О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ СКАЧКОМ ОБЪЕМА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И ОБЪЕМОМ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ

С.М. Стишов

Недавно Кроут и Кеннеди [1, 2] предложили эмпирическую формулу, связывающую изменение температуры плавления вещества с относительным сжатием его твердой фазы. Формула имеет следующий вид:

$$\frac{T}{T_0} = 1 + m\frac{\Delta V}{V_0}, \qquad (1)$$

где $\Delta V/V_0 = (V_0 - V)/V_0$ – относительное сжатие; T_0 – температура плавления при объеме твердой фазы, равной V_0; T – температура плавления при объеме твердой фазы, равной V; m – константа, специфическая для каждого вещества. Для иллюстрации справедливости выражения (1) авторы используют чаще всего в качестве параметра $\Delta V/V_0$ – сжатие вдоль 25-градусной изотермы. Это вряд ли может иметь какой-либо физический смысл, но поскольку сжимаемость не очень сильно зависит от температуры, а производная dT/dp для кривых плавления не велика, можно с равным правом считать, что член $\Delta V/V_0$ в уравнении (1) представляет сжатие вдоль кривой плавления.

В настоящее время работа [1] усиленно обсуждается [3–7], и большинство авторов стремится найти связь между формулой (1) и ранее известными эмпирическими и полуэмпирическими законами, известными для процесса плавления. Результаты этих работ показывают, что выражение (1) не противоречит известному ранее, но тем не менее его нельзя получить, например, из уравнения Линдемана [8] строгим способом без введения каких-либо допущений.

Таким образом мы вынуждены заключить, что уравнение (1), открытое Кротом и Кеннеди, имеет самостоятельное значение. Запишем уравнение (1) в дифференциальной форме:

$$\frac{dV_s^m}{dT_m} = \text{const}, \qquad (2)$$

где V_s^m – объем твердой фазы в точке плавления; T_m – температура плавления.

Далее вспомним обнаруженный М.К. Жоховским [9] весьма интересный экспериментальный факт, который можно записать, как

$$\frac{d\ln \Delta V^m}{dT_m} = \text{const}, \qquad (3)$$

где ΔV^m – скачок объема при плавлении.

Из уравнения (2) и (3) имеем:

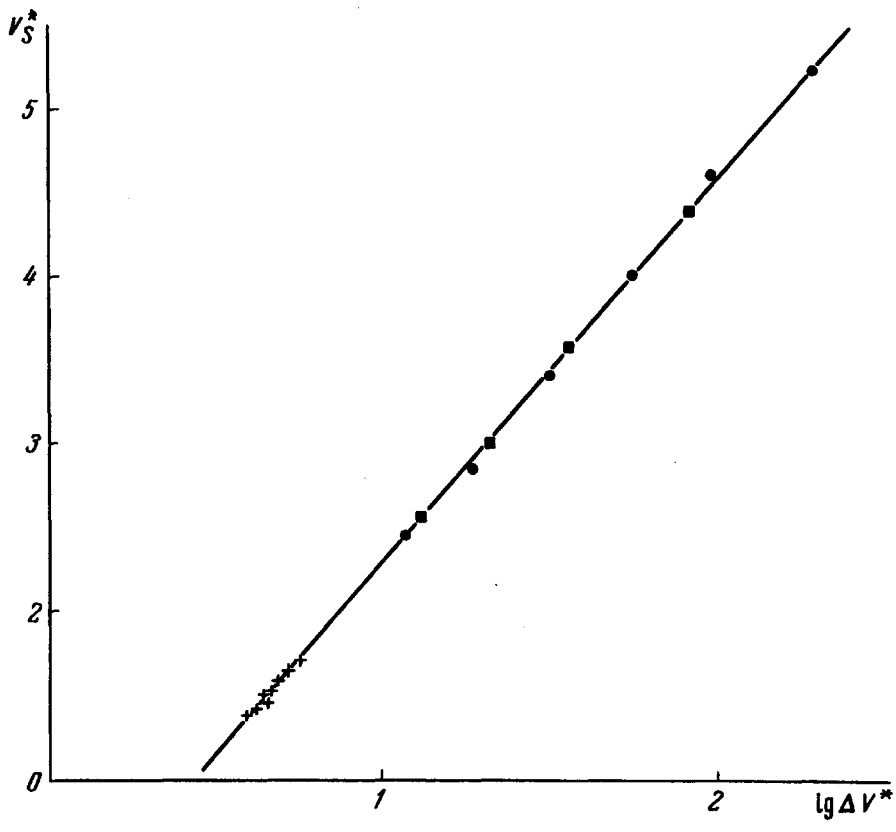
$$\frac{d \ln \Delta V^m}{dV_s^m} = \text{const}, \tag{4}$$

или

$$\Delta V^m = a\, e^{V_s^m/c} \tag{5}$$

a и c – константы с размерностью объема.

Для проверки вывода, содержащегося в уравнении (5), мы использовали



Зависимость логарифма приведенного скачка объема при плавлении от приведенного объема твердого тела в точке плавления для He^4 – ✕✕✕ ; NaCl –●●● ; Ci–■■■

экспериментальные данные по плавлению азота [10], гелия-3 и гелия-4 [11] и результаты изучения плавления щелочногалоидных соединений [12] и ряда металлов [13] при экспериментах с ударными волнами. Проверка показала, что уравнение (5) хорошо описывает экспериментальные данные вплоть до очень высоких давлений, соответствующих уменьшению объема в два и более раз. Уравнение (5) можно записать и в следующем виде

$$\Delta V_m^* = e^{V_s^*}, \tag{6}$$

где $\Delta V_m^* = \dfrac{\Delta V^m}{a}$, $\quad V_s^* = \dfrac{V_s^m}{c}$.

Следовательно, экспериментальные данные (ΔV и V_s) для различных веществ, выраженные в соответствующих приведенных координатах должны описываться единой функцией.

На рисунке приведена зависимость скачка объема при плавлении от объема твердой фазы в точке плавления для меди [13], хлористого натрия [12] и гелия-4 [11] в координатах $\lg \Delta V_m^*$ и V_s^*. Характеристические параметры a и c для этих веществ даны в таблице.

Таблица

Вещество	$см^3/г$	$см^3/г$
Cu	$8{,}19 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$
NaCl	$29{,}4 \cdot 10^{-5}$	$9{,}2 \cdot 10^{-2}$
He^4	0,109	1,766

Из рисунка видно, что уравнение (6) очень хорошо согласуется с экспериментом. Все сказанное выше позволяет сделать следующие выводы:

1. Существует универсальная связь между объемами жидкости и твердого тела вдоль кривой плавления. Можно также предполагать, что эта связь сохранится и вдали от кривой плавления, т.е. в области метастабильного существования одной из фаз.

2. Широкая применимость уравнения Симона [14], описывающего кривые плавления различных веществ и приведенное выше заключение показывают, что может существовать также универсальная связь между энтропиями жидкой и твердой фазы.

3. Первые два заключения могут объяснить существование формул, связывающих температуру плавления веществ со свойствами только одной фазы (см. уравнение Линдемана [8]).

4. Из выражения (5) следует, что при бесконечном сжатии скачок объема при плавлении стремится к конечной величине, что является еще одним аргументом, отрицающим возможность существования критической точки на кривой плавления.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
1 июня 1967 г.

Литература

[1] E.A. Kraut, G.C. Kennedy. Phys. Rev. Lett., 16, 608, 1966.
[2] E.A. Kraut, G.C. Kennedy. Phys. Rev., 151, 668, 1966.
[3] J.J. Gilvarry. Phys. Rev. Lett., 16, 1089, 1966.
[4] W.F. Libby. Phys. Rev. Lett., 17, 423, 1966.
[5] S.N.Vaidya, E.S. Raja Gopal. Phys. Rev. Lett., 17, 635, 1966.
[6] S.E. Babb, Jr. Phys. Rev. Lett., 17, 1250, 1966.
[7] K. Mukherjee. Phys. Rev. Lett., 17, 1252, 1966.
[8] Дж. Робертс. Теплота и термодинамика. Гостехиздат, 1950.
[9] М.К. Жоховский. Сб. Исследования в области измерений высоких давлений и Труды институтов комитета. Изд-во Гос. ком. стандартов, мер и измерительных приборов. 1964, стр. 69.
[10] R.L. Mills, E.R. Grilly. Phys. Rev., Ser II, 99, 480, 1955.
[11] E.R. Grilly, R.L. Mills. Ann. of Physics, 8, 1, 1959.
[12] С.Б. Кормер, М.В. Синицын, Г.А. Кириллов, В.Д. Урлин. ЖЭТФ, 48, 1033, 1965.
[13] В.Д. Урлин. ЖЭТФ, 49, 485, 1965.
[14] S.E. Babb. J. Rev. Mods. Phys., 35, 400, 1963.

ПОРОГ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ УПРУГИХ ВОЛН ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛУЧА ЛАЗЕРА

А.Л.Полякова

При распространении в твердом теле световой волны большой интенсивности, создаваемой лазером, происходит взаимодействие световых и упругих волн, которое при определенных условиях может приводить к нарастанию как продольной, так и поперечной упругих волн. Такое одновременное возбуждение продольных и поперечных волн наблюдалось в [1] по вынужденному рассеянию Мандельштама – Бриллюэна.

Рассмотрим случай, когда световая волна с частотой ω_0, волновым вектором k_0 и амплитудой электрического поля E_0 рассеивается на продольной и поперечной волне одновременно. Для определенности рассмотрим рассеяние назад. Когда волновые вектора обеих упругих волн равны $q = 2k_0$ (условие Брэгга), но частоты их будут различными. В случае изотропного тела возможны две волны с частотами $\Omega_e = qv_e$ и $\Omega_t = qv_t$, где v_e и v_t – скорости распространения продольной и поперечной упругих волн соответственно. Полная система уравнений, описывающих взаимодействие упругих волн с электрическим полем световой волны, состоит из уравнений Максвелла и уравнений движения упругой