

# ЗАМЕТКИ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

С. М. Стишов\*

*Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 24 марта 2006 г.

Анализируются экспериментальные данные, характеризующие кристаллизацию аргона и изотопов гелия при высоких давлениях. Оказалось, что в случае аргона силы притяжения адекватно описываются в приближении однородного притягивающего поля (приближение ван-дер-Ваальса). Подобное приближение, возможно, справедливо и в случае гелия, однако квантовые эффекты не позволяют утверждать это с полной определенностью. С другой стороны, анализ экспериментальных результатов по кристаллизации гелия приводит к противоположному интуитивному заключению о том, что квантовые эффекты расширяют область устойчивости кристаллической фазы.

PACS: 64.70.Dv, 67.90.+z

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация или плавление является универсальным физическим явлением, свойственным системам многих частиц независимо от их физической природы. Как стало ясно в последние годы, плавление простых веществ типа аргона может быть описано в рамках модели «мягких» сфер, взаимодействующих отталкивательным образом по закону  $\Phi(r) \propto 1/r^n$ . Роль сил притяжения в этом случае сводится лишь к удержанию частиц в заданном объеме. С другой стороны, известно (теорема Клайна), что неидеальная часть классической статистической суммы системы частиц, взаимодействующих по закону  $\Phi(r) \propto 1/r^n$ , не зависит отдельно от плотности и температуры, а является функцией комбинированной переменной  $\rho^{n/3}/kT$ , здесь  $\rho$  — плотность [1–3]. Нетрудно убедиться, что в этом случае на кривой плавления имеют место следующие равенства [2, 3]:

$$\rho_l = c_l \left( \frac{kT}{\varepsilon} \right)^{3/n}, \quad \rho_s = c_s \left( \frac{kT}{\varepsilon} \right)^{3/n}. \quad (1)$$

Соотношения (1) означают, что кривая плавления классической системы, описываемой степенным потенциалом, проходит через начало координат в плоскости  $\rho$ – $T$ . Это обстоятельство может быть использовано для получения важной информации о си-

лах межчастичного взаимодействия в простых веществах типа аргона. Как известно, взаимодействие в аргоне может быть адекватно описано с помощью потенциала Леннарда–Джонса (6-12) [4]<sup>1)</sup>

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

Во многих случаях притяжение можно трактовать как возмущение в системе частиц с отталкивательным взаимодействием. Используя термодинамическую теорию возмущений, получим в первом порядке для свободной энергии

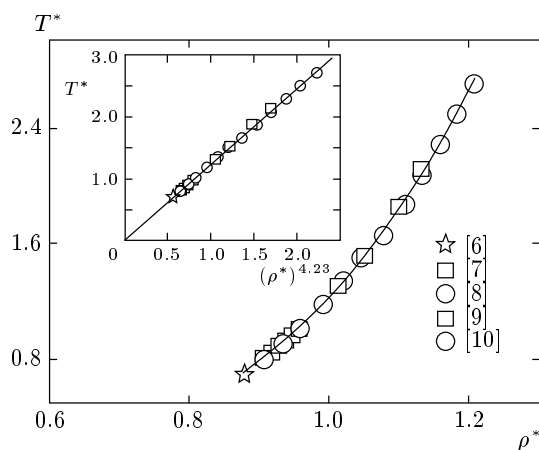
$$F = F_0 + \frac{N^2}{2V} \int \Phi'(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr. \quad (3)$$

Если возмущающий потенциал  $\Phi'(r)$  является достаточно дальнедействующим, то можно считать коррелятор  $g_0(r)$  равным единице при любых  $r$ . Соответствующее выражение в (3) элементарно интегрируется, и свободная энергия приобретает ван-дер-ваальсовский или среднеполевой вид

$$F = F_0 - \frac{a}{V}, \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Отметим, что если аналитический вид притягивающей части потенциала (2) может быть теоретически обоснован, то вид отталкивающей части в (2) был выбран из соображений удобства. Однако оказалось, что этот простой потенциал хорошо описывает свойства конденсированного аргона [4].

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



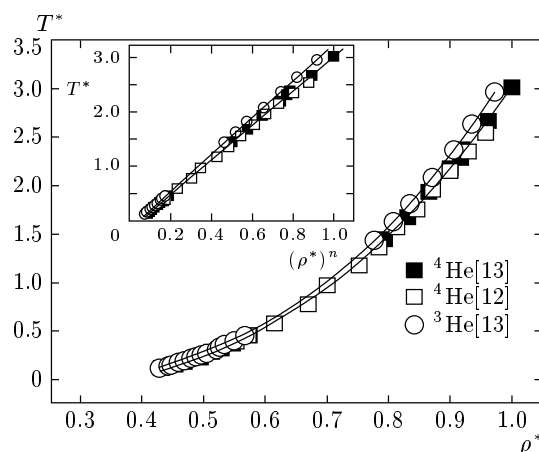
**Рис. 1.** Зависимость приведенной температуры плавления аргона  $T^* = T_m/\varepsilon$  от приведенной плотности жидкой фазы  $\rho^* = \rho\sigma^3 N_A$ . Используемые величины характерной энергии  $\varepsilon = 119.3$  К и характерной длины  $\sigma = 3.45$  Å являются параметрами соответствующего потенциала Леннарда–Джонса,  $T_m$  — температура плавления,  $\rho$  — молярная плотность,  $N_A$  — число Авогадро

специфической чертой которого является независимость энергии притяжения от конкретной конфигурации частиц. В этом случае возмущающая энергия не меняет объемную координату пересечения двух ветвей свободной энергии, что означает практическое сохранение соотношений (1), если для притягивающего взаимодействия справедливо приближение среднего поля [5].

На рис. 1 представлена зависимость температуры плавления  $T_m$  от плотности  $\rho_m$  жидкого аргона по экспериментальным данным [6–10]<sup>2)</sup>. Эта зависимость превосходно аппроксимируется выражением вида  $\rho = cT^{3/n}$  при  $n = 12.69 \pm 0.1$ , что весьма близко к ожидаемому значению. Подчеркнем, что, как это ни удивительно (см. вставку на рис. 1), соответствующая прямая действительно проходит через начало координат. Таким образом, можно утверждать, что в данном случае приближение среднего поля прекрасно описывает притягивающую часть взаимодействия, в то время как отталкивание не менее успешно приближается степенной функцией.

Далее обратимся к соответствующим экспери-

<sup>2)</sup> Плотность жидкости на линии плавления обычно определяется с более высокой точностью, чем плотность твердого тела. Именно по этой причине мы предпочитаем использовать в анализе экспериментальные данные, характеризующие поведение плотности жидкой фазы вещества вдоль кривой плавления.



**Рис. 2.** Зависимость приведенной температуры плавления изотопов гелия от приведенной плотности жидкой фазы. Все обозначения такие же, как и на рис. 1. В качестве параметров приведения используются значения  $\varepsilon = 10.2$  К и  $\sigma = 2.56$  Å

ментальным данным, характеризующим кристаллизацию изотопов гелия. Дело в том, что если квантовый вклад в свободную энергию гелия мало зависит от его агрегатного состояния, как это представлялось Лондону [11], то можно ожидать выполнимости классических соотношений (1) для гелия в широкой области плотностей, естественно, за исключением области, непосредственно примыкающей к  $T = 0$ . На рис. 2 изображена зависимость температуры кристаллизации  ${}^4\text{He}$  и  ${}^3\text{He}$  от плотности жидкой фазы по данным [12, 13]. Видно, что выражение<sup>3)</sup>  $\rho = cT^{3/n}$  справедливо в широкой области плотностей для изотопов гелия, но с показателями существенно меньшими, чем для аргона ( $n = 9.25 \pm 0.05$  и  $n = 8.95 \pm 0.15$  соответственно для  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$ ). Заметим, что при равенстве соответствующих показателей можно было бы говорить о более мягком отталкивательном взаимодействии в гелии по сравнению с аргоном однако в данном случае отчетливое различие численных значений показателей, очевидно, обязанное квантовым эффектам, не позволяет сделать подобное заключение. Обратим внимание, что влияние квантовых эффектов на положение кривой плавления гелия реализуется весьма нетривиальным образом. Действительно, записывая кривую плавления в виде  $T_m \propto \rho^{n/3} \propto 1/r^n$ , получим соот-

<sup>3)</sup> В действительности экспериментальные данные в случае изотопов гелия приближались выражением  $\rho = cT^{3/n} + a$ , позволяющим учесть специфику поведения функции  $\rho(T)$  для гелия при  $T \rightarrow 0$ .

ношение

$$\frac{\lambda_T}{r} \propto T^{(2-n)/2n}, \quad (5)$$

где  $\lambda_T = \hbar/(mkT)^{1/2}$  — тепловая длина волны де Бройля,  $r$  — среднее межчастичное расстояние. Из формулы (5) следует, что при плавлении систем с короткодействующим отталкиванием, подобных гелию, квантовые эффекты должны исчезать в высокотемпературном пределе. Однако, как следует из рис. 2, соответствующие кривые продолжают расходиться все в большей степени при повышении температуры. Более того, при заданной плотности  $^3\text{He}$  кристаллизуется при более высокой температуре, чем  $^4\text{He}$ , что, очевидно, противоречит интуитивным представлениям о влиянии квантовых эффектов на устойчивость кристаллического состояния вещества. Таким образом, знак и поведение амплитуды изотопного сдвига температуры плавления как функции плотности позволяют заключить, что квантовые эффекты расширяют область устойчивости кристаллической фазы по крайней мере в случае систем с короткодействующим взаимодействием. Следует напомнить, что для кулоновских систем, по-видимому, наблюдается противоположная тенденция [14].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (2002).
2. W. G. Hoover, S. G. Gray, and K. W. Johnson, *J. Chem. Phys.* **55**, 1128 (1971).
3. С. М. Стишов, *УФН* **114**, 1 (1974).
4. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
5. H. C. Longuet-Higgins and B. Widom, *Mol. Phys.* **8**, 549 (1964).
6. K. Clusius and K. Weigand, *Z. Phys. Chem. B* **46**, 1 (1940).
7. W. Van Witzenburg and J. C. Stryland, *Canad. J. Phys.* **46**, 811 (1968).
8. R. K. Crawford and W. B. Daniels, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 367 (1968).
9. V. M. Cheng, W. B. Daniels, and R. K. Crawford, *Phys. Lett. A* **43**, 109 (1973).
10. С. М. Стишов, В. И. Федосимов, *Письма в ЖЭТФ* **14**, 326 (1971).
11. F. London, *Superfluids*, Vol. 2, Wiley (1954).
12. J. S. Dugdale and F. E. Simon, *Proc. Roy. Soc. London A* **218**, 291 (1953).
13. E. R. Grilly and R. L. Mills, *Ann. Phys.* **8**, 1 (1959).
14. M. D. Jones and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4572 (1996).