

## О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ «КОЛЛАПСИРУЮЩИХ» ТВЕРДЫХ СФЕР

С. М. Стишов\*

*Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия  
Лос-Аламосская Национальная лаборатория  
87545, Лос-Аламос, Нью-Мексико, США*

Поступила в редакцию 26 февраля 2002 г.

При использовании в качестве отправной точки свойств системы твердых сфер с помощью простых физических аргументов построена принципиальная фазовая диаграмма системы с отталкивательным ступенчатым потенциалом взаимодействия. Обсуждаются варианты поведения кривой плавления. Указывается на возможность существования фазового перехода в жидкой фазе.

PACS: 64.70.Dv, 64.70.Ja, 64.70.Kb

Систему частиц, взаимодействующих посредством ступенчатого потенциала вида (см. рис. 1б):

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \infty, & 0 \leq r < \sigma, \\ \Phi(r) &= \varepsilon, & \sigma \leq r < \sigma', \\ \Phi(r) &= 0, & \sigma' \leq r, \end{aligned} \quad (1)$$

будем называть системой «коллапсирующих» твердых сфер. Системы подобного типа изучаются в связи с аномальными кривыми плавления, изоморфными фазовыми переходами, превращениями в коллоидных системах и т. д. (см., например, [1–3]).

Приведем необходимые сведения о стандартной системе твердых сфер, т. е. системе с взаимодействием вида (рис. 1а)

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \infty, & 0 \leq r < \sigma, \\ \Phi(r) &= 0, & \sigma \leq r. \end{aligned} \quad (2)$$

Система твердых сфер полностью описывается тремя параметрами: температурой  $T$  и двумя характерными длинами  $\sigma$  и  $l$ , где  $\sigma$  — диаметр твердой сферы,  $l = (V/N)^{1/3}$  — среднее расстояние между частицами ( $V$  — объем системы,  $N$  — число частиц). Эти величины позволяют получить две безразмерные комбинации:  $PV_0/NkT$  и  $V/V_0$  ( $P$  — давление,

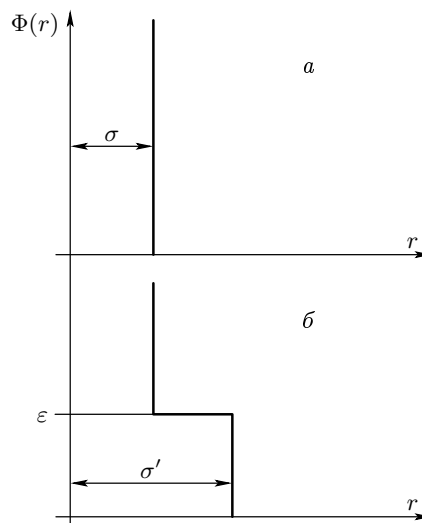


Рис. 1. а) Потенциал твердых сфер, б) ступенчатый потенциал

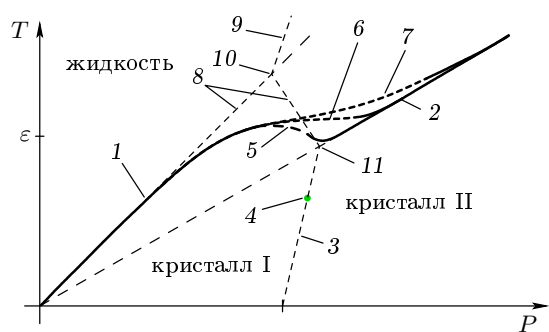
$V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$ ), очевидно, связанные между собой зависимостью

$$PV_0/NkT = f(V/V_0). \quad (3)$$

Плавление в системе происходит при  $l/\sigma = \text{const}$ . Соответственно из (3) следует уравнение кривой плавления

$$P = \frac{c}{\sigma^3} T, \quad (4)$$

\*E-mail: sergei@hppi.troitsk.ru



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы коллапсирующих твердых сфер: 1, 2 — линии плавления, соответствующие уравнениям  $P = cT/\sigma'^3$  и  $P = cT/\sigma^3$ , 3 — изоструктурный фазовый переход, может оканчиваться в критической точке 4, 5–8 — варианты поведения кривой плавления в переходной области, 9 — возможный фазовый переход первого рода в жидкой фазе, на рисунке видно, что при этом линия 9 и два участка линии плавления 8 образуют тройную точку 10, 11 — тройная точка, возникающая при пересечении линии изоструктурного фазового перехода с кривой плавления, если изоструктурный переход оканчивается в критической точке, тройная точка не образуется

где  $c \approx 12$  [4]. Подчеркнем, что в системах твердых частиц кривые фазового равновесия всегда представляют собой прямые линии, исходящие из начала координат.

Обратимся теперь к анализу коллапсирующей системы. Как видно на рис. 1б, система коллапсирующих твердых сфер характеризуется тремя характерными длинами,  $l = (V/N)^{1/3}$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma'$ , и двумя характерными энергетическими параметрами,  $\epsilon$  и  $T$  ( $T$  — температура).

Очевидно, что в двух предельных случаях при  $T \gtrsim \epsilon$ ,  $l > \sigma'$  и  $T \lesssim \epsilon$  система ведет себя как простая система твердых сфер диаметром  $\sigma'$  или  $\sigma$ . Низкотемпературная и высокотемпературные ветви кривой плавления описываются выражениями вида (4). Переход между двумя ветвями кривой плавления происходит при  $T \approx \epsilon$ , при этом в зависимости от величины отношения  $\sigma/\sigma'$  следует ожидать возникновения более или менее существенной аномалии на кривой плавления вплоть до появления температурного максимума (или появления тройной точки, связанной с фазовым переходом в жидкости). Уравнение кривой плавления коллапсирующей системы можно записать в виде суперпозиции:

$$P = \alpha \frac{cT}{\sigma'^3} + \beta \frac{cT}{\sigma^3}, \quad (5)$$

или

$$P = \frac{cT}{\sigma'^3} \left( \alpha + \beta \frac{\sigma'^3}{\sigma^3} \right), \quad (6)$$

где  $\alpha = f(\epsilon/T)$ ,  $\beta = \varphi(\epsilon/T)$ ,  $\alpha + \beta = 1$ , причем согласно определению  $\alpha \rightarrow 1$ ,  $\beta \rightarrow 0$  при  $\epsilon/T \rightarrow \infty$  и  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow 1$  при  $\epsilon/T \rightarrow 0$ . Однако специфика переходной области определяется, главным образом, поведением температурно-зависящих коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  при  $\epsilon/T \approx 1$  и величиной отношения  $\sigma'/\sigma$ . На рис. 2 изображены различные сценарии поведения кривой плавления коллапсирующей системы. Подчеркнем, что особенности кривой плавления, равно как и ряд других специфических свойств коллапсирующей системы, определяются возбуждением частиц в состояние с энергией  $\geq \epsilon$  и диаметром  $\sigma$  при повышении температуры и давления в соответствии с потенциалом взаимодействия (рис. 1б). Этот процесс, происходящий в конденсированной системе, в той или иной степени является коррелированным, что, в свою очередь, может привести к его локализации в определенной области  $P$ - $V$ - $T$  пространства<sup>1)</sup>.

Представленные на рис. 2 варианты поведения кривой плавления соответствуют различной степени корреляции при переходе частиц в состояние с энергией  $\geq \epsilon$ . Фазовый переход в жидкости (линия 9, рис. 2) и линии плавления 8 соответствуют предельно коррелированной ситуации, в то время как более слабая корреляция приводит к кривым типа 5, 6, 7 (рис. 2).

Заметим, что фазовое состояние вещества является существенным для перехода частиц в возбужденное состояние. В частности, инверсия скачка плотности, обязательная в случае кривой плавления с максимумом 5 (рис. 2), указывает на то, что переход частиц в состояние с энергией  $\geq \epsilon$  в жидкости должен происходить раньше (при меньшем давлении), чем это имеет место в кристаллической фазе.

Ситуация с относительно слабыми аномалиями на кривой плавления типа 6, 7 (рис. 2) имеет место при  $\Delta\sigma/\sigma < 0.1$  (здесь  $\Delta\sigma = \sigma' - \sigma$ ) [3]. Максимум на кривой плавления 5 (рис. 2), по-видимому, возникает при  $\Delta\sigma/\sigma \geq 0.1$  [1, 2]. Сценарий с фазовым переходом первого рода в жидкости (линия 8,

<sup>1)</sup> В разреженной системе, т.е. при  $l \gtrsim \sigma'$ , в условиях редких парных столкновений этот процесс не вызывает резких изменений и приводит к эволюционному изменению эффективного диаметра частиц. В конденсированной системе ( $l \approx \sigma'$ ) множественные столкновения приводят к вероятности появления кластеров, состоящих из частиц диаметром  $\sigma$ , возникающий при этом объемный эффект способствует разрастанию кластеров, что в конечном счете может вызвать фазовый переход в системе.

рис. 2) представляется маловероятным для данного типа систем, хотя, как утверждается в [5], этот сценарий реализуется в коллапсирующей системе с притяжением. Однако, вообще говоря, корреляционные эффекты при переходе системы в возбужденное состояние должны нарастать с увеличением отношения  $\Delta\sigma/\sigma$  и не исключено, что детальное исследование жидкой фазы коллапсирующей системы при  $\Delta\sigma/\sigma \geq 1.5$  может привести к новым результатам<sup>2)</sup>.

Далее укажем, что вид потенциала взаимодействия в коллапсирующей системе предполагает возможность существования изоструктурного фазового перехода в кристаллической фазе, что и наблюдается в компьютерных экспериментах<sup>3)</sup> [2, 3]. Получим соотношение для давления ожидаемого перехода при  $T = 0$ .

Из равенства химических потенциалов при фазовом переходе имеем

$$E_1 + PV_1 = E_2 + PV_2, \quad (7)$$

где  $V_1 = N(\sigma')^3/\sqrt{2}$ ,  $V_2 = N\sigma^3/\sqrt{2}$ ,  $E_1 = 0$ ,  $E_2 = 6N\varepsilon$ . Из (7) для давления перехода следует:

$$P = \frac{8.48\varepsilon}{(\Delta V/V_1)(\sigma')^3}. \quad (8)$$

Интересно сравнить эту величину с некоторым средним давлением, соответствующим переходу между двумя ветвями кривой плавления. Выше мы полагаем, что этот переход происходит при температуре  $T \approx \varepsilon$ . Подставляя эту оценку в (4) и замещая  $\sigma$  на  $\sigma'$ , получим для давления перехода

$$P \approx \frac{12}{(\sigma')^3} \varepsilon. \quad (9)$$

В целях сравнения подставим в (8) значение для величины  $\Delta V/V \approx 0.20$ , соответствующее изоструктурному переходу в церию [8]. Получим

$$P \approx \frac{42}{(\sigma')^3} \varepsilon. \quad (10)$$

Подчеркнем, что давление, соответствующее фазовому переходу в твердой фазе при разумных значениях объемного скачка существенно превышает оценку (9) для давления, соответствующего переходу между двумя ветвями кривой плавления. И хотя

это качественно согласуется с нашими ожиданиями, столь большое различие численных коэффициентов в (9) и (10), возможно, указывает на неполную адекватность оценки  $T \approx \varepsilon$ .

Итак, используя свойства системы твердых сфер, мы показали, что фазовая диаграмма коллапсирующей системы или системы частиц, взаимодействующих посредством отталкивательного ступенчатого потенциала, обладает или может обладать специфическими чертами, наиболее яркой из которых является аномальное поведение кривой плавления. Температура плавления такой системы может проходить через максимум при изменении давления. Фазовые переходы первого рода в жидкой и твердой фазах также являются ожидаемыми характеристиками системы, хотя фазовый переход в жидкости может оказаться ненаблюдаемым, т. е. находиться в метастабильной области.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Brindeau, R. Levant, and J.-P. Hansen, Phys. Lett. A **60**, 424 (1977).
2. D. A. Young and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **38**, 1213 (1977).
3. P. Bolhuis and D. Frenkel, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 381 (1997).
4. W. G. Hoover, S. G. Gray, and K. W. Johnson, J. Chem. Phys. **55**, 1128 (1971).
5. G. Franzese, G. Malesclo, A. Skibinsky et al., Nature **409**, 693 (2001).
6. J. N. Glosli and F. N. Ree, Phys. Rev. Lett. **82**, 4659 (1999).
7. Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi et al., Nature **403**, 170 (2000).
8. D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, Univ. of California Press (1991).

<sup>2)</sup> В этой связи заметим, что все, хотя и немногочисленные, результаты исследований [6, 7] указывают на то, что фазовые переходы в жидкостях сопровождаются весьма большими объемными изменениями ( $\sim 50\%$ ).

<sup>3)</sup> Под изоструктурным фазовым переходом в литературе и здесь понимается фазовый переход первого рода, не сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки.