовым переходом и поэтому плавно меняющаяся в области температур, где происходит фазовый переход. Теплоемкость кластера (11) имеет максимум при температуре плавления (3), где она равна

$$C_V^{max} = C_V^0 + \frac{\Delta E^2}{4T_m^2}. \quad (12)$$

Поскольку теплоемкость C_V^0 пропорциональна числу атомов в кластере n , величина ΔE пропорциональна числу вакансий в кластере v и $v \sim n$, отсюда следует, что вклад в теплоемкость кластера со стороны фазового перехода возрастает с ростом размера кластера. Отсюда, в частности, следует, что теплоемкость макроскопической системы атомов при температуре плавления обращается в бесконечность. Полученные соотношения для теплоемкости кластера в области фазового перехода удобны для обработки данных численных экспериментов при моделировании поведения кластера методом молекулярной динамики и отражают возможности двухуровневой схемы.

Отметим, что рассмотрение жидкого состояния конденсированной системы связанных атомов как возбужденного состояния системы требует ее описания и при условиях, когда система находится в твердом состоянии. Это соображение используется при описании агрегатного состояния конденсированных систем газовых атомов или молекул в широкой области параметров [17, 18].

3. МОДЕЛЬ ФИКСИРОВАННЫХ УЗЛОВ

Модель фиксированных узлов является простейшей моделью при описании жидкого состояния кластера или макроскопической системы атомов. В рамках этой модели полагается, что образование вакансии в результате удаления атома из узла кристаллической решетки не изменяет позиции соседних атомов. Тем самым в данной модели вакансия представляет собой пустоту, возникшую на месте ушедшего атома. Далее мы используем эту модель для анализа возбуждения конденсированных инертных газов, учитывая, что эта модель применима в среднем, т. е. она не годится для анализа взаимодействия вакансий, что имеет принципиальное значение для образования жидкого состояния.

При этом отметим, что параметры разных конденсированных инертных газов подчиняются скейлингу, где в качестве базовых единиц берутся параметры парного взаимодействия атомов. Некоторые параметры конденсированных инертных газов, имеющие отношение к плавлению, приведены в табл. 1. Потенциал взаимодействия двух атомов инертных газов известен достаточно хорошо на основании ряда параметров инертных газов, которые зависят от парного взаимодействия атомов. К этим параметрам относятся дифференциальное и полное сечения рассеяния атомов, коэффициенты теплопроводности и вязкости инертных газов, а также коэффициент диффузии атомов в собственном газе, второй вириальный коэффициент газов, спектроскопические параметры двухатомной молекулы, геометрические и энергетические параметры соответствующих кристаллов, параметры вблизи критической точки и т. д. Тем самым, потенциал парного взаимодействия атомов инертных газов известен с хорошей точностью (см. [19–22]).

Далее, отметим короткодействующий характер взаимодействия атомов инертного газа в конденсированных системах, так что энергия конденсированного инертного газа определяется взаимодействием атомов, являющихся ближайшими соседями в системе.

Таблица 1

Параметры конденсированных инертных газов

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
$R_e, \text{Å}$	3.09	3.76	4.01	4.36	—
$D, \text{мэВ}$	3.64	12.3	17.3	24.4	—
$a, \text{Å}$	3.156	3.755	3.992	4.335	—
$\rho(0)/\rho_0$	1.06	1.00	0.99	0.98	1.01 ± 0.04
ρ_{sol}/ρ_0	0.899	0.920	0.926	0.952	0.92 ± 0.02
ρ_{liq}/ρ_0	0.776	0.804	0.800	0.827	0.80 ± 0.02
$\rho_{sol}/\rho_{liq} - 1$	0.159	0.144	0.157	0.151	0.153 ± 0.006
T_m/D	0.583	0.585	0.576	0.570	0.578 ± 0.006
$\Delta H_{fus}/D$	0.955	0.990	0.980	0.977	0.98 ± 0.01
ε_0/D	5.1	5.5	5.5	5.4	5.4 ± 0.2

Примечание. Здесь D, R_e — глубина потенциальной ямы для парного взаимодействия атомов и расстояние, соответствующее минимуму парного потенциала взаимодействия (эти параметры взяты из [19–22], остальные из [23, 24]); a — постоянная кристаллической решетки, $\rho_0 = \sqrt{2}/a^3$, $\rho(0)$, ρ_{sol} — плотности твердого состояния при нулевой температуре и температуре плавления, ρ_{liq} — плотность жидкого состояния при температуре плавления, T_m — температура плавления, выраженная в энергетических единицах, ΔH_{fus} — удельная энергия плавления, ε_0 — энергия испарения атома из жидкого состояния при температуре плавления.

Действительно, для реальных инертных газов Ne, Ar, Kr, Xe статистические средние равны $a/R_e = 1.004 \pm 0.014$, $\varepsilon_{sub}/D = 6.4 \pm 0.2$, где a — расстояние между ближайшими соседями кристаллической решетки при нулевой температуре, R_e — равновесное расстояние между атомами соответствующей двухатомной молекулы, ε_{sub} — энергия связи атомов в кристалле, приходящаяся на один атом, D — глубина ямы в потенциале взаимодействия двух атомов рассматриваемого инертного газа. В случае короткодействующего потенциала взаимодействия атомов в конденсированной системе данные величины равны $a/R_e = 1$, $\varepsilon_{sub}/D = 6$, а в случае потенциала взаимодействия Ленарда-Джонса для атомов кристалла эти величины составляют $a/R_e = 0.97$, $\varepsilon_{sub}/D = 8.61$. Как видно, короткодействующий потенциал взаимодействия атомов, учитывающий взаимодействие только между ближайшими соседями, лучше подходит для описания конденсированной системы инертных газов. Именно для короткодействующего взаимодействия атомов может быть справедлива рассматриваемая модель фиксированных узлов, когда удаление атома из узла кристаллической решетки не изменит расположения окружающих атомов. Естественно, в случае справедливости этой модели возбужденное состояние системы, отвечающее удалению атома из узла кристаллической решетки, характеризуется более высоким статистическим весом, чем основное состояние системы.

Используем модель фиксированных узлов для нахождения статистической суммы при наличии вакансий в макроскопической системе связанных атомов с парным взаимодействием. Определим статистическую сумму системы как функцию числа вакансий в пренебрежении взаимодействием вакансий. Выделим из макроскопической системы

большой кластер, содержащий n атомов, причем $n \gg 1$ и поверхностные явления оказываются несущественными по сравнению с объемными. В этом случае все атомы, как и все вакансии в кластере, находятся в одинаковом положении. В рамках модели фиксированных узлов образование вакансий приводит к расширению кластера, так что этот кластер включает в себя $n+v$ узлов, из которых n заняты атомами. С учетом этого статистическая сумма кластера равна

$$Z_v = C_{n+v}^v h^v \exp(-v\varepsilon/T) Z_0. \quad (13)$$

Здесь Z_0 — статистическая сумма кластера без вакансий, число сочетаний C_{n+v}^v представляет собой число комбинаций для расположения атомов и вакансий внутри кластера с учетом идентичности атомов и идентичности вакансий, h — дополнительный статистический вес, обусловленный образованием вакансии, ε — энергия образования вакансии. Далее будем проводить рассуждения для области параметров

$$n \gg v \gg 1 \quad (14)$$

и пренебрежем взаимодействием вакансий на первой стадии анализа. Используя (14) в формуле (13) и разлагая показатель экспоненты в статистической сумме по степеням $1/v$, получим

$$Z_v = Z_0 \exp S, \quad S = v(1 + \ln h - \varepsilon/T + \ln n - \ln v). \quad (15)$$

Отсюда следует формула (5) со следующими параметрами:

$$v_{max} = nh \exp(-\varepsilon/T), \quad \Delta = 2v_{max}. \quad (16)$$

Согласно формуле (15), статистическая сумма возрастает с увеличением числа вакансий, пока число вакансий мало, причем максимальное значение показателя статистической суммы равно

$$S_{max} = v_{max} = nh \exp(-\varepsilon/T) \gg 1. \quad (17)$$

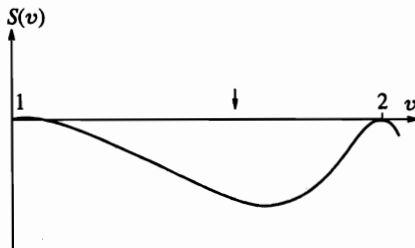
Значения величины $v_{max}/(nh)$ для конденсированных инертных газов приведены в табл. 2. Как видно, рассматриваемый макроскопический предел $v_{max} \gg 1$ относится к системам с большим числом связанных атомов. При этом рассматриваемый максимум в статистической сумме, когда число вакансий в системе относительно мало, соответствует твердому состоянию системы. При последующем увеличении числа вакансий функция $S(v)$ в рассматриваемом приближении монотонно убывает. Жидкое состояние системы связанных атомов отвечает следующему максимуму функции $S(v)$; зависимость этой функции от числа вакансий представлена на рисунке.

Для описания жидкого состояния системы связанных атомов необходимо включить в рассмотрение взаимодействие вакансий. Тогда модель фиксированных узлов неприемлема, так что мы должны дать определение вакансии. Представим моновакансию как пустое замкнутое пространство внутри системы связанных атомов, образовавшееся в результате удаления внутреннего атома системы. Если число вакансий достаточно, так что их взаимодействие становится заметным, объем вакансии отличается от объема, приходящегося на один атом твердого состояния системы. При этом форма вакансии меняется со временем в соответствии с движением окружающих атомов. Поскольку

Таблица 2

Параметры конденсированных инертных газов, связанные с образованием вакансий

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
$v_{max}/(nh), 10^{-5}$	3.1	1.5	1.3	1.4	1.9 ± 0.8
q	10.10	10.27	10.11	10.19	10.2 ± 0.1
n/v_0	6.3	6.9	6.4	6.6	6.6 ± 0.3
ξ	0.96	0.93	1.02	0.96	0.96 ± 0.04
n/v_{liq}	4.3	4.2	4.1	4.1	4.2 ± 0.1
$V(v_{liq})/D$	2.0	2.3	2.5	2.4	2.3 ± 0.3
A/D	2.5	2.9	3.0	3.0	2.8 ± 0.2
$Z_{rot}, 10^4$	0.24	2.3	8.0	21	—



Зависимость логарифма статистической суммы системы связанных атомов с парным взаимодействием от числа вакансий. Максимум 1 соответствует твердому состоянию, максимум 2 — жидкому состоянию. Справа от стрелки существенно взаимодействие вакансий

ближний порядок в жидкости сохраняется, т. е. расстояния между ближайшими соседями в твердом и жидком состояниях при температуре плавления одинаковы, удобно обращаться для сравнения к модели фиксированных узлов, если форма моновакансии может соответствовать элементарной ячейке кристаллической решетки. Далее мы используем такое сравнение для определения числа ближайших соседей в жидком состоянии. При этом сама вакансия как пустота определенной формы теряет свой смысл, и зависимость статистической суммы от числа вакансий следует понимать как зависимость от объема, который занимает рассматриваемая система связанных атомов при заданных внешних условиях.

Выделим кластер, содержащий n атомов в твердом состоянии, так что каждый атом имеет 12 ближайших соседей. В жидком состоянии этот кластер содержит v_0 вакансий и каждый атом имеет в среднем q ближайших соседей. Свяжывая изменение объема кластера при переходе в жидкое состояние с изменением плотности, имеем

$$\frac{n + v_0}{n} = \frac{\rho_{sol}}{\rho_{liq}}$$

где ρ_{sol}, ρ_{liq} — плотность макроскопической системы в твердом и жидком состояниях при температуре плавления. Считая число вакансий относительно малым, имеем, что образование одной вакансии ведет к разрыву 12 связей. Полное число связей в системе, содержащей $n + v$ атомов, равно $6(n + v_0)$. Если далее из системы убирается v_0 атомов, то полное число связей в ней становится равным $qn/2 = 6(n + v_0) - 12v_0 = 6(n - v_0)$.

Отсюда следует

$$q = 12 - 12v_0/n = 24 - 12\rho_{sol}/\rho_{liq}. \quad (18)$$

Значения чисел ближайших соседей для жидкого состояния инертных газов, найденные по формуле (18), и относительного числа вакансий даны в табл. 2. Как видно, переход из твердого состояния в жидкое происходит в результате расширения системы связанных атомов. Тогда связи между атомами ослабевают, что компенсируется возрастанием статистического веса благодаря увеличению объема системы. Жидкое состояние отвечает оптимальному увеличению объема системы.

Определим удельную энергию рассматриваемого фазового перехода. Пусть ε — энергия связи на один атом в твердом состоянии при температуре плавления. Мы определим ее как сумму удельной энергии ε_0 , затрачиваемой на испарение одного атома при температуре плавления, и удельной энергии плавления ΔH_{fus} :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \Delta H_{fus}. \quad (19)$$

Таким образом, полная энергия связи атомов в твердом кластере, содержащем n атомов, равна по определению $E_{sol} = \varepsilon n$. Определим ее для жидкого состояния. Возьмем кластер, содержащий $n + v_0$ атомов в твердом состоянии, так что энергия связи атомов равна $\varepsilon(n + v_0)$. Удалим из этого кластера v_0 атомов, считая это число относительно малым, т. е. пренебрегая взаимодействием вакансий. Учитывая, что каждая связь приходится на два атома, находим, что удаление одного атома требует затраты энергии 2ε , т. е. энергия связи атомов в жидком состоянии, полученном путем удаления из кластера v_0 атомов, равна $\varepsilon(n - v_0) = \varepsilon_0 n$. Отсюда с учетом соотношения (19) получаем

$$v_0/n = \Delta H_{fus}/\varepsilon. \quad (20)$$

Отметим связь между энергией образования вакансии в формуле (13) и удельной энергией плавления ΔH_{fus} . Эта связь определяется соотношением $\varepsilon v_0 = \Delta H_{fus} n$, и параметр ε в формуле (13) равен энергии образования вакансии в твердом состоянии системы.

Формула (20) может быть использована для определения удельной энергии плавления, если основываться на формуле (18) для относительного числа вакансий. Введем в рассмотрение параметр

$$\xi = \frac{\varepsilon}{\Delta H_{fus}} \frac{v_0}{n} = \frac{\varepsilon}{\Delta H_{fus}} \frac{\rho_{sol} - \rho_{liq}}{\rho_{liq}}. \quad (21)$$

Если использованные предположения при определении числа вакансий по изменению плотности и энергии связи атомов справедливы, этот параметр равен единице. Значения параметра ξ , рассчитанные по формуле (21) и приведенные в табл. 2, показывают, что на основе этих предположений можно определить эффективное число вакансий в реальных инертных газах с соответствующей точностью.

Хотя соотношение $\xi = 1$, устанавливающее связь между удельной энергией образования вакансий и изменением плотности системы связанных атомов, получено в пренебрежении взаимодействием вакансий, оно может выполняться и при нарушении этого условия. По сути дела, оно отражает тот факт, что средняя энергия на атом пропорциональна среднему числу ближайших соседей, которое, в свою очередь, выражается

через плотность системы. Учитывая эту связь, можно получить следующее соотношение между энергией возбуждения ΔH системы связанных атомов в состоянии с заданным объемом, занятым вакансиями, и плотностью системы связанных атомов ρ :

$$\Delta H = \varepsilon(\rho_{sol}/\rho - 1). \quad (22)$$

Это соотношение переходит в $\xi = 1$ для жидкого состояния системы.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАКАНСИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ АТОМОВ

Из анализа статистической суммы возбужденного состояния системы связанных атомов с парным взаимодействием следует, что взаимодействие вакансий имеет принципиальное значение для жидкого состояния системы. Поэтому в жидком состоянии реализуется определенная плотность вакансий. В частности, покажем, что требуется более строгий по сравнению с (14) критерий слабого взаимодействия вакансий, который нарушается для конденсированных инертных газов. Действительно, в рамках модели фиксированных узлов вероятность того, что данная вакансия граничит с другой вакансией, равна $12v/n$ в пределе малого отношения числа вакансий v к числу атомов, т. е. для данной модели критерий слабости взаимодействия вакансий вместо (14) имеет вид

$$n \gg 12v. \quad (23)$$

Как видно, для жидкого состояния реальных инертных газов этот критерий не выполняется, т. е. взаимодействие вакансий существенно для жидкого состояния инертных газов.

Анализ показывает, что модель фиксированных узлов ведет к противоречиям, как только принимается в учет взаимодействие вакансий. Начнем с модели Стирлингера–Вебера [25], в которой вакансии рассматриваются как квазичастицы и учитывается их парное взаимодействие. Тогда число вакансий в жидком состоянии системы следует из условия минимума гамильтониана. Казалось бы, эта модель хорошо стыкуется с моделью фиксированных узлов, где квазичастицами являются пустоты, образовавшиеся в результате удаления атомов из узлов кристаллической решетки. Тогда взаимодействие квазичастиц соответствует взаимодействию ближайших соседей системы. Если использовать это взаимодействие в модели фиксированных узлов, то для получения наблюдаемых параметров плавления реальных конденсированных инертных газов необходимо предположить образование внутри конденсированного инертного газа пузырей, объединяющих десятки моновакансий [26].

Это противоречие свидетельствует о неприменимости модели фиксированных узлов, а не модели Стирлингера–Вебера, учитывающей квадратичное взаимодействие вакансий. Однако модель Стирлингера–Вебера, несмотря на свою логическую последовательность, не подходит для реальных инертных газов, ибо она не позволяет получить жидкое состояние системы связанных атомов как максимум в статистической сумме (см. ниже).

Теперь проанализируем общий характер взаимодействия вакансий. Зададим его в виде $vV(v/n)$, так что энергия связи атомов в возбужденном состоянии рассматриваемой системы связанных атомов имеет вид:

$$E = \varepsilon(n - v) + vV(v/n). \quad (24)$$

Очевидно, при больших v , таких что $v \gg n$, функция взаимодействия вакансий имеет асимптотический вид $V(x) = 1 - 1/x$, $x \gg 1$, однако для анализа фазового перехода нас будут интересовать значения этой функции при малых значениях аргумента. Для анализа ее вида построим статистическую сумму (13) с учетом взаимодействия вакансий, так что вместо формулы (15) для статистической суммы, а также для ее производных имеем следующие соотношения:

$$S = \ln \frac{Z_v}{Z_0} = v \left(1 + \ln h + \ln \frac{n}{v} - \frac{\varepsilon}{T_m} \right) + \frac{W}{T_m}, \quad (25a)$$

$$\frac{dS}{dv} = \ln h + \ln \frac{n}{v} - \frac{\varepsilon}{T_m} + \frac{W'}{T_m}, \quad (25б)$$

$$\frac{d^2S}{dv^2} = -\frac{1}{v} + \frac{W''}{T_m}, \quad (25в)$$

где $W = vV(v/n)$.

Общий вид зависимости для показателя статистической суммы от числа вакансий представлен на рисунке. Первый максимум относится к твердому состоянию системы и достигается при очень малом числе вакансий, когда взаимодействием вакансий можно заведомо пренебречь. Тем самым, этот максимум отвечает относительному числу вакансий в соответствии с формулой (16): $v_{max}/n = \exp(-\varepsilon/T)$; значения этой величины для конденсированных инертных газов при температуре плавления представлены в табл. 2, из которой видна малость этого отношения. После максимума функция $S(v)$ убывает с ростом числа вакансий, пока не включается взаимодействие вакансий. Энергия взаимодействия вакансий имеет знак обратный знаку энергии образования вакансий в твердом состоянии, так что взаимодействие вакансий по мере дальнейшего роста их числа приводит к минимуму функции $S(v)$ и ее последующему возрастанию. Такая ситуация имеет место, например, при степенной зависимости функции $V(v)$, что, в частности, соответствует модели Стиллингера-Вебера.

Для образования второго максимума функции $S(v)$, который соответствует жидкому состоянию, необходим специальный вид функции W , так что уравнение $W' = A$ (где $A = \varepsilon - T \ln(hn/v)$, или

$$V\left(\frac{v}{n}\right) + \frac{v}{n} V'\left(\frac{v}{n}\right) - A = 0, \quad (26)$$

имеет два решения. При такой форме энергии взаимодействия вакансий твердое и жидкое состояния системы связанных атомов, которым соответствуют максимумы на рисунке, существуют и отделены друг от друга. Мы учли, что величина A слабо зависит от числа вакансий; в табл. 2 приведены значения этой функции для инертных газов при температуре плавления, среднее значение этой величины равно 2.8.

Проанализируем уравнения (25) в области жидкого состояния системы связанных атомов. Поскольку функция $S(v)$ пропорциональна числу вакансий или числу атомов системы, для макроскопической системы связанных атомов эта величина стремится к бесконечности. Ширина максимума для статистической суммы составляет величину порядка $v^{1/2}$, т. е. в пределе большого числа атомов макроскопической системы относительная ширина максимума стремится к нулю. По этой причине ширина максимума функции $S(v)$ не имеет принципиального значения. Соответственно, при температуре

плавления требуется равенство максимальных значений функции $S(v)$ для твердого и жидкого состояний. Это ведет к следующему уравнению, связывающему оптимальное число вакансий в жидком состоянии v_{liq} и температуру плавления T_m :

$$\frac{nh}{v_{liq}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_m}\right) = 1 + \ln \frac{hn}{v_{liq}} - \frac{\varepsilon}{T_m} - \frac{V(v_{liq})}{T_m}. \quad (27)$$

Отсюда, в частности, можно определить энергию взаимодействия вакансий $V(v_{liq})$ для жидкого состояния при температуре плавления, т.е. уменьшение удельной энергии образования вакансии в жидком состоянии по сравнению с твердым. Для этого используем соотношение для удельной энергии образования жидкого состояния, $\Delta H_{fus}n = (E - V)v_{liq}$, тогда уравнение (27) приводится к виду

$$\frac{nh}{v_{liq}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_m}\right) = 1 + \ln \frac{hn}{v_{liq}} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_m} \frac{n}{v_{liq}}, \quad (28)$$

причем правая часть уравнения (28) мала. Кроме того, отсюда получим

$$V(v_{liq}) = \varepsilon - \Delta H_{fus}n/v_{liq}. \quad (29)$$

Из уравнения (28) видна важная роль параметра h , который характеризует увеличение статистической суммы отдельного атома при возникновении пустого пространства внутри системы связанных атомов. Располагая только измеренными параметрами плавления конденсированных инертных газов, мы не можем найти для них величину h . Заметим только, что решение уравнения (28) существует при $\ln h > \Delta H_{fus}/T_m - 1$. Далее для определенности положим $h = 100$; соответствующие решения уравнений (28) и (29) для конденсированных инертных газов даны в табл. 2. В этом случае взаимодействие вакансий ведет к их сжатию и уменьшению энергии, затрачиваемой на образование одной вакансии. При этом энергия, затрачиваемая на образование пустого пространства внутри системы связанных атомов, остается пропорциональной его объему, т.е. два эффекта — сжатие вакансий и уменьшение энергии их образования — компенсируют друг друга.

Соотношение (26) не является уравнением для функции $V(v/n)$, а дает ее значение при температуре плавления. Тем самым, анализ этого соотношения не позволяет выяснить вид этой зависимости. Общее требование к функции $V(v/n)$ таково, что соотношение (26) выполняется при двух значениях v . Тогда меньшему значению v_{min}/n соответствует минимум функции $S(v)$, а значение S для жидкого состояния отвечает большему значению v_{liq}/n , удовлетворяющему соотношению (26). Далее мы рассмотрим в качестве примера простейшую зависимость функции $V(v)$, удовлетворяющую данным требованиям:

$$V(x) = C [\exp(-\alpha n/v) - \exp(-k\alpha n/v)]. \quad (30)$$

При такой зависимости от числа вакансий удельная энергия взаимодействия вакансий быстро стремится к нулю при малом числе вакансий и становится равной по порядку величины энергии образования вакансии в твердом состоянии, когда число вакансий и число атомов системы — величины одного порядка. При рассматриваемых условиях (14) нас не интересует этот предельный случай. Для данного вида энергии взаимодействия вакансий соотношение (26) принимает вид

$$(1+x)\exp(-x) - (1+kx)\exp(-kx) = A/C, \quad x = \alpha n/v. \quad (31)$$

Далее мы найдем параметры функции (30) для значений параметра $k = 2$ и $k = 10$. Отметим, что соотношения (26) и (27) с учетом того, что левая часть (27) близка к нулю, ведут к следующему уравнению для аргумента функции (30):

$$1 + x - \frac{(k-1)x}{\exp[(k-1)x] - 1} = \frac{A}{A - T_m}. \quad (32)$$

Для получения численных решений уравнения возьмем средние значения параметров, характеризующие плавление конденсированных инертных газов: $A = 2.8$; $T_m = 0.58$; $n/v_{liq} = 4.2$ (используем приведенные значения параметров, взятые из табл. 1 и 2). Отметим, что функция в левой части уравнения (31) имеет максимум при значении аргумента $x_{max} = \ln k^2 / (k-1)$, когда она равна $1 + kx_{max} / (k+1)$. Большее значение v (или меньшее значение x), удовлетворяющее соотношению (32), относится к жидкому состоянию, а меньшее значение v , являющееся решением уравнения (26), соответствует минимуму функции $S(v)$. Из указанных соотношений получаем для жидкого состояния конденсированных инертных газов $x = 0.89$, $\alpha = 0.22$, $C = 9.1$ в случае $k = 2$ и $x = 0.38$, $\alpha = 0.093$, $C = 3.3$ в случае $k = 10$. Продолжая функцию $V(v/n)$ с полученными параметрами в область меньшего числа вакансий и подправляя значение $A(v)$ за счет уменьшения числа вакансий, для минимума функции $S(v)$ найдем $x = 2.6$, $n/v_{min} = 12$, $A(v_{min}) = 2.2$ в случае $k = 2$ и $x = 1.25$, $n/v_{min} = 13$, $A(v_{min}) = 2.1$ в случае $k = 10$, когда v_{min} соответствует минимуму функции $S(v)$. При этом для твердого и жидкого состояний функция $S(v)/n$ близка к нулю, а в минимуме она равна -1.6 в случае $k = 2$ и -1.0 в случае $k = 10$. Полученные численные значения параметров показывают, что критерий (23) нарушается в минимуме функции $S(v)$, т. е. взаимодействие вакансий становится существенным.

Подведем итоги проведенного анализа. Мы получили, что логарифм статистической суммы как функции числа вакансий должен иметь двугорбую форму, при этом первый максимум соответствует твердому, а второй — жидкому состоянию системы связанных атомов с парным взаимодействием. Такая форма этой зависимости отвечает двум агрегатным состояниям макроскопической системы атомов и требует определенного характера взаимодействия вакансий, которому, в частности, не удовлетворяет степенная зависимость энергии взаимодействия вакансий от их относительного числа. Взаимодействие приводит к сжатию вакансий по мере увеличения их числа, а также к уменьшению энергии образования отдельной вакансии, если ее рассматривать как пустоту после удаления внутреннего атома наружу. В то же время для конденсированных инертных газов удельная энергия образования пустого объема внутри системы связанных атомов сохраняется в процессе перехода от твердого состояния к жидкому. Наряду с этим образование жидкого состояния налагает определенные требования на параметр h , характеризующий увеличение статистической суммы атома в результате образования вакансии.

Таким образом, жидкое состояние системы связанных атомов может быть реализовано только при определенных условиях. Опираясь на параметры конденсированных инертных газов при температуре плавления, мы смогли получить лишь качественную картину перехода системы связанных атомов из твердого состояния в жидкое по мере увеличения числа вакансий внутри нее. Компьютерное моделирование системы связанных атомов, использующее метод молекулярной динамики, позволит понять детали этой картины, в том числе ответить на вопрос, при каком взаимодействии связанных атомов возможно образование жидкого состояния системы.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТРУКТУР ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Переход системы связанных атомов в жидкое состояние сопровождается образованием вакансий внутри нее, что ведет к увеличению объема системы связанных атомов и создает новые возможности для движения атомов. Поскольку каждый атом системы взаимодействует с большим числом атомов, образование вакансий и их существование определяются коллективными эффектами. Видимо, различные коллективные эффекты трудно разделить в силу беспорядочного движения большого числа атомов. Исключение составляет случай взаимодействия структур при фазовом переходе [27], который мы ниже рассмотрим.

Выделим из кристаллической решетки атомов со структурой плотной упаковки кластер из 13 атомов, который состоит из центрального атома и его 12 ближайших соседей, имеет структуру кубоктаэдра, а его поверхность содержит 8 правильных треугольников и 6 квадратов. Этот кластер характеризуется 36 связями между ближайшими соседями внутри кластера, а также 84 связями между атомами кластера и окружающими их атомами кристаллической решетки. Изолированный кластер из 13 атомов может иметь структуру икосаэдра, поверхность которого состоит из 20 правильных треугольников. Такой кластер имеет 42 связи между ближайшими соседями, и хотя длина связей кластера, включающего центральный атом, на 5% меньше длины связей для ближайших поверхностных атомов, структура икосаэдра для рассматриваемого кластера с парным взаимодействием атомов энергетически выгодней, чем структура кубоктаэдра. Взаимодействие с окружающими соседями делает этот переход невыгодным в кристаллической решетке, однако по мере уменьшения плотности системы энергия перехода убывает. Виртуальный переход произвольного кластера внутри системы связанных атомов в структуру икосаэдра и его возвращение в первоначальное состояние могут привести к повороту кластера и тем самым к изменению положений атомов в кристаллической решетке. Это означает другой характер перемещения атомов внутри системы по сравнению с диффузией дырки внутри кристаллической решетки. Тем самым, данный механизм перехода отвечает другой природе жидкого состояния по сравнению с отвечающим модели фиксированных узлов.

Оценим энергетические параметры рассматриваемого перехода как функцию плотности системы. Для простоты будем считать, что параметры выделенного кластера не зависят от плотности решетки, а расстояние от центрального до окружающих кластер атомов определяется средней плотностью атомов. Тогда энергия связи системы E , в которую мы включим энергию связи атомов в кластере и энергию взаимодействия атомов кластера с окружающими атомами, равна

$$E = 120 - 90(a - R_e)^2 U'' \quad (33a)$$

где за единицу энергии взята глубина ямы в потенциале парного взаимодействия атомов D , a — постоянная решетки, R_e — равновесное расстояние между атомами в двухатомной молекуле, U — потенциал парного взаимодействия атомов, а его вторая производная берется при равновесном расстоянии между атомами. Формула (33a) соответствует случаю $a - R_e \ll R_e$, а плотность атомов ρ связана с постоянной решетки соотношением $\rho = \sqrt{2}/a^3$. При вычислении энергии связи атомов E' в случае, когда кластер образует структуру икосаэдра, мы используем короткодействующий потенциал взаимодействия атомов, включающий только притяжение, и проведем усреднение по положению окру-

жающих атомов на сфере, где они находятся. Это дает [27]

$$E' = 42 + 34 / \left(R_e \sqrt{U''} \right). \quad (336)$$

Если использовать в качестве парного потенциала взаимодействия обрезанный потенциал Ленарда-Джонса, так что в решетке имеет место только взаимодействие между ближайшими соседями (т.е. $U'' = 72/R_e^2$), то пересечение уровней энергии (33) произойдет при $a/R_e = 1.11$ или при плотности системы $0.74\rho_0$, где $\rho_0 = \sqrt{2}/R_e^3$, тогда как плотность конденсированных инертных газов в жидком состоянии при температуре плавления равна примерно $0.8\rho_0$, что грубо согласуется с проведенной оценкой.

Вычислим статистическую сумму Z_{rot} , относящуюся к вращению кластера внутри системы связанных атомов. Если это вращение свободное, она равна $Z_{rot} = T/B$, где T — температура системы в энергетических единицах, $B = \hbar^2/(2I)$ — вращательная постоянная кластера, I — его момент инерции. Вращательную постоянную кластера можно связать с вращательной постоянной двухатомной молекулы B_{mol} с учетом равенства равновесного расстояния в молекуле и расстояния между поверхностными и центральным атомом кластера. Это дает $B = B_{mol}/24$, так что при температуре плавления T_m имеем

$$Z_{rot} = 24T_m/B_{mol}. \quad (34)$$

В табл. 2 даны значения статистической суммы за счет вращения кластеров внутри конденсированных инертных газов при температуре плавления.

Если рассматривать плавление конденсированных инертных газов как результат структурного перехода, так что увеличение плотности системы в твердом состоянии создает возможность свободного вращения рассматриваемых кластеров внутри системы, то условие плавления имеет вид

$$Z_{rot} \exp(-\Delta E/T_m) = 1. \quad (35)$$

Здесь ΔE — удельная энергия перехода. Если ее относить к 13 атомам, т.е. $\Delta E = 13\Delta H_{fus}$, мы получим, что условие (35) не выполняется при температуре плавления для конденсированных инертных газов. Это означает, что структурный переход как коллективное явление внутри системы связанных атомов с парным взаимодействием не составляет основу плавления конденсированных инертных газов, хотя его роль может проявляться в свойствах жидкого состояния, в том числе, и критических явлениях.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что жидкое состояние системы связанных атомов с парным взаимодействием может реализоваться при определенных условиях, в том числе при определенном характере взаимодействия вакансий внутри системы. Этот анализ опирается на параметры плавления конденсированных инертных газов, что дает две точки на зависимости статистической суммы системы связанных атомов от числа вакансий. Более полную картину рассматриваемого явления могло бы дать компьютерное моделирование системы методом молекулярной динамики, которое, в принципе, позволяет получить статистическую сумму как функцию объема системы. Возможно,

на первом этапе было бы проще исследовать поверхностное плавление, когда система связанных атомов образует слой атомов на подложке.

Литература

1. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Москва (1975).
2. I. Z. Fisher, *Statistical Theory of Liquids*, Chicago, University of Chicago (1966).
3. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford, Clarendon Press (1971).
4. A. R. Ubbelohde, *The Molten State of Matter*, Chichester, Wiley (1978).
5. R. S. Berry, J. Jellinek, and G. Natanson, *Phys. Rev. A* **30**, 919 (1984).
6. J. Jellinek, T. L. Beck, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **84**, 2783 (1986).
7. T. L. Beck, J. Jellinek, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **87**, 545 (1987).
8. T. L. Beck and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **88**, 3910 (1988).
9. R. S. Berry, T. L. Beck, H. L. Davis, and J. Jellinek, *Adv. Chem. Phys.* **90**, 75 (1988).
10. D. J. Wales and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **92**, 4283 (1990).
11. D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 419 (1990).
12. H. P. Cheng and R. S. Berry, *Phys. Rev. A* **45**, 7969 (1992).
13. R. E. Kunz and R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3987 (1993).
14. R. S. Berry, *Chem. Phys.* **93**, 1895 (1993).
15. R. E. Kunz and R. S. Berry, *Phys. Rev. E* **49**, 1895 (1994).
16. Б. М. Смирнов, *УФН* **164**, 1165 (1994).
17. В. С. Воробьев, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 557 (1995).
18. В. С. Воробьев, А. В. Елецкий, *ТВТ* **33**, 862 (1995).
19. R. A. Aziz and M. J. Slaman, *Chem. Phys.* **130**, 187 (1989).
20. R. A. Aziz and M. J. Slaman, *J. Chem. Phys.* **92**, 1030 (1990).
21. A. K. Dham, A. R. Allnatt, W. J. Meath, and R. A. Aziz, *Mol. Phys.* **67**, 1291 (1989).
22. A. K. Dham, W. J. Meath, A. R. Allnatt, R. A. Aziz, and M. J. Slaman, *Chem. Phys.* **142**, 173 (1990).
23. *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by D. R. Lide, CRC Press, London (1993–1994).
24. *Справочник*, под ред. И. К. Кикоина, Энергоатомиздат, Москва (1994).
25. F. H. Stillinger and T. A. Weber, *J. Chem. Phys.* **81**, 5095 (1984).
26. Б. М. Смирнов, *УФН* **162**(12), 97 (1992).
27. В. М. Smirnov, *Phys. Scripta* **48**, 483 (1993); **50**, 427 (1994).