

И. П. БАЗАРОВ

К ТЕОРИИ ПЛАВЛЕНИЯ

Развивается теория плавления кристаллов исходя из асимметрии межмолекулярных сил на основе вариационного принципа Н. Н. Боголюбова.

Трудности вычисления статистического интеграла Z системы взаимодействующих частиц

$$Z = \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\tau, \quad (1)$$

где H — функция гамильтона системы, $\theta = kT$, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, $d\tau$ — элемент фазового объема

не позволяют еще в настоящее время найти уравнение состояния твердых и жидких тел. Поэтому остается открытым вопрос о последовательной теории плавления — фазового перехода твердое тело — жидкость. Хотя и установлено, что плавление представляет собой процесс скачкообразного перехода из состояния дальнего порядка в расположение атомов в кристалле в состояние ближнего порядка их расположения в жидкости, природа этого перехода не до конца выяснена.

1. Линдеман [1] впервые высказал предположение, что плавление обусловлено возрастанием амплитуды атомных колебаний в кристалле с повышением температуры и наступает при столкновении атомов. Таким образом, механизм нарушения высокого порядка в расположении атомов кристалла при его плавлении, по Линдеману, есть столкновение атомов. Температура плавления T_n определяется при этом из уравнения

$$\frac{1}{2} m\omega^2 x_{\max}^2 = kT_n, \quad (2)$$

где m — масса атома, ω — частота его колебаний около положения равновесия, x_{\max} — максимальная амплитуда колебаний при столкновении соседних атомов. Несмотря на более чем сомнительное обоснование, формула Линдемана (2) при надлежащем подборе значения x_{\max} хорошо оправдывается на опыте для большого числа тел*.

* Это является хорошей иллюстрацией того, что любую «не слишком дикую» физическую формулу, содержащую достаточное количество неопределенных постоянных, всегда можно подвести под экспериментальные результаты.

Я. И. Френкель и С. Е. Бреслер [2] объясняли нарушение порядка в строении кристалла, приводящее к его плавлению, возникновением в кристалле «дырок», т. е. вакантных узлов кристаллической решетки. В том случае, когда число таких дырок превысит предельное более или менее произвольное значение, наступает плавление.

Леннард-Джонс и Девоншайр [3] несколько улучшили этот механизм плавления. Наряду с дырками они использовали и дислоцированные атомы; процесс разупорядочения атомов кристалла они сводили к постепенной диссоциации кристаллической решетки, т. е. переходу части атомов из узлов в междоузлия. При этом междоузлия основной решетки рассматриваются как узлы другой решетки, вставленной в первую. Таким образом, кристалл трактуется как бинарный сплав атомов и дырок, расположенных в порядке строгого чередования. С повышением температуры из-за теплового движения степень дальнего порядка в чередовании атомов и дырок постепенно уменьшается, и когда она обращается в нуль, кристалл плавится.

Как против чисто дырочного, так и против «диссоциативного» механизма разупорядочения и плавления кристаллических тел можно выставить ряд серьезных возражений [2], поэтому эти схемы следует рассматривать лишь как грубые качественные модели, а не адекватные теории плавления.

Был сделан ряд попыток интерпретировать плавление как механическую неустойчивость решетки. Так, Герцфельд и Гепперт-Майер [4] точку плавления характеризовали обращением в нуль изотермического модуля сжатия $\epsilon_T = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$. Если увеличить объем, то ϵ_T должен стать отрицательным, т. е. тело вместо противодействия своему сжатию способствовало бы ему. Это означает, что точка $\epsilon_T = 0$ является механически неустойчивой.

М. Борн [5] отождествлял температуру плавления с той температурой, при которой модуль сдвига тела обращается в нуль.

Обе эти попытки построения теории плавления не увенчались успехом [6], так как в действительности плавление наступает задолго до того, как кристаллическая решетка становится неустойчивой по отношению к сжатию или сдвигу.

Термодинамическая теория плавления была развита Моттом [7]. Он исходил из предположения, что тепловое движение в жидкости в основном имеет такой же характер, как и в твердых телах: отдельные атомы жидкости также колеблются около некоторых положений, но с меньшей частотой, чем в кристалле. Полученная им формула для температуры плавления удовлетворительно соответствует опыту для одних металлов и оказывается неверной для других.

В настоящее время мы не имеем еще законченной теории плавления. В [8] вопрос о плавлении рассматривался на основе статистического вариационного принципа (теоремы) Н. Н. Боголюбова. В настоящей работе мы хотим, используя тот же принцип, более последовательно развить теорию плавления. Вариационный принцип Н. Н. Боголюбова позволяет сделать оценку свободной энергии системы взаимодействующих частиц и исследовать статистические свойства системы в довольно широком диапазоне температур.

Плавление, т. е. процесс перехода системы из состояния высокого порядка в расположении атомов в кристалле в состояние относительно низкого порядка их расположения в жидкости, обусловлено не аморфизацией кристалла (т. е. образованием дырок), а происходит, по нашему мнению, вследствие асимметрии межатомных сил, которое особенно

сильно сказывается при относительно больших колебаниях атомов. Отталкивание между атомами возрастает быстрее при сближении, чем притяжение при их удалении. Это приводит к тому, что при больших амплитудах колебаний правильное положение атомов перестает быть термодинамически выгодным и кристаллическая решетка рушится.

С физической точки зрения при колебании атомов в кристаллической решетке проявляются две противоположные тенденции: с одной стороны, каждый отдельный атом при отклонении от положения равновесия в силу механической устойчивости возвращается в равновесное положение; с другой — из-за асимметрии межатомных сил, приводящей к удалению атомов друг от друга при их колебаниях, атомы становятся менее связанными и более свободными, что ведет к коллективному эффекту — росту энтропии всей совокупности атомов. С повышением температуры коллективная тенденция преобладает над индивидуальной — возрастает беспорядок, так как атомы уже не возвращаются в фиксированные положения равновесия при дальнейшем сообщении теплоты кристаллу, кристалл плавится; при этом наблюдается скачок энтропии и объема, и наступает равновесие между твердой и жидкой фазами. Статистический вариационный принцип Н. Н. Боголюбова позволяет определить эту температуру — температуру плавления. Мы получим его для классических систем несколько другим путем, чем это было сделано в квантовом случае самим Н. Н. Боголюбовым*.

2. Известно, что основной задачей статистической теории равновесных состояний классических систем является определение статистического интеграла (1). Точное вычисление Z в общем случае связано с большими трудностями. Поэтому в статистической физике известны различные приближенные методы его определения. Статистический вариационный принцип Н. Н. Боголюбова является одним из таких методов. Этот принцип позволяет определить верхнюю границу свободной энергии системы без разложения по степеням какого-либо малого параметра:

$$F = -\theta \ln Z. \quad (3)$$

Пусть H — гамильтониан системы. Разделим его на две части

$$H = H_0 + H_1, \quad (4)$$

причем нулевой гамильтониан H_0 выбирается так, чтобы соответствующий ему статистический интеграл Z_0 вычислялся без труда. Этот выбор неоднозначен, поэтому H_0 будет зависеть от некоторых параметров a_i разделения гамильтониана H . Статистический интеграл (1) системы равен

$$Z = \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\tau = \int e^{-\frac{H_0}{\theta}} d\tau \frac{\int e^{-\frac{H_1}{\theta}} e^{-\frac{H_1}{\theta}} d\tau}{\int e^{-\frac{H_0}{\theta}} d\tau} = Z_0 \langle e^{-\frac{H_1}{\theta}} \rangle_0, \quad (5)$$

где $\langle \dots \rangle_0$ — среднее значение соответствующей величины по ансамблю с гамильтонианом H_0 . Так как среднее значение степени $\langle e^{\varphi(x)} \rangle$ больше или равно** степени $e^{\langle \varphi(x) \rangle}$ с тем же основанием, но со средним показателем степени $\langle \varphi(x) \rangle$

$$\langle e^{\varphi(x)} \rangle \geq e^{\langle \varphi(x) \rangle}, \quad (6)$$

* Установление статистического вариационного принципа по Н. Н. Боголюбову и различные применения его к исследованию статистических систем см. в [9].

** Доказательство этого неравенства см. в приложении.

$$Z \geq Z_0 e^{\langle -\frac{H_1}{\theta} \rangle}$$

и

$$\ln Z \geq \ln Z_0 - \frac{1}{\theta} \langle H_1 \rangle_0.$$

Поэтому для свободной энергии получаем

$$F \leq F(a_i) = F_0 + \langle H_1 \rangle_0. \quad (7)$$

Это неравенство, определяющее верхнюю границу свободной энергии, и представляет собой вариационную теорему (принцип) Н. Н. Боголюбова. Наилучшее значение свободной энергии получается тогда, когда параметры a_i , являющиеся вариационными параметрами, определяются из условия максимума верхней границы $F(a_i)$:

$$: \frac{\partial F}{\partial a_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots).$$

Если в H_1 входит только часть энергии взаимодействия, то, разделяя полную энергию взаимодействия U на U_0 и U_1 , можем, подобно (7), записать выражение для свободной энергии, соответствующей лишь конфигурационной части статистического интеграла, в виде

$$F \leq F_0 + \langle U_1 \rangle_0, \quad (8)$$

где F_0 — свободная энергия при энергии U_0 , а $\langle U_1 \rangle_0$ — усредненное по U_0 значение энергии U_1 .

3. За исключением области очень низких температур, свойства кристаллической решетки нечувствительны к виду распределения возможных частот в ней. Поэтому мы будем исходить из эйнштейновской модели кристалла как совокупности частиц, колеблющихся независимо друг от друга около своих положений равновесия с одной и той же частотой ω .

Пусть энергия взаимодействия двух атомов кристаллов i и k , находящихся на расстоянии r_{ik} , равна $\Phi(r_{ik})$. Тогда энергия моля кристалла будет

$$U = \sum_{1-i < k \leq N} \Phi(r_{ik}) \quad (9)$$

(N — число Авогадро). Разделим энергию U на две части U_1 и U_0 . Пусть U_0 — энергия гармонически колеблющихся атомов с частотой ω — равна:

$$U_0 = \sum_N u_0, \quad u_0 = \begin{cases} \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 & r < b, \\ 0 & r > b, \end{cases}$$

где m , u_0 , b — соответственно масса, энергия и размер области колебаний атома. Тогда

$$\langle U_1 \rangle_0 = \left\langle \sum_{i < k} \Phi(r_{ik}) - U_0 \right\rangle_0 = \frac{\sum \int \Phi(r_{ik}) e^{-\frac{U_0}{\theta}} \vec{dr}_1 \vec{dr}_2 \dots \vec{dr}_N}{\int e^{-\frac{U_0}{\theta}} \vec{dr}_1 \vec{dr}_2 \dots \vec{dr}_N} - N \langle u_0 \rangle_0, \quad (10)$$

и согласно (8) свободная энергия кристалла равна

$$F \ll F(\omega, b) = -3N\theta \ln \int_{-b}^b e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2\theta}} dx + \langle U_1 \rangle_0. \quad (11)$$

Рассмотрим кристалл, в котором число ближайших соседей (координационное число) у каждого атома равно z , и учтем взаимодействие атомов только с ближайшими соседями. Тогда

$$\begin{aligned} \langle U_1 \rangle_0 &= \frac{1}{2} Nz \langle \Phi(r_{12}) \rangle - N \langle u_0 \rangle_0, \\ \langle \Phi(r_{12}) \rangle_0 &= \frac{\int \Phi(r_{12}) e^{-\frac{m\omega^2}{2\theta}(r_1^2 + r_2^2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{\int e^{-\frac{m\omega^2}{2\theta}(r_1^2 + r_2^2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}, \\ \langle u_0 \rangle_0 &= \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \int_0^b e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2\theta}} r^2 dr. \end{aligned}$$

Так как $r_{12} = |\vec{r}_{12}| = |\vec{a} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1|$, где \vec{a} — расстояние между положениями равновесия атомов в решетке, \vec{r}_1 и \vec{r}_2 — отклонения атомов от своих положений равновесия, то вводя переменную $\vec{\xi} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, получим

$$\langle \Phi(r_{12}) \rangle_0 = \langle \Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|) \rangle_0 = \frac{\int \Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|) e^{-\frac{m\omega^2 \xi^2}{4\theta}} d\vec{\xi} \int e^{-\frac{m\omega^2}{\theta} \left(\vec{r}_1 + \frac{\vec{\xi}}{2}\right)^2} d\vec{r}_1}{\int e^{-\frac{m\omega^2 \xi^2}{4\theta}} d\vec{\xi} \int e^{-\frac{m\omega^2}{\theta} \left(\vec{r}_1 + \frac{\vec{\xi}}{2}\right)^2} d\vec{r}_1}, \quad (12)$$

где интегрирование по $d\vec{r}_1$ ведется по области колебаний атома, определяемой параметром b (по $d\vec{\xi}$ — по области, пропорциональной этому параметру и определяемой параметром $c = 2b$). Таким образом,

$$\begin{aligned} F \ll F(\omega, b) &= -3N\theta \ln \int_{-b}^b e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2\theta}} dx + \\ &+ \frac{1}{2} Nz \frac{\int \Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|) e^{-\frac{m\omega^2 \xi^2}{4\theta}} d\vec{\xi} \int e^{-\frac{m\omega^2}{\theta} \left(\vec{r}_1 + \frac{\vec{\xi}}{2}\right)^2} d\vec{r}_1}{\int e^{-\frac{m\omega^2 \xi^2}{4\theta}} d\vec{\xi} \int e^{-\frac{m\omega^2}{\theta} \left(\vec{r}_1 + \frac{\vec{\xi}}{2}\right)^2} d\vec{r}_1} - N\theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \int_0^b e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2\theta}} r^2 dr. \quad (13) \end{aligned}$$

Как видим, выражение $F(\omega, b)$, аппроксимирующее свободную энергию кристалла, является сложной функцией параметров ω и b . Нетрудно, однако, установить, что в области малых ω ($\frac{m\omega^2}{\theta} b^2 \ll 1$) она не имеет минимума (при $\omega = 0$ $F(\omega, b)$ имеет максимум). В области же больших ω свободная энергия имеет минимум. Значение $F(\omega, b)$ в этой области можно найти, если в (13) все интегралы, кроме интеграла с $\Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|)$, брать в бесконечных пределах. Тогда получим

$$\begin{aligned} F(\omega, b) &= 3N\theta \ln \theta \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta} + \frac{Nzm\omega^2}{16\pi\theta}} \sqrt{\frac{m}{\pi\theta}} \times \\ &\times \int \Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|) e^{-\frac{m\omega^2 \xi^2}{4\theta}} d\vec{\xi} - \frac{3}{2} N\theta. \quad (14) \end{aligned}$$

Из условия $\frac{\partial F}{\partial \omega} = 0$ найдем уравнение для $\omega = \omega(\theta)$, при котором $F(\omega, b)$ имеет минимум

$$1 + \frac{mz\omega^3}{16\pi\theta^3} \sqrt{\frac{m}{\pi\theta}} \int \Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|) e^{-\frac{m\omega^2}{4\theta} \xi^2} d\vec{\xi} - \frac{m^2z\omega^5}{96\pi\theta^3} \sqrt{\frac{m}{\pi\theta}} \int \Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|) e^{-\frac{m\omega^2\xi^2}{4\theta}} d\xi^2 \vec{\xi} = 0. \quad (15)$$

При некоторой температуре $\theta = \theta_0$ частота ω становится комплексной. Эта температура и будет температурой плавления, так как исчезновение при θ_0 действительной частоты ω колебаний атомов около определенных положений равновесия есть исчезновение кристаллического состояния.

Если в (15) разложить $\Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|)$ по степеням $\vec{\xi}$ и ограничиться учетом лишь члена с ξ^2 , то, распространяя интегрирование в (15) на всю бесконечную область, найдем ω , при котором $F(\omega, b)$ имеет минимум

$$\omega^2 = \frac{z}{3m} \nabla^2 \Phi(a). \quad (16)$$

Отсюда видно, что при учете лишь гармонических членов в выражении потенциальной энергии уравнение (15) не приводит к плавлению, так как при этом ω согласно (16) не зависит от температуры и ни при каком θ не становится комплексной. При учете в разложении $\Phi(|\vec{a} + \vec{\xi}|)$ членов четвертого порядка по $\vec{\xi}$ из (15) получаем следующее выражение для ω :

$$\omega^2 = \frac{z}{6m} \nabla^2 \Phi \pm \sqrt{\left(\frac{z}{6m} \nabla^2 \Phi\right)^2 + \frac{z\theta}{3m^2} \left(\nabla^4 \Phi + 2 \sum_{\substack{1 \leq i \leq 3 \\ i+1 \leq k \leq 3}} \frac{\partial^4 \Phi}{\partial x_i^2 \partial x_k^2}\right)}.$$

Плавление наступает при $\theta = \theta_0$, равном

$$\theta_0 = -\frac{z}{12} \frac{(\nabla^2 \Phi)^2}{\nabla^4 \Phi + 2 \sum \frac{\partial^4 \Phi}{\partial x_i^2 \partial x_k^2}}. \quad (17)$$

Поскольку $\theta_0 > 0$, то из (17) находим, что в рассматриваемом приближении должно выполняться условие

$$\nabla^4 \Phi + 2 \sum_{\substack{1 \leq i \leq 3 \\ i+1 \leq k \leq 3}} \frac{\partial^4 \Phi}{\partial x_i^2 \partial x_k^2} < 0. \quad (18)$$

Если же для некоторого межмолекулярного потенциала $\Phi(r)$ условие (18) не выполняется, то это будет указывать на недостаточность в данном случае взятого приближения; при лучшем учете ангармоничности можно найти θ_0 и в этом случае.

Так, условие (18) не выполняется при потенциале Леннарда-Джонса, в то время как уравнение (15) дает определенное значение температуры плавления $\theta_0 = kT_n$ для кристаллов инертных газов с таким потенциалом.

Поскольку потенциал Леннарда-Джонса является модельным, то он пригоден лишь для качественных исследований и оценочных расчетов.

Численное решение уравнения (15) при варьированном значении параметра b для кристаллов инертных газов Ar, Ne, Kr, Xe приводит к значениям T_n , превышающим экспериментальные температуры плавления $T_n^{\text{экс}}$ этих кристаллов. Однако отношение $T_n/T_n^{\text{экс}}$ для всех четырех кристаллов одно и то же и равно примерно 2 (для аргона $T_n = 173^\circ \text{K}$ вместо $T_n^{\text{экс}} = 84^\circ \text{K}$). Так что, если по результату с одним каким-либо кристаллом (например, Ar) изменить в (15) масштаб температуры (уменьшить в 2 раза), то во всех остальных случаях (для кристаллов Ne, Kr, Xe) из (15) мы можем получать температуры плавления, точно равные экспериментальным.

Значение параметра b , входящего в (15), найдем согласно вариационной теореме Н. Н. Боголюбова из условия $\frac{\partial F}{\partial b} = 0$.

В случае кристаллов инертных газов величина этого параметра, определяющего амплитуду колебаний атома около положения равновесия, составляет при плавлении 0,1 расстояния между атомами в кристаллической решетке. Отсюда особенно ясно видна неправильность представления Линдемана [1] о плавлении кристаллов.

Выражаю глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за ценное обсуждение работы и В. Б. Гласко за помощь при численных оценках.

Приложение

Пусть $f(t) = \ln \langle e^{\varphi t} \rangle$, где $\varphi = \varphi(x)$ и $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по совокупности переменных x .

Тогда

$$f'(t) = \frac{\langle \varphi e^{\varphi t} \rangle}{\langle e^{\varphi t} \rangle},$$

$$f''(t) = \frac{\langle \varphi^2 e^{\varphi t} \rangle \langle e^{\varphi t} \rangle - \langle \varphi e^{\varphi t} \rangle^2}{\langle e^{\varphi t} \rangle^2}.$$

Согласно известному неравенству Буняковского — Шварца получим

$$\left[\int_a^b F(x) \Phi(x) dx \right]^2 \leq \int_a^b F^2(x) dx \int_a^b \Phi^2(x) dx.$$

Полагая $F = \varphi e^{\frac{\varphi t}{2}}$ и $\Phi = e^{\frac{\varphi t}{2}}$, получим

$$\langle \varphi e^{\varphi t} \rangle^2 \leq \langle \varphi^2 e^{\varphi t} \rangle \langle e^{\varphi t} \rangle$$

и, следовательно, $f''(t) \leq 0$.

Но

$$f(1) = f(0) + f'(0) + \frac{1}{2} f''(\xi),$$

где

$$0 < \xi < 1.$$

Поэтому $f(1) \geq f(0) + f'(0)$

или

$$\ln \langle e^{\varphi(x)} \rangle \geq \langle \varphi(x) \rangle;$$

и

$$\langle e^{\varphi(x)} \rangle \geq e^{\langle \varphi(x) \rangle}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Lindemann F. A. Phys. Zeitschr., **11**, 609, 1910.
2. Френкель Я. И. Собр. избр. трудов, т. 3, 1959.
3. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F. Proc. Roy. Soc., **A 169**, 317, 1939.
4. Herzfeld K., Göppert-Mayer M. Phys. Rev., **40**, 995, 1934.
5. Born M. J. Chem. Phys., **7**, 591, 1939.
6. Fürth. Proc. Cambr. Phil. Soc., **37**, 34, 1941.
7. Mott N. F. Proc. Roy. Soc., **A 146**, 465, 1934.
8. Базаров И. П. ДАН СССР, **135**, 1351, 1960.
9. Квасников И. А. Диссертация. Математический институт им. В. А. Стеклова АН СССР, 1959.

Поступила в редакцию
14. 6 1962 г.

Кафедра
статистической физики
и механики