

О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В РАСШИРЕННОМ ВЕЩЕСТВЕ

С.М.Стишов

Институт кристаллографии РАН

117333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 января 1993 г.

Показано, что фазовый переход типа газ-жидкость относится к классу переходов, происходящих в расширенном веществе, благодаря локальной объемной неустойчивости и, в общем случае, не сопровождающихся изменением агрегатного состояния вещества. Фазовый переход в расширенном веществе контролируется поведением модуля объемной упругости, а соотношение между энергией взаимодействия и температурой не играет особой роли.

Известно, что общий вид объемной зависимости энергии взаимодействия в реальной многочастичной системе выглядит примерно одинаковым образом для частиц самой различной природы.

Под энергией взаимодействия мы будем понимать часть полной энергии системы, не включающую энергию теплового движения и нулевую энергию. Целесообразно эту часть полной энергии называть потенциальной энергией E . В случае систем, содержащих свободные электроны, кинетическая энергия электронов будет рассматриваться как составная часть энергии взаимодействия (потенциальной энергии).

Естественно, что это сходство не случайно, а диктуется условиями устойчивости вещества. В этой связи не удивительно, что реакция вещества на изменение внешних условий обладает рядом универсальных черт, одной из которых является фазовый переход жидкость-газ. Заметим, что указанный переход происходит в расширенном веществе, то есть в веществе, объем которого V превышает его равновесное значение V_0 , соответствующее условию: $P = 0$; $T = 0$, где P -давление, T -температура.

В настоящей статье показывается, что фазовый переход в расширенном веществе является следствием локальной объемной неустойчивости, неизбежно возникающей в системе многих частиц при известных законах межчастичного взаимодействия. Соответствующий фазовый переход необязательно связан с изменением агрегатного состояния вещества и может быть переходом типа газ-газ, жидкость-газ или жидкость-жидкость.

Для уяснения физической природы фазового перехода в расширенном веществе полезно рассмотреть рис.1, иллюстрирующий общий вид объемной зависимости потенциальной энергии E , давления $P = -(\partial E / \partial V)_T$ и модуля объемной упругости $K = -V(\partial P / \partial V)_T$ вещества на примере леннард-джонсовского кристалла при $T = 0$, $P = 0$ (мы пренебрегаем вкладом нулевой энергии в давление и модуль, что вполне допустимо в случае тяжелых частиц). Отметим, что различия между кристаллом и пространственно не упорядоченным состоянием вещества в настоящем контексте не существенны.

Как видно из рис.1, все три зависимости $E(V)$, $P(V)$ и $K(V)$ ведут себя подобным образом в соответствии с функциональным видом энергии взаимодействия. Обратим внимание, что модуль объемной упругости K , контролирующей устойчивость вещества, быстро уменьшается при увеличении объема, затем достигает отрицательных значений, проходит через минимум и далее

медленно стремится к нулю. Очевидно, что критерий устойчивости вещества ($K > 0$ или $(\partial P/\partial V)_T < 0$) принципиально ограничивает возможность всестороннего расширения тела сравнительно небольшим приращением объема, поэтому участки соответствующих кривых на рис.1, расположенные вне пределов устойчивости, не наблюдаемы при $T = 0$.

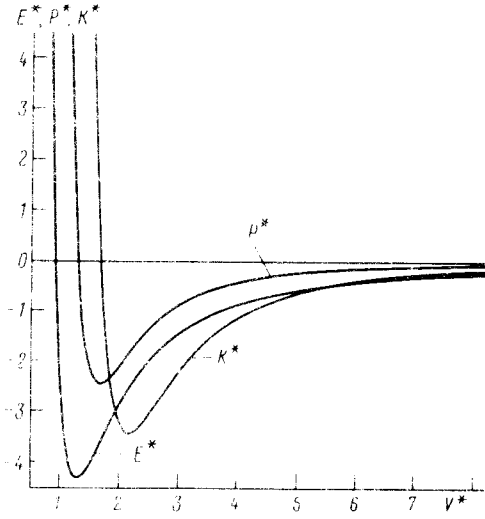


Рис.1

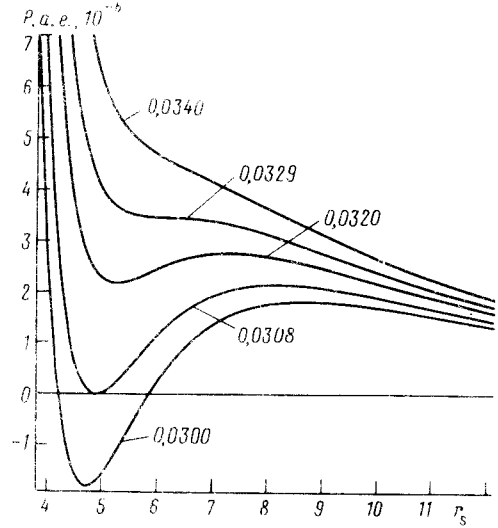


Рис.2

Рис.1. Зависимость приведенных энергии E^* , давления P^* и модуля объемной упругости K^* от приведенного объема для леннард-джонсоновского кристалла. Данные рассчитаны с помощью выражения $E^* = 12,131V^{*-4} - 14,454V^{*-2}$

Рис.2. Ван-дер-ваальсовские изотермы в модели однокомпонентной плазмы (см. (6)) P - давление, выраженное в атомных единицах $2Ry/a_0^3$, где Ry - ридберг, a_0 - боровский радиус, r_s - радиус сферы, содержащей одну частицу, выраженный в единицах a_0 . Значения температуры на изотермах выражены в двойных ридбергах. Критическая изотерма соответствует температуре $T = 0,0329$

Существенно иная ситуация возникает при тепловом расширении тела. Очевидно, что тепловой вклад в модуль K стабилизирует состояние вещества ¹⁾, причем, как нетрудно себе представить, глядя на кривую $K(V)$ (рис.1), здесь возможны два случая: $T \geq T_c$ и $T < T_c$, где T_c - некоторая характерная температура, выше которой модуль K всюду положителен (по существу эта температура есть критическая температура фазового перехода). При $T < T_c$ существует область "запрещенных" объемов, где нарушается условие существования однородного тела ($(\partial P/\partial V)_T > 0$), и вещество распадается на две фазы с различной плотностью (фазовый переход первого рода). Естественно, для того, чтобы сказать что-либо определенное о природе этих фаз, необходим более детальный анализ. Здесь следует заметить, что описанная выше ситуация практически полностью соответствует поведению вещества в модели Ван-дер-Ваальса, что, впрочем не удивительно, ввиду генетической связи соответствующих моделей межчастичного взаимодействия.

Итак посмотрим, как решается этот вопрос в классической теории Ван-

¹⁾Нулевая энергия играет подобную роль в квантовых веществах при $T = 0$.

дер-Ваальса. Напомним, что в модели Ван-дер-Ваальса силы отталкивания моделируются взаимодействием твердых сфер и, следовательно, не дают вклада в потенциальную энергию вандерваальсова тела. Благодаря этому обстоятельству, структура уравнения Ван-дер-Ваальса предельно проста и может быть представлена в виде:

$$P = T/(V - b) - a/V^2, \quad (1)$$

где первый член в правой части есть тепловое давление и всегда положителен, а соответственно второй член - потенциальное давление и всегда отрицателен, a и b - константы (подробнее см. ²).

Знаменитая петля Ван-дер-Ваальса, возникающая при всех температурах ниже критической, свидетельствует о появлении неустойчивых состояний, где $(\partial P/\partial V)_T > 0$. В самой критической точке, в соответствии с условием $(\partial P/\partial V)_T = 0$, (см. уравнение (1)), происходит точная компенсация теплового и потенциального вкладов в производную $(\partial P/\partial V)_T$.

Принято считать, что теория Ван-дер-Ваальса описывает фазовый переход жидкость-газ. Однако, как нетрудно показать, пользуясь уравнением (1), в теории Ван-дер-Ваальса существует кроме T_c другая характерная температура (то же самое справедливо и для других эквивалентных моделей) $T' \cong 0,84T_c$, выше которой давление системы нигде не обращается в нуль. Это означает, что при $T > T'$ система не имеет связанных состояний (свободная энергия не имеет минимума). Традиционно рассматривая жидкость и газ, как соответственно связанное и несвязанное состояния, можно было бы заключить, что фазовый переход в модели Ван-дер-Ваальса непосредственно ниже T_c представляет собой переход газ-газ. В этой связи необходимо заметить, что определение конденсированного вещества и газа, как связанного и несвязанного состояний противоречиво, хотя бы потому, что способность вещества к кристаллизации не зависит от температуры ³.

В дальнейшем при определении состояния вещества мы будем опираться на отношение $\gamma = E/kT$, характеризующее состояние вещества при заданных термодинамических параметрах и не апеллирующее к условию $P = 0$. Условия $\gamma \gg 1$ и $\gamma \ll 1$, несомненно, позволяют говорить о конденсированном или газовом состоянии вещества, и хотя при $\gamma \approx 1$ ситуация является менее определенной, мы будем пользоваться условием $\gamma = 1$, как естественной границей между конденсированным и газовым состоянием вещества.

Обратимся снова к модели Ван-дер-Ваальса. Из условия $(\partial P/\partial V)_T = 0$ при $T = T_c$ и $V = V_c$, используя уравнение (1), получим $T_c = 2a/V_c(1 - b/V_c)$, и учитывая, что $V_c = 3b$, а a/V_c есть энергия взаимодействия вандерваальсова вещества E , имеем окончательно, что

$$T_c \cong 0,9E(V_c) \quad (2)$$

или

$$\gamma \cong 0,9,$$

то есть в критической точке температура практически равна энергии взаимодействия или в данном случае энергии сцепления вещества. Очевидно, что при объеме, отличающемся от критического, можно приближенно записать:

$$T > |E| \quad \text{при} \quad V > V_c \quad (3)$$

$$T < |E| \quad \text{при} \quad V < V_c,$$

что дает нам основание считать, что теория Ван-дер-Ваальса, со всеми возможными оговорками, действительно имитирует фазовый переход жидкость-газ.

Представляет интерес выяснить, насколько эта ситуация является общей, то есть будут ли соотношения (2) и (3) иметь место при иных законах взаимодействия? ²⁾. Рассмотрим классическую систему точечных зарядов на однородном компенсирующем фоне (модель классической однокомпонентной плазмы). Полная энергия E_t такой системы запишется как

$$E_t = 3/2kT - \alpha/r_s, \quad (4)$$

где α - постоянная Маделунга, r_s - радиус сферы, содержащей один заряд, определяемый из условия $(4/3)\pi r_s^3 = V/N$, где V - объем системы, N - число заряженных частиц.

Учитывая малую вариацию постоянной Маделунга вообще, будем считать ее не зависимой от термодинамических условий и равной 0,9, что соответствует взаимодействию точечного заряда с равномерно распределенным зарядом противоположного знака в сферической ячейке. Добавим, что численное значение α в данном случае не играет особой роли. Далее, пренебрегая вкладом пространственных корреляций в давление, получим для уравнения состояния

$$P = 0,239T/r_s^3 - 0,072/r_s^4, \quad (5)$$

где r_s выражено в боровских радиусах, а давление - в атомных единицах. Первый член в правой части (5) есть ничто иное как давление идеального газа, второй член - давление системы точечных зарядов.

Нетрудно убедиться с помощью уравнения (5), что рассматриваемая система не испытывает фазового перехода, хотя и обладает неустойчивостью при малых r_s ⁴⁾. Причина этого связана с тем, что тепловое давление в (5) растет при уменьшении r_s слишком медленно, чтобы преодолеть неустойчивость, создаваемую кулоновским членом. Однако если мы предположим, что компенсирующий фон представляет собой вырожденный электронный газ, то система становится устойчивой, а уравнение состояния приобретает вид:

$$P = 0,239T/r_s^3 - 0,072/r_s^4 + 0,1759/r_s^5, \quad (6)$$

где третий член в правой части есть фермиевское давление электронного газа.

Как следует из рис.2, уравнение (6) обладает всеми особенностями, свойственными уравнению Ван-дер-Ваальса. Рис.3 демонстрирует, каким образом происходит обращение модуля объемной упругости K в нуль в критической точке. Критическая точка имеет координаты: $T_c = 0,033$ а.е. ($\sim 10^4$ K), $r_s = 6,18$. Величина энергии взаимодействия в критической точке $E = -0,12$ а.е., что приводит к отношению $\gamma = T_c/E \approx 0,3$.

Таким образом, фазовый переход в настоящей модели никак не связан с изменением агрегатного состояния вещества, а представляет собой переход типа жидкость-жидкость. Очевидно, что в области фазового перехода первого рода, эти две жидкие фазы отличаются друг от друга только плотностью.

²⁾ По-видимому, не составляет секрета то обстоятельство, что петля Ван-дер-Ваальса может возникнуть не только в случае систем с короткодействующим отталкиванием

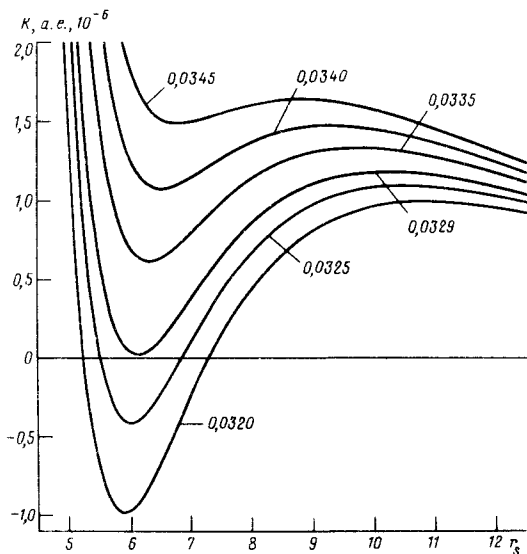


Рис.3. Поведение модуля объемной упругости $K = -V(\partial P/\partial V)_T$ в области фазового перехода в модели однокомпонентной плазмы (см.(6)). Единицы измерения см.рис.2. Критическая изотерма ($T = 0,0329$) соответствует касанию кривой $K(V)$ нулевой абсциссы.

Вместе с тем следует отметить, что утверждения подобного рода имеют смысл в окрестности критической точки, когда скачок объема при переходе мал. При низких температурах объем фазы низкой плотности может быть столь велик, что условие $T/E > 1$ удовлетворяется независимо от ситуации в критической точке.

Рассмотренная выше модель слишком упрощена, чтобы ее можно было непосредственно сравнивать с какой-либо реальной системой, если не считать за таковую вещество белых карликов. Тем не менее, она имеет определенное отношение к ситуации в жидких металлах. В частности, можно думать, что соответствующий переход в жидких металлах был бы фазовым переходом жидкость-жидкость, если бы не эффекты, связанные с переходом металл-диэлектрик ³⁾ ⁵⁾. В этой связи следует отметить, что, как показывают простые оценки ⁶⁾, отношение температуры к потенциальной энергии в критической точке щелочных металлов очень мало ($T_c/E \approx 0,03$).

В заключение еще раз подчеркнем, что фазовый переход в расширенном веществе обусловлен эффектами объемной неустойчивости и контролируется поведением модуля объемной упругости. Соотношения между критической температурой T_c и энергией взаимодействия E в данном случае не играют особой роли и могут соответствовать переходам типа газ-жидкость, газ-газ или жидкость-жидкость, в зависимости от характера межчастичного взаимодействия. С другой стороны, поскольку возникновение неустойчивостей связано всего лишь с поведением второй производной энергии взаимодействия по объему, нельзя безоговорочно считать, что в природе не существуют иные виды взаимодействий, исключающие возникновение неустойчивости рассматриваемого типа. Фазовая диаграмма вещества с подобным специфическим взаимодействием имела бы совершенно другой вид.

Автор выражает благодарность Д.А.Киржницу и С.А.Пикину за прочтение статьи и плодотворные дискуссии. Гостеприимство Миллеровского института

³⁾ Можно думать, что область стабильности расширенного металлического вещества контролируется соотношением $E \approx I$, где E - энергия взаимодействия, I - потенциал ионизации, при $I/|E| > 1$ диэлектрическое состояние, по-видимому, становится не выгодным

фундаментальных исследований (Беркли, США) и проф. Раймонда Джанло позволило автору подумать о вещах, выходящих из круга его обычных интересов.

-
1. Г.Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, М.-Л.: Физматиздат, 1963.
 2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, ч.1, М: Физматиздат 1976.
 3. С.М.Стишов, УФН, **114**, 3 (1974).
 4. Ф.Дайсон, В сб: Устойчивость и фазовые переходы, М: "Мир", 1973.
 5. Л.Д.Ландау, Я.Б.Зельдович, ЖЭТФ **32**, 14 (1944).
 6. S.M.Stishov, Phys. Rev. B, submitted.