

## ОБ ОПТИМАЛЬНОЙ ДОЛЕ ПУСТОТ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ

*В. С. Воробьев\**

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

Поступила в редакцию 19 апреля 1999 г.

На основе укороченного межчастичного леннард-джонсоновского потенциала записана свободная энергия кристалла, содержащего некоторую долю пустот. Выполнена минимизация свободной энергии по доле пустот при постоянных давлении и температуре. Показано, что для каждого давления оптимальная доля пустот при увеличении температуры долгое время остается меньшей процента. Однако при достижении некоторой температуры она резко возрастает и достигает значения порядка уровня перколяции по пустотам в кристалле,  $\sim 0.125$ . При этом происходит переход кристалла в жидкое состояние. Полученная таким способом зависимость температуры перехода от давления — кривая плавления — хорошо согласуется с экспериментальными данными по плавлению затвердевших инертных газов.

PACS: 05.70.a, 65.10+h

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих работах [1–4] полагается, что главной причиной отличия жидкого состояния от кристаллического является существование в кристалле определенной доли пустот (voids). Так, в [1, 2] методами молекулярной динамики исследуется распределение пустот по размерам и их влияние на термодинамические свойства. Наличие пустот приводит к некоторому уменьшению глубины кривой полной потенциальной энергии, числа ближайших соседей и увеличению среднего расстояния между ними. Так как пустоты могут размещаться различными способами, в кристалле возникает добавочный отрицательный вклад в свободную энергию, так называемая конфигурационная составляющая. При определенных условиях она может компенсировать уменьшение глубины потенциальной ямы, тогда состояние кристалла с определенной долей пустот станет термодинамически более выгодным, чем чисто кристаллическое состояние. На основе уравнений состояния жидкости, полученных с привлечением экспериментальных данных [4–7], удалось выяснить, что конфигурационная составляющая, отнесенная к температуре, в диапазоне существования жидкого состояния является практически постоянной величиной и ее значения по разным данным лежат в пределах  $0.7 \div 0.8$  и близки к  $\ln 2$  [6, 7]. Это означает, что если конфигурационная составляющая порождается пустотами, то доля пустот в жидкости должна слабо меняться. Это обстоятельство противоречит элементарной теории возникновения вакансий в кристалле [8, 9], согласно которой доля вакансий должна экспоненциально зависеть от температуры.

\* E-mail: vsv@rinet.ru

В настоящей работе рассматривается термодинамика кристалла, содержащего определенную долю пустот. Расчеты проведены для молекулярных кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой, взаимодействующих посредством короткодействующего потенциала. Как известно, в этом случае все термодинамические величины могут быть представлены как безразмерные функции массы  $m$ , температуры  $T$ , глубины межмолекулярного потенциала  $D$  и равновесного межмолекулярного расстояния  $R$ . Как следствие, справедлив закон соответственных состояний. Класс веществ, удовлетворяющий перечисленным выше требованиям, достаточно широк и включает сжиженные и затвердевшие инертные газы, конденсированные состояния таких газов как  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , фуллерит и др. Существенно также, что имеется богатейшая экспериментальная информация о термодинамических свойствах этой группы веществ, которая может служить тестом для теоретических моделей.

Вначале рассматривается влияние пустот на основные характеристики кристалла: параметр плотной упаковки, число ближайших соседей и расстояние между ними, а также записывается выражение для конфигурационной составляющей. Затем с помощью укороченного лэннард-дженсоновского потенциала записывается выражение для потенциальной энергии кристалла при наличии пустот и на его основе выводится экстраполяционная формула для максимальной частоты колебаний — дебаевской температуры, находится соответствующий коэффициент Грюнайзена и тем самым — вклад колебаний в свободную энергию. Свободная энергия минимизируется по доле пустот при постоянных давлении и температуре. Вычислены оптимальные доли пустот в зависимости от давления и температуры. Показано, что при фиксированном давлении ее значения вплоть до некоторой температуры остаются на уровне меньшем процента. Термодинамический потенциал имеет четко выраженный минимум при этой доле пустот. Начиная с некоторых температур, доля пустот резко возрастает и при достижении некоторого максимального значения температуры обнаруживает обратный ход. Термодинамический потенциал как функция доли пустот при этом значении температуры монотонно убывает, но имеет горизонтальное плато. При этом происходит скачкообразное увеличение доли пустот от малых значений до значений, превышающих порог перколяции. Происходит плавление кристалла. Оптимальная доля пустот при температуре перехода слабо зависит от давления, и ее значения близки к уровню перколяции. Соответственно и слабо меняется конфигурационная составляющая свободной энергии, и ее значения соответствуют значениям, полученным ранее на основе обработки экспериментальной информации. Зависимость температуры перехода от давления дает кривую плавления. Последняя находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по плавлению затвердевших инертных газов. Показано также, что переход из кристаллического в жидкое состояние становится термодинамически выгодным при давлениях  $p \geq 0$  и температурах  $T > 0.58D$  в полном согласии с экспериментальными данными.

## 2. ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛА ПРИ НАЛИЧИИ ПУСТОТ

Пусть в молекулярном кристалле с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) возникло некоторое количество пустот с относительной долей равной  $\nu$ . Пока пустот мало и они изолированы друг от друга, их влияние на свойства кристалла невелико. Качественные изменения произойдут, когда доля пустот достигнет уровня

перколяции. Для гранецентрированного кристалла уровень перколяции по связям дается известной формулой [10]

$$\nu_c = \frac{d}{(d-1)Z} = 1/8, \quad (1)$$

где  $Z = 12$  — число ближайших соседей,  $d$  — размерность. Оценим некоторые параметры кристалла при такой доле пустот.

Прежде всего рассмотрим параметр плотной упаковки, определяемый как доля полного объема кристалла, занятого сферами с центрами в узлах решетки и с радиусами, равными половине среднего расстояния между ближайшими соседями. Как известно, в молекулярном кристалле с ГЦК-решеткой этот параметр плотной упаковки равен  $\phi_k = \pi/3\sqrt{2} = 0.74$ . При наличии пустот он уменьшится и станет равным  $\phi_l = \phi_k(1 - \nu_c) = 7\pi/24\sqrt{2} \simeq 0.6479$ . Последнее значение весьма близко к параметру случайной плотной упаковки, который, согласно данным, приведенным в [3], равен  $\phi_c = 0.644$ . Во многих работах отмечалось, что такой параметр упаковки уже характеризует структурные свойства жидкости.

В ГЦК-решетке каждый атом имеет  $Z = 12$  ближайших соседей. В кристалле с пустотами их число уменьшится и станет  $Z_\nu = 12(1 - \nu_c)$ . Полагая  $\nu_c = 1/8$ , получаем  $Z_\nu = 10.5$ . Последнее значение числа ближайших соседей в первой координационной сфере хорошо согласуется с приведенными, например, в [11] данными, полученными на основе обработки многочисленных экспериментов. Отметим, что величину  $(1 - \nu_c)$  можно трактовать как вероятность обнаружить частицу в данной точке, а  $\nu_c$  — вероятность найти пустоту.

Наличие пустот также несколько меняет расстояние между ближайшими соседями в кристалле. Объем на частицу увеличивается в  $1/(1 - \nu_c)$  раз. Однако при расчете среднего расстояния между ближайшими соседями нужно учесть ближний порядок, который сохраняется и в системе с пустотами. Увеличение этого расстояния может быть связано с некоторым уменьшением числа ближайших соседей во второй координационной сфере. В ГЦК-решетке таких соседей шесть, и в слое вторых соседей возникает  $6\nu_c$  пустот. Это приводит к увеличению относительного объема, приходящегося на одного ближайшего соседа, на величину равную

$$g(\nu) = 1 + \frac{6\nu}{12} = 1 + \frac{\nu}{2}. \quad (2)$$

Для  $\nu_c = 1/8$  величина  $g(1/8) \simeq 1.063$ . Примерно в таком отношении находятся удельные объемы жидкой и твердой фаз для Ag и Ne при нулевых температурах. Информация об этих величинах ранее была получена в [7] на основе обработки массива экспериментальных данных.

Размещение пустот по кристаллу может быть реализовано различным числом способов. Величина, пропорциональная логарифму этого числа, образует конфигурационную составляющую свободной энергии и служит мерой разупорядоченности системы. Запишем эту величину в виде

$$F_c = -kT \ln \frac{[N(1 + \nu)]!(2Z)^{N\nu}}{N!(N\nu)!}, \quad (3)$$

где  $N$  — число частиц,  $2Z = 24$  — статистический вес пустоты, равный числу мест, которые могут занять 12 ближайших соседей, окружающих пустоту (каждый из них может находиться в двух положениях).

Используя формулу Стирлинга, получаем

$$F_c = -TN \ln \left[ \frac{(1 + \nu)^{1+\nu} 24^\nu}{\nu^\nu} \right] = -TN \ln s(\nu). \quad (4)$$

Отметим, что  $s(1/8) \simeq 2.166$  и  $\ln s \simeq 0.77$ . Близкие к этому значению величины конфигурационной составляющей были найдены из различных соображений в работах [4–7].

Таким образом, когда доля пустот в кристалле достигает уровня перколяции, мы получаем многие параметры, характерные уже для жидкого состояния. Перейдем к более последовательному построению термодинамики кристалла с пустотами.

### 3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ С ПУСТОТАМИ

Пусть частицы взаимодействуют согласно потенциалу Ленарда—Джонса. Будем учитывать только взаимодействие с ближайшими соседями. Как показал анализ [11], такое приближение эффективно учитывает короткодействие потенциала и приводит к лучшему согласию с экспериментом. Тогда потенциальную энергию на единицу массы при наличии пустот запишем в виде

$$U = \frac{Z_\nu D}{m} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{v_0 g}{v} \right)^4 - \left( \frac{v_0 g}{v} \right)^2 \right], \quad (5)$$

где  $v$  — удельный объем,  $v_0$  — удельный объем при нулевых температуре и давлении. Эта величина выражается через параметры потенциала,  $v_0 = R^3/m\sqrt{2}$ .

Как видно из (5), учтено уменьшение числа ближайших соседей и некоторое увеличение расстояния между ними. В кристалле без пустот  $Z_\nu = 12$  и  $g = 1$  и формула (5) переходит в обычное выражение для потенциальной энергии кристалла с ГЦК-решеткой, приведенное, например, в [9]. Определение функций  $Z_\nu$  и  $g$  представляет некоторую проблему. Учитывая соображения, приведенные в предыдущем разделе, зададим эти функции в виде

$$Z_\nu = 12e^{-a\nu} = 12f, \quad (6)$$

$$g(\nu) = (1 + \nu)/(1 + a_1\nu), \quad (7)$$

где  $a$  и  $a_1$  — некоторые вариационные параметры, которые будут определены ниже.

Колебания атомов около положений равновесия будем учитывать в дебаевском приближении. Тогда свободная энергия единицы массы вещества может быть записана в виде

$$F = \frac{T}{m} \left[ 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - \mathcal{D} \left( \frac{\Theta}{T} \right) \right] - \frac{T}{m} s + U, \quad (8)$$

где  $\Theta$  — дебаевская температура,  $\mathcal{D}(x)$  — дебаевская функция.

Максимальная частота колебаний или характеристическая (дебаевская) температура  $\Theta$  при малых значениях удельных объемов связана с потенциальной энергией соотношением

$$\Theta = h \left( \frac{3}{4\pi m v} \right)^{1/3} f \sqrt{\frac{v^2}{m} \frac{d^2 U}{dv^2}}. \quad (9)$$

Подставляя в (9) потенциал (5), получаем

$$\Theta = h \left( \frac{3}{4\pi m v} \right)^{1/3} f^{3/2} \sqrt{24 \frac{D}{m} \left[ 5 \left( \frac{v_0 g}{v} \right)^4 - 3 \left( \frac{v_0 g}{v} \right)^2 \right]}. \quad (10)$$

Формула (10) применима лишь при малых  $v$  и не обладает необходимыми экстраполяционными свойствами. В области жидкого состояния подкоренное выражение в (10) становится равным нулю или даже отрицательным. Вместе с тем оно должно уменьшаться, но оставаться конечным. Учитывая это, ниже будем использовать следующую экстраполяцию подкоренного выражения:

$$5 \left( \frac{v_0 g}{v} \right)^4 \frac{1}{1 + (3a_2/5)(v/v_0 g)^2} = 5 \left( \frac{v_0 g}{v} \right)^4 f_1, \quad (11)$$

где  $a_2$  — некоторая постоянная.

С другой стороны, известно предельное выражение для дебаевской температуры [7], обеспечивающее при больших  $v$  и высоких температурах превращение свободной энергии (7) в соответствующее выражение для свободной энергии идеального газа. Это может служить основой для использования следующей интерполяционной формулы для характеристической температуры:

$$\Theta = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{h}{(m v)^{1/3} \sqrt{m}} \left\{ \left( \frac{4\pi s(\nu)}{3} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{T}{2\pi}} + f^{3/2} \sqrt{120 D \left( \frac{v_0 g}{v} \right)^4 f_1} \right\}. \quad (12)$$

В области конденсированного состояния член с температурой в (12) пренебрежимо мал и формула (12) дает результаты, близкие к (10). С ростом объема ситуация становится обратной. Член с температурой становится главным. В этом случае параметр  $\Theta/T \ll 1$ , потенциальной энергией в (8) можно пренебречь и это выражение превращается в

$$F = \frac{T}{m} \left[ \ln \left( \frac{\Theta}{T} \right)^3 - 1 \right] - \frac{T}{m} \ln s(\nu). \quad (13)$$

Сохраняя в (12) только член с температурой, убеждаемся, что (13) соответствует свободной энергии идеального газа со всеми необходимыми константами.

Удобно перейти к безразмерным переменным. Энергии и температуру будем измерять в глубинах потенциала, т. е.  $F' = F/D$ ,  $U' = U/D$ ,  $T' = T/D$  и т. д., а для удельных объемов введем величину  $v' = v/v_0$  (ниже штрихи будут опущены). Тогда дебаевская температура примет вид

$$\Theta = B(1/v)^{1/3} \left\{ \left( \frac{4\pi s(\nu)}{3} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{T}{2\pi}} + \frac{f^{3/2} g^2}{v^2} \sqrt{120 f_1} \right\}, \quad (14)$$

где

$$B = \left( \frac{4 \cdot 2^{1/3}}{3\pi} \right)^{1/3} \frac{h}{R\sqrt{Dm}} \quad (15)$$

— параметр де Бура. Для аргона  $R = 3.76 \text{ \AA}$ ,  $D = 12.2 \text{ мЭВ}$  [11] и параметр де Бура равен  $B = 0.107$ .

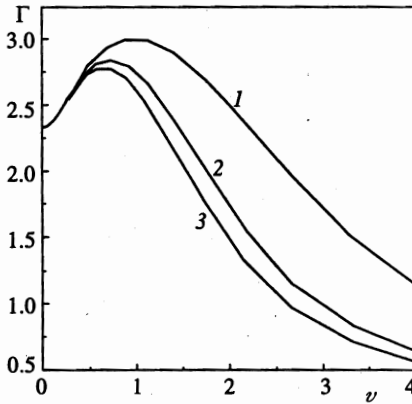


Рис. 1. Зависимость коэффициента Грюнайзена от удельного объема для различных температур: кривая 1 соответствует  $T = 0.1$ , 2 — 1, 3 — 2

Анализ выражения (14) показывает, что пока доля пустот мала, характеристическая температура слабо от нее зависит. В дальнейшем этой зависимостью будем пренебрегать. Заметим, что слабая чувствительность характеристической температуры к доле пустот подтверждает ранее высказанное предположение [6, 7] о ее непрерывном поведении при переходе из твердого в жидкое состояние.

Таким образом, построено выражение для свободной энергии кристалла, содержащего пустоты. Эта энергия выражена через параметры потенциала межчастичного взаимодействия. При этом использованы модельные представления о зависимости потенциала взаимодействия и характеристической температуры от доли пустот. Эти зависимости содержат три варьируемых параметра.

Из этой свободной энергии можно получить выражения для различных термодинамических функций. Так, давление в безразмерных единицах имеет вид

$$p = \frac{3T\Gamma(v, T)}{v} \vartheta \left( \frac{\Theta}{T} \right) + \frac{24f}{v} \left[ \left( \frac{g}{v} \right)^4 - \left( \frac{g}{v} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

В формуле (16) величина  $\Gamma$  — коэффициент Грюнайзена, определяемый из соотношения

$$\Gamma(v, T) = - \frac{\partial \ln \Theta(v, T)}{\partial \ln v}. \quad (17)$$

Введенный таким образом коэффициент Грюнайзена зависит от удельного объема и температуры. На рис. 1 приведены зависимости коэффициента Грюнайзена от объема для нескольких значений температуры. Эти зависимости соответствуют ранее известным представлениям о поведении коэффициента Грюнайзена в области разрежения. Из формул (14) и (17) следует, что при малых  $v$  коэффициент Грюнайзена стремится к постоянной величине равной  $7/3$ . При больших  $v$  в независимости от температуры значение  $\Gamma \rightarrow 1/3$ , обеспечивая превращение (16) в давление идеального газа. Численные значения этой величины в районе максимума равны  $\Gamma = 2.4 \div 2.9$  и находятся в соответствии с экспериментом и расчетами, выполненными другими методами [6, 7].

## 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ДОЛИ ПУСТОТ

В свободную энергию (8) доля пустот входит как параметр. Состояние равновесия определяется минимумом термодинамического потенциала  $G(v, T, \nu)$  по этому параметру при постоянных давлении и температуре:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \nu}\right)_{p, T} = 0. \quad (18)$$

Используя обычное термодинамическое соотношение  $G = F + p\nu$  и условие постоянства давления, получаем, что это выражение также эквивалентно

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \nu}\right)_{v, T} = 0. \quad (19)$$

Производная, входящая в (18), вычисляется явно и имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \nu}\right)_{v, T} = -TL(\nu) + Q(v, \nu) = 0, \quad (20)$$

где

$$L(\nu) = \ln\left(\frac{24(1+\nu)}{\nu}\right), \quad (21)$$

$$Q(v, \nu) = 12f \left[ \varphi_1 \left(\frac{g}{v}\right)^4 - \varphi_2 \left(\frac{g}{v}\right)^2 \right], \quad (22)$$

$$\varphi_1 = 2 \frac{d \ln g(\nu)}{d\nu} - \frac{a}{2}, \quad \varphi_2 = 2 \frac{d \ln g(\nu)}{d\nu} - a. \quad (23)$$

Два уравнения (20) и (16) содержат три неизвестных:  $T$ ,  $v$ ,  $\nu$ . Из уравнения (20) можно выразить явным образом температуру:

$$T = \frac{Q(v, \nu)}{L(\nu)}. \quad (24)$$

Подставляя выражение для температуры (24) в формулу для давления (16), получаем уравнение, содержащее при заданном давлении  $p$  только  $v$  и  $\nu$ . Последнее уравнение решалось численно.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкость как стабильная фаза может существовать при температурах и давлениях, превышающих соответствующие значения в тройной точке. Для рассматриваемых веществ характерной единицей давления, выраженной через параметры потенциала, является величина  $D/R^3$ , которая, например для аргона, равна 367 атм. Для него давление в тройной точке равно  $p_t = 0.69$  атм, и соответствующее безразмерное очень мало  $\sim 1.9 \cdot 10^{-3}$ . Температура в тройной точке, как известно, равна  $T_t = 0.58D$ . Рассмотрим

сначала вопрос о зависимости оптимального числа пустот от температуры при давлении равно нулю. Результат расчета этой величины в зависимости от температуры при  $p = 0$  представлен на рис. 2. Эта зависимость имеет вид кривой с максимумом для температуры в точке  $T \simeq 0.58$  и  $\nu = 0.125$ , состоящей из двух ветвей с положительным и отрицательным углом наклона. Легко показать, что нижняя ветвь соответствует состояниям устойчивого равновесия (минимумы функции  $G$ ), а верхняя — неустойчивого (максимумы функции  $G$ ). При низких температурах доля пустот мала и вплоть до температур порядка 0.5 практически остается меньшей чем 0.01. Однако при приближении температуры к максимуму она резко возрастает и в максимуме достигает значения  $\nu_m \simeq 0.125$ . Температура максимума соответствует экспериментальному значению температуры в тройной точке. Такого точного совпадения удалось добиться специальным выбором значений корректирующих постоянных, входящих в нашу модель. Результаты, представленные на рис. 2, получены при значениях  $a = 0.94$ ,  $a_1 = 0.484$  и  $a_2 = 7$ . Напомним, что первые две связаны с зависимостью параметров потенциала от доли пустот. Отметим, что значения этих двух постоянных мало отличаются от значений, используемых в разд. 1 ( $a = 1$  и  $a_1 = 0.5$ ). Третья постоянная определяет темп убывания характеристической температуры и сказывается на поведении коэффициента Грюнайзена, которое мы обсуждали в связи с рис. 1.

Для того чтобы понять, как ведет себя термодинамический потенциал в зависимости от доли пустот при  $p = 0$  и различных температурах, на рис. 3 построены соответствующие кривые. Верхняя кривая на этом рисунке соответствует температуре  $T = 0.51$ . Как видно, при малой доле пустот кривая имеет минимум, а с их ростом появляется максимум в полном соответствии с рис. 2. Кристалл с такой малой до-

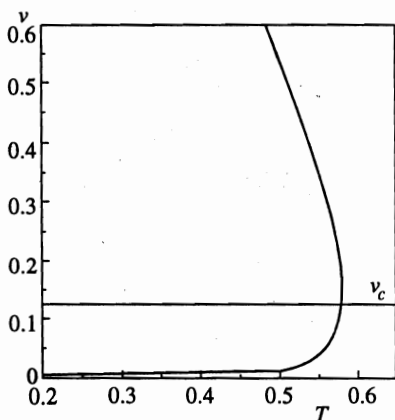


Рис. 2

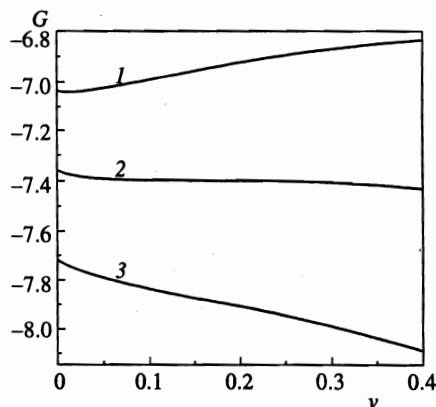


Рис. 3

**Рис. 2.** Зависимость оптимальной доли пустот от температуры при  $p = 0$ ,  $\nu_c$  — доля пустот, соответствующая уровню перколяции

**Рис. 3.** Зависимость термодинамического потенциала от доли пустот при  $p = 0$  и различных температурах: кривая 1 соответствует  $T = 0.51$ , 2 — 0.58, 3 — 0.65



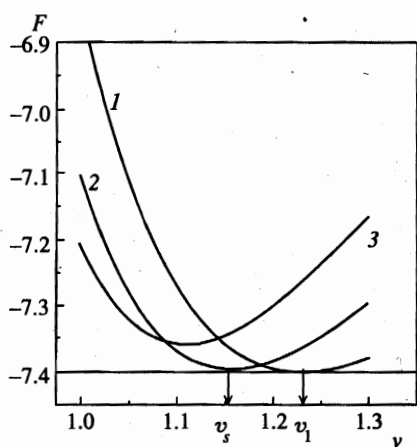


Рис. 4. Изотермы свободной энергии при  $T = 0.58$  и различных долях пустот: кривая 1 соответствует  $\nu = 0.15$ , 2 — 0.05, 3 — 0. К кривым 1 и 2 проведена общая горизонтальная касательная, соответствующая  $p = 0$ . Показаны равновесные объемы твердой  $\nu_s$  и жидкой  $\nu_l$  фаз

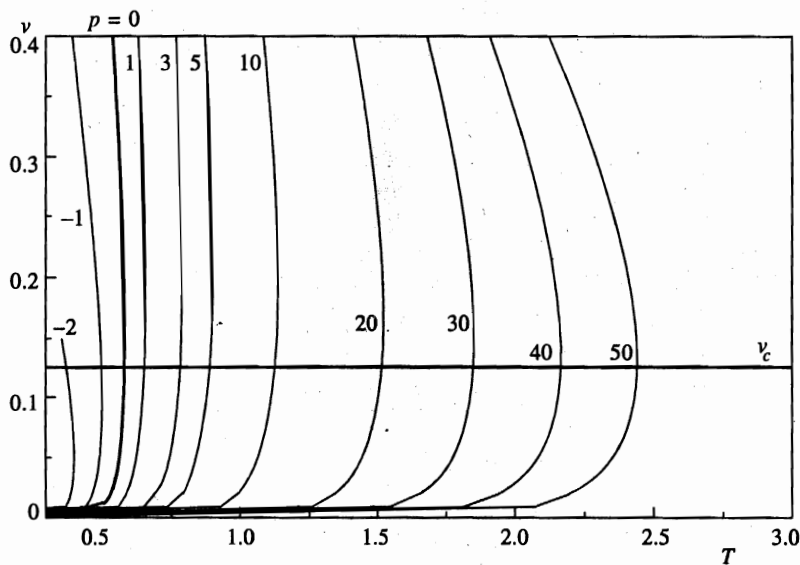


Рис. 5. Зависимость оптимальной доли пустот от температуры для различных давлений,  $\nu_c$  — доля пустот, соответствующая уровню перколяции

лей пустот по свойствам мало отличается от твердого тела. При этом равновесная доля пустот не превышает одного процента. В районе минимума термодинамического потенциала кристалл находится в состоянии устойчивого равновесия. Если его вывести из этого состояния за счет некоторого воздействия, то он вернется в равновесное состояние после снятия этого воздействия. Следовательно, можно говорить об упругих свойствах кристалла. Но такая реакция на внешнее воздействие будет иметь место, пока воздействие не настолько сильно, чтобы достигнуть максимума  $G$ . При достижении последнего можно говорить о потере упругих свойств и достижении порога текучести. В таком случае при снятии воздействия доля пустот может даже увеличиться.

При температуре  $T = 0.58$ , соответствующей максимуму на рис. 2, кривая с минимумом и максимумом вырождается в монотонно убывающую кривую с горизонтальным

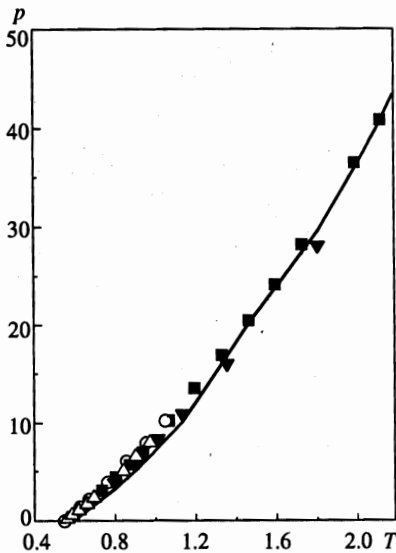


Рис. 6. Зависимость давления плавления от температуры — кривая плавления. Сплошная кривая получена в настоящей работе по точкам, соответствующим максимумам температуры на рис. 5. Экспериментальные данные: ■ — Ag, ○ — Kr, ▼ — Ne, △ — Xe

плато, начинающимся при  $\nu \simeq 0.05$  и простирающимся до значений  $\nu \simeq 0.23$ . Можно сказать, что термодинамический потенциал находится в состоянии безразличного равновесия по отношению к доле пустот. При этом термодинамически более выгодным окажется максимально разупорядоченное состояние, т. е. состояние с наибольшей долей пустот, поскольку энтропия такого состояния максимальна. Это означает, что при достижении этой температуры произойдет переход из состояния с малой долей пустот (меньшей порога перколяции) в состояние с большой долей пустот (превышающей порог перколяции) и таким образом осуществится плавление кристалла.

На рис. 3 построена также кривая с  $T = 0.65$ . Как видно, в этом случае минимум отсутствует, что также находится в соответствии с результатами, показанными на рис. 2.

На рис. 4 построены изотермы свободной энергии при  $T = 0.58$  и различных долей пустот. Как видно, минимум кривой с  $\nu = 0$  лежит несколько выше остальных кривых. Начиная с  $\nu \simeq 0.05$  и до  $\nu \simeq 0.15$  минимумы лежат на одном уровне. Общая касательная, приведенная к этим изотермам, как известно, определяет параметры фазового равновесия (удельные объемы фаз и давление). В данном случае она имеет нулевой наклон и соответствует  $p = 0$ . Это означает, что при  $p = 0$  и  $T = 0.58$  произойдет переход из состояния с малым числом пустот ( $\nu \simeq 0.05$ ), соответствующим твердому состоянию, в состояние с большим числом пустот ( $\nu \simeq 0.15$ ). Последнее уже соответствует жидкости. Такой переход термодинамически выгоден, так как при одинаковых значениях минимума свободной энергии (или равенстве термодинамических потенциалов) будет выгодней та фаза, у которой больше энтропия. Естественно, она увеличивается с увеличением числа пустот. Из графика рис. 4 легко находят значения относительных объемов фаз в точке перехода. Общая горизонтальная касательная, проведенная к изотермам, касается кривой с  $\nu \simeq 0.05$  в точке с  $\nu_s \simeq 1.15$ , а кривой с  $\nu \simeq 0.15$  — при  $\nu_l \simeq 1.23$ . Соответствующие экспериментальные значения, взятые из [12], равны примерно 1.1 и 1.24. Видим, что имеет место хорошее согласие с экспериментальными данными.

Рассмотрим, как меняется оптимальная доля пустот с изменением давления. На

рис. 5 представлены расчеты оптимальной доли пустот в зависимости от температуры для различных давлений. Как видно, они имеют вид аналогичный  $p = 0$ . Доля пустот, соответствующая максимуму температуры при данном давлении, меняется очень слабо и соответствует примерно уровню перколяции. Из предшествующего следует, что точкам максимальной температуры при заданном давлении на этих кривых соответствуют точки на кривой плавления. Поэтому, строя зависимость давления от максимальной температуры, мы должны получить кривую плавления. Такая кривая приведена на рис. 6. На этот рисунок также нанесены экспериментальные данные [12] по плавлению затвердевших инертных газов. Как видно, имеет место хорошее согласие.

Автор благодарен Б. М. Смирнову за стимулирующие обсуждения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 99-02-16596).

## Литература

1. F. H. Stillinger, Phys. Rev. E **52**, 4685 (1995).
2. D. S. Corti, P. G. Debenedetti, S. Sastry, and F. H. Stillinger, Phys. Rev. E **55**, 5522 (1997).
3. M. D. Rintoul and S. Torquato, Phys. Rev. E **58**, 532 (1998).
4. D. C. Wallace, Phys. Rev. E **56**, 4971 (1996).
5. С. М. Стишов, УФН **114**, 3 (1974).
6. В. С. Воробьев, Письма в ЖЭТФ **62**, 557 (1995).
7. В. С. Воробьев, ЖЭТФ **110**, 683 (1996); ТВТ **34**, 397 (1996).
8. В. Н. Жарков, В. А. Калинин, *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах*, Наука, Москва (1967).
9. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
10. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982).
11. Б. М. Смирнов, УФН **114**, 1165 (1994).
12. R. K. Crawford, in *Rare Gas Solids*, ed. by M. L. Klein and J. A. Venables, Academic Press, New York (1977), Vol. 2, p. 663.