

Статистическая теория фазового равновесия кристалл–газ: роль квантовых эффектов

© В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич

Научно-исследовательский институт физики Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, 65026 Одесса, Украина

E-mail: bondvic@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2006 г.)

Предложен подход, позволяющий распространить результаты предыдущих исследований явления сублимации „классических“ кристаллов типа аргона при не слишком низких температурах, которое было количественно описано ранее с помощью теории, основанной на классических уравнениях для одно- и двухчастичной функций распределения статистической среды, на случай кристаллов, где квантовые эффекты могут играть заметную роль. Показано, что учет квантовых поправок к классической свободной энергии кристалла позволяет на количественном уровне с использованием лишь сведений о параметрах потенциала межатомного взаимодействия и атомной массе описать и кривую сублимации „неклассического“ кристалла, например неона, проявляющего заметные квантовые свойства даже вблизи температуры тройной точки. Предлагается провести экспериментальные исследования кривой равновесия кристалл–газ для аргона в области пониженных температур, при которых теория предсказывает отклонение от „закона соответственных состояний“ для явления сублимации.

PACS: 05.20.Gg, 64.10.+h, 64.70.Dv

1. Введение

Явление сублимации, или возгонки, широко распространено в природе и может иметь место в различных условиях: сугубо земных (например, возгонка твердых Ag , CO_2 [1] или органических соединений [1,2]) до космических (эффекты, связанные с испарением твердых составляющих различных небесных тел [3–5]). С другой стороны, это явление используется для технических целей (см, например, [6]).

Хотя переход твердого тела в газообразную фазу минуя жидкое состояние физически достаточно понятен (см, например, [7]), построение последовательной количественной теории фазового равновесия кристалл–газ наталкивалось на определенные препятствия. Главное из них состоит в том, что необходимо уметь описывать термодинамические свойства твердой фазы в области температур вплоть до температуры тройной точки. Поскольку вблизи последней становятся заметными эффекты нелинейности колебаний [8], вычисление термодинамических функций твердого тела требует учета многофононных процессов, что связано с большими техническими трудностями [8]. Это заставляет вводить в теорию различные модельные приближения (что фактически делается, например, в дебаевской модели твердого тела [7]).

В этой связи важными преимуществами обладает подход, в котором вся информация о статистических свойствах среды заключена в парциальных функциях распределения микрочастиц в фазовом пространстве. Эти функции удовлетворяют бесконечной цепи уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) [9], и по сути единственный модельный аспект теории ББГКИ связан с формой межатомного потенциала. Существенно, что для кристалличе-

ской фазы (в отличие от газообразной или жидкой) уже одночастичная функция имеет нетривиальный — пространственно-периодический — характер (на это было указано еще Кирквудом и Монро [10]).

В недавней работе одного из авторов [11] была продемонстрирована возможность применения подхода, основанного на уравнениях ББГКИ для одночастичной и парной функций, при построении самосогласованной теории „классического“ кристалла и анализе явления сублимации. При этом с помощью теории [11], используя лишь сведения о „газовых“ параметрах w_0 и D потенциала Леннарда–Джонса

$$W(R) = 4w_0 \left[\left(\frac{D}{R} \right)^{12} - \left(\frac{D}{R} \right)^6 \right] \quad (1)$$

(где R — расстояние между атомами), удалось на количественном уровне дать описание термодинамических величин кристаллического аргона, измеренных вдоль кривой сублимации вплоть до тройной точки. Кроме того, в [11] удалось достаточно хорошо воспроизвести экспериментальную [12] (по сути приводимую к „универсальной“ после перехода к безразмерным давлению и температуре с помощью постоянных w_0 и D) форму этих кривых для аргона, криптона и ксенона. Однако для неона экспериментальная, приведенная к безразмерной форме кривая сублимации [12] оказалась существенно расходящейся с „универсальной“. Оценка параметра де Бура $\Lambda^* = 2\pi\hbar/(D/\sqrt{mw_0})$ при подстановке в качестве массы атома m и постоянных w_0 и D значений, соответствующих неону, привела к величине $\Lambda_{\text{Ne}}^* = 0.577$ [12] (тогда как уже для аргона величина параметра де Бура оказывается втрое меньшей [12]), что явилось указанием на „неклассический“ характер сублимации кристалла из атомов неона.

Хотя в общих чертах проявление квантовых свойств твердого неона обсуждалось еще в [12], теоретической интерпретации экспериментально наблюдаемых особенностей его кривой сублимации до сих пор предложено не было (как, впрочем, до работы [11] не существовало и последовательной количественной теории сублимации „классических“ кристаллов благородных газов). В настоящей работе предложен подход, позволяющий распространить полученные в [11] результаты на случай кристаллов, в которых квантовые эффекты могут играть заметную роль. Как показано далее на примере систем из атомов благородных газов, наблюдаемое в эксперименте [12] отклонение кривой сублимации неона от „универсальной“ может быть количественно описано путем добавления к свободной энергии „классического“ кристалла слагаемых квантовой природы. Существенно, что в главном приближении по постоянной Планка структура таких слагаемых определяется статистическими характеристиками „классического“ кристалла [7]. Поскольку такие характеристики были рассчитаны (фактически, без введения каких-либо подгоночных параметров лишь в предположении о парном характере межатомного взаимодействия) в [11], мы используем их для вычисления квантовых добавок к теплоте сублимации кристаллов из атомов благородных газов. С целью дополнительного подтверждения выводов теории обсуждается возможность экспериментального проявления квантовых эффектов на кривой сублимации аргона, для чего предлагается продлить ее до более низких (≈ 30 К) температур, при которых уже должно стать заметным ее отклонение от „универсальной“ кривой.

2. Вычисление квантовых слагаемых в свободной энергии кристалла

В главном приближении по постоянной Планка выражение для свободной энергии тела из N одинаковых атомов массы m (см., например, [7], § 33) может быть приведено к виду

$$F = F_{cl} + \frac{\hbar^2}{24mT} \sum_{1 \leq k \leq N} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}^{(k)} \partial \mathbf{r}^{(k)}} \right\rangle, \quad (2)$$

где F_{cl} — классическое слагаемое, T — температура, $\mathbf{r}^{(k)}$ — радиус-вектор k -го атома,

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} W(|\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{r}^{(j)}|) \quad (3)$$

— суммарная энергия парного взаимодействия (см. (1)) N атомов; угловыми скобками в (2) обозначено статистическое усреднение по классическому распределению частиц в координационном пространстве. Ввиду двухчастичного характера взаимодействия это усреднение осуществляется с помощью парной корреляционной функции [9].

Будучи весьма общей, формула (2) для конкретных применений требует значения явного вида парной корреляционной функции среды. В интересующем нас случае кристалла в [11] была предложена регулярная процедура нахождения этой функции. Как и в [11], предствим ее в виде

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}')B(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4)$$

где $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ — одночастичная функция, не меняющаяся при смещении на любой период \mathbf{a} решетки, а функция $B(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ (аналог радиальной функции жидкости) стремится к единице при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$. Раскрывая смысл усреднения в (2) и опуская промежуточные действия, получаем для свободной энергии кристалла выражение

$$F = F_{cl} + \frac{\hbar^2 n_0^2}{24mT} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}')B(\mathbf{r} - \mathbf{r}')A(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (5)$$

где n_0 — средняя плотность кристалла. В (5) введена функция

$$A(R) = \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left[R^2 \frac{dW(R)}{dR} \right]. \quad (6)$$

Рассмотрим кристалл неона, который, как известно [12], имеет ГЦК-структуру, и обозначим через b_0 длину ребра куба Бравэ его обратной ОЦК-решетки. Представим одночастичную функцию в виде суммы по векторам \mathbf{b} обратной решетки, вводя безразмерные векторы $\mathbf{L} = \mathbf{b}/b_0$:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}} f_{\mathbf{L}} e^{i\mathbf{b}_0 \mathbf{L} \mathbf{r}}, \quad (7)$$

где $f_{\mathbf{L}}$ — амплитуды, причем $b_0 = 2\pi(2n_0)^{1/3}$ [11]. Подставляя (7) в (5) и выполняя одно интегрирование по объему, приходим к выражению

$$F = F_{cl} + \frac{\hbar^2 n_0 N}{24mT} \int d\mathbf{R} B(\mathbf{R}) A(R) \sum_{\mathbf{L}} f_{\mathbf{L}}^2 e^{i\mathbf{b}_0 \mathbf{L} \mathbf{R}}. \quad (8)$$

Формула (8) является теоретической основой описания фазового равновесия кристалл–газ с учетом квантовых эффектов. В [11] исходя из классических уравнений ББГКИ было показано, что в главном приближении $f_{\mathbf{L}} = \exp(-\beta L^2)$, а функция $B(\mathbf{R})$ является изотропной (т.е. зависит от R) и имеет вид

$$B(R) = \frac{1}{Y + (1 - Y) \exp[W(R)/T]}, \quad (9)$$

причем параметры β и Y определяются из самосогласованных уравнений [11]. Таким образом в [11] удалось дать количественное описание кривых сублимации „классических“ кристаллов благородных газов. Теперь, используя приведенные выражения для $f_{\mathbf{L}}$ и $B(R)$, можно с помощью (8) аналогично [11] построить и температурную зависимость давления p насыщенного пара,

находящегося в равновесии с „неклассическим“ кристаллом (например, для случая неона). Переходя к безразмерным величинам $\hat{W}(R) = W(R)/(4w_0)$, $T^* = T/w_0$, $p^* = pD^3/w_0$ и $\sigma = b_0D/(2\sqrt{2}\pi)$, в результате для давления вдоль кривой сублимации „неклассического“ кристалла получаем уравнение

$$\ln p^* = \frac{\varepsilon^*}{T^*} - 4 + \ln \left[\left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^{3/2} \sigma^3 T^* \right] + \frac{\hbar^2 n_0}{24mw_0^2 T^{*2}} \times \int d\mathbf{R} B(R) A(R) \sum_{\mathbf{L}} e^{-\beta L^2 + i2\sqrt{2}\pi\sigma \mathbf{L}\mathbf{R}/D}, \quad (10)$$

где явный вид классической энергии ε^* , приходящейся на один атом, приведен в [11].

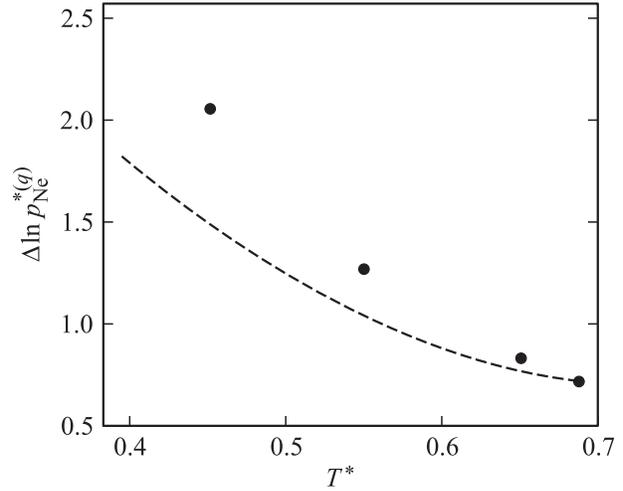
Поскольку кривая сублимации кристаллов благородных газов лежит в области температур $T^* < 0.7$ [12], что соответствует $\beta < 0.1$ [11], в (10) удобно перейти к суммированию по векторам \mathbf{a} прямой ГЦК-решетки, вводя безразмерные периоды $\hat{\mathbf{h}} = b_0\mathbf{a}/(2\sqrt{2}\pi)$. Тогда имеем

$$\ln p^* = \frac{\varepsilon^*}{T^*} - 4 + \ln \left[\left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^{3/2} \sigma^3 T^* \right] + \frac{\Lambda^{*2}}{16\pi^2 T^{*2}} \times \left\{ \frac{8\pi^{5/2}\sigma^3}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} \right] B(\xi) e^{-\pi^2\sigma^2\xi^2/\beta} + \frac{2\sqrt{\pi}\sigma^2}{3\sqrt{\beta}} \sum_{\hat{\mathbf{h}} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\xi}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} \right] B(\xi) e^{-\pi^2(\hat{h}-\sigma\xi)^2/\beta} \right\}, \quad (11)$$

где для функций $\hat{W}(\xi)$ и $B(\xi)$ мы явно указали на зависимость от безразмерной переменной $\xi = R/D$.

3. Сравнение теории с экспериментальными данными и обсуждение

Выражение (11) представляет собой основной результат настоящей работы, и с его помощью можно вычислить квантовую поправку к теплоте сублимации кристалла и определить теоретическую температурную зависимость давления равновесия кристалл-газ. Прежде чем переходить к результатам численного расчета кривой сублимации, полезно дать простую численную оценку величины квантовой поправки к давлению сублимации. Эта оценка может быть получена (ср. с [11]), если заметить, что фигурирующие в (11) экспоненты при $\beta \rightarrow 0$ представляют собой дельтаобразные функции. Тогда, выполняя в подынтегральных выражениях (11) замену $\exp[-\pi^2(\hat{h}-\sigma\xi)^2/\beta] \rightarrow \sqrt{\beta/\pi}\delta(\hat{h}-\sigma\xi)$ и вычисляя интегралы, находим следующую оценочную формулу



Рассчитанные (точки) значения квантового вклада $\Delta \ln p_{\text{Ne}}^{*(q)}$ для неона при $T^* = 0.45, 0.55, 0.65, 0.6875$. Штриховая кривая — полученная из экспериментальных данных [12] сглаженная температурная зависимость разности логарифмов безразмерного давления сублимации неона и „классических“ кристаллов благородных газов.

для квантового (верхний индекс (q)) вклада в $\ln p^*$:

$$\Delta \ln p^{*(q)} \equiv \ln p^* - \frac{\varepsilon^*}{T^*} + 4 - \ln \left[\left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^{3/2} \sigma^3 T^* \right] \approx \frac{\Lambda^{*2}}{2^{10/3}\pi^2 T^{*2}} \frac{A_6^{4/3}}{A_{12}^{7/3}} (11A_6A_{14} - 5A_8A_{12}), \quad (12)$$

где фигурируют суммы по векторам узлов ГЦК-решетки

$$A_n = \sum_{\hat{\mathbf{h}} \neq 0} \frac{1}{\hat{h}^n}, \quad (13)$$

причем $A_6 = 14.45$, $A_8 = 12.80$, $A_{12} = 12.13$, $A_{14} = 12.06$ [13]. Подставляя в (12) эти численные значения совместно с $\Lambda_{\text{Ne}}^* = 0.577$, получаем при $T^* = 0.69$ (т.е. вблизи тройной точки сред типа аргона [12]) оценку $\Delta \ln p_{\text{Ne}}^{*(q)} \approx 0.836$. В то же время сама величина $\ln p^*$ для „классических“ (верхний индекс (cl)) сред из благородных газов при $T^* = 0.69$ равна $\ln p^{*(\text{cl})} \approx -6.59$ [12], т.е. квантовый эффект в случае сублимации неона является весьма заметным.

Учитывая эту оценку, перейдем к результатам численных расчетов по формуле (11). Для этого воспользуемся найденными в [11] значениями параметров β , σ , Y при ряде температур на кривых сублимации классических ГЦК-кристаллов благородных газов, вычислив фигурирующие в (11) решеточные суммы по схеме, приведенной в [11]. На рисунке представлены рассчитанные по формуле (11) значения (точки) квантового вклада $\Delta \ln p_{\text{Ne}}^{*(q)}$ для неона при $T^* = 0.45, 0.55, 0.65, 0.6875$ и полученная из экспериментальных данных [12] температурная зависимость (штриховая линия) разности логарифмов безразмерного давления сублимации неона

и „классических“ кристаллов благородных газов. Как и следовало ожидать, согласие теории с экспериментом улучшается по мере повышения температуры, когда квантовый вклад в теплоту сублимации становится достаточно малым по сравнению с ее „классической“ величиной. При этом в окрестности тройной точки это согласие в количественном отношении оказывается удивительно хорошим (напомним, что при расчете $\Delta \ln p_{\text{Ne}}^{*(q)}$ мы не вводили никаких подгоночных параметров и использовали лишь известное [12] численное значение квантового параметра де Бюра).

Наблюдающаяся на рисунке тенденция расхождения теории и эксперимента свидетельствует о том, что при низких температурах рассчитанная по уравнению (11) квантовая поправка к теплоте сублимации неона становится все более существенной, и в принципе следовало бы учесть дальнейшие члены разложения свободной энергии кристалла по степеням \hbar . Следующее квантовое слагаемое, как известно [7], пропорционально \hbar^3 . В применении к кристаллу из Бозе-атомов Ne^{20} (наиболее распространенный изотоп неона) соответствующая поправка в $\Delta \ln p_{\text{Ne}}^{*(q)}$ может быть приведена к виду $-\sigma^3 \Lambda_{\text{Ne}}^{*3} / (8\sqrt{2}\pi^{3/2} T^{*3/2})$. Поскольку эта поправка отрицательна, она приближает теорию к эксперименту, однако в численном выражении оказывается слишком малой: $\approx -7 \cdot 10^{-3}$ при $T^* = 0.45$. Расчету же членов $\sim \hbar^4$ и выше, которые могли бы улучшить количественное описание экспериментальных данных [12] при низких температурах, препятствуют значительные вычислительные трудности. Однако среди кристаллов благородных газов расчет таких членов актуален только для неона.

Между тем определенный интерес представляет вопрос о том, насколько точно выполняется „закон соответственных состояний“ (именно о нем шла речь в [12]) для кривых равновесия между кристаллической и газобразной фазами Ar, Kr, Xe. Естественно ожидать, что следующим после неона отклонение от „закона соответственных состояний“ проявит аргон ($\Lambda_{\text{Ar}}^* \approx 0.186$ [12]). Элементарная (по формуле (12)) оценка безразмерной температуры при которой $\Delta \ln p_{\text{Ar}}^{*(q)} \approx 1$, приводит к значению ≈ 0.25 , что соответствует ≈ 30 К (мы учли, что для аргона $w_0 = 120$ К [13]). Это означает, что при $T^* \approx 0.25$ давление насыщенных паров на кривой сублимации аргона будет примерно втрое превышать величину, определяемую „законом соответственных состояний“ (который для сред из „тяжелых“ элементов Kr, Xe при таких T^* все еще выполняется). При дальнейшем понижении температуры это превышение будет возрастать (напомним, что экспериментальные данные [12] охватывали лишь область $T^* > 0.35$). Такое отклонение от „универсального“ хода кривой сублимации (которое и составляет содержание „закона соответственных состояний“) в случае аргона было бы интересно проверить экспериментально, хотя при этом придется иметь дело с измерением малых ($\sim 10^{-12}$ в безразмерных единицах или $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ Па) давлений газа.

Наконец, обратим внимание на любопытное следствие из полученных результатов. Если формально применить выражение (11) к случаю предельно квантовых сред из изотипов He^4 ($\Lambda_{\text{He}^4}^* = 2.6$) и He^3 ($\Lambda_{\text{He}^3}^* = 3.1$) [13], то при $T^* \approx 0.69$ (температура тройной точки классических сред из атомов благородных газов) получим $\Delta \ln p_{\text{He}^4}^{*(q)} \approx 14.5$ и $\Delta \ln p_{\text{He}^3}^{*(q)} \approx 20.6$. Поскольку эти значения превосходят абсолютную величину $\ln p^{*(cl)}$ (см. выше), формальная теплота сублимации обоих изотопов гелия оказывается отрицательной величиной. Это фактически означает невозможность существования кристаллов He^4 и He^3 в равновесии с их насыщенными парами, что является дополнительным аргументом в пользу известного экспериментального факта [14] кристаллизации изотопов гелия лишь при приложении внешнего давления.

4. Заключение

Построенная ранее одним из авторов статистическая теория сублимации „классических“ кристаллов [11] распространена на случай кристаллов (например, неона), проявляющих заметные квантовые свойства. Исходя из общих формул статистической физики с использованием полученных в [11] конкретных выражений для одной и двухчастичной функций распределения классического кристалла найдена главная квантовая поправка к теплоте сублимации. Анализ экспериментальной кривой сублимации неона с помощью предложенной теории, содержащей лишь сведения о параметрах потенциала межатомного взаимодействия и атомной массе, приводит к хорошим количественным результатам при температурах в окрестности тройной точки. Теория подтверждает возрастание экспериментально наблюдаемого отклонения этой кривой от „универсальной“ (определяемой „законом соответственных состояний“) при понижении температуры. Кроме того, с целью дальнейшей количественной проверки теории предлагается продлить экспериментальную кривую сублимации аргона до температур ≈ 30 К, при которых уже должно стать заметным ее отклонение от „универсальной“ кривой.

Список литературы

- [1] A. Yokozeki. *Int. J. Thermophys.* **24**, 589 (2003).
- [2] B.T. Goodman, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, R.L. Rowley. *Int. J. Thermophys.* **25**, 337 (2004).
- [3] T. Encrenaz, R. Melchiorri, T. Fouchet, P. Drossart, E. Lellouch, B. Gondet, J.-P. Bibring, Y. Langevin, D. Titov, N. Ignatiev, F. Forget. *Astronom. Astrophys.* **441**, L9 (2005).
- [4] G.P. Tozzi, L.M. Lara, L. Kolokolova, H. Boehnhardt, J. Licandro, R. Schulz. *Astronom. Astrophys.* **424**, 325 (2004).
- [5] C. Karmann, H. Beust, J. Klinger. *Astronom. Astrophys.* **409**, 347 (2003).
- [6] K.M. Welch. *Capture pumping technology. 2nd fully revised ed.* North-Holland (2001), 376 p.

- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [8] J.A. Reissland. The physics of phonons. John Wiley & Sons, London–N.Y.–Sydney–Toronto (1973). [Дж. Рейсленд. Физика фононов. Пер. с англ. Мир, М. (1975). 368 с.].
- [9] Н.Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. Гостехиздат, М. (1946). 120 с.
- [10] J.G. Kirkwood, E. Monroe. J. Chem. Phys. **9**, 514 (1941).
- [11] V.N. Bondarev. Phys. Rev. E **71**, 051102 (2005).
- [12] G.L. Pollack. Phys. Rev. A **2**, 38 (1970).
- [13] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. Solid state physics. Holt, Rinehart and Winston, N.Y.–Chicago–San Francisco–Atlanta–Dallas–Montreal–Toronto–London–Sydney (1976). [Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Пер. с англ. Мир, М. (1979). Т. 2 424 с.].
- [14] Kerson Huang. Statistical mechanics. John Wiley & Sons, N.Y.–London. (1963). [Керзон Хуанг. Статистическая механика. Пер. с англ. Мир, М. (1966). 520 с.].