

01;05

Оценка параметров критической точки плавления элементов

© В.В. Прут

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
Институт ядерного синтеза,
123182 Москва, Россия
e-mail: prut@nfi.kiae.ru

(Поступило в Редакцию 10 октября 2007 г.)

В рамках предложенной модели уравнения состояния в нерелятивистской области рассматривается плавление. На вычисленной кривой плавления для меди найдена критическая точка. На основе приближенного соотношения для модуля сдвига сделаны оценки давления критической точки для большинства элементов. Показано, что это давление лежит в диапазоне $P \sim 1 \text{ Mbar} - 1 \text{ Gbar}$. Оно значительно ниже для легкосжимаемых веществ, гелия и щелочных металлов $P \sim 1 \text{ Mbar}$. Обсуждается возможность ее существования и регистрации.

PACS: 61.25.Mv, 64.70.Dv

Реальность критической точки плавления представляет наиболее фундаментальную проблему плавления, и потому неоднократно обсуждалась ранее, к сожалению, лишь на качественном уровне (см., например, [1–3]). В вычислительной теории плавления в последние годы сделаны значительные успехи — методами молекулярной динамики для многих веществ получены термодинамические функции исходя из первых принципов [4,5]. Они во многом согласуются с экспериментальными результатами, хотя и не позволили получить с желаемой точностью даже температуру плавления при нормальном давлении. Отсутствуют расчеты в области высоких давлений и температур с тем, чтобы показать, каким будет вещество при высоком давлении и относительно низких температурах: твердым, жидким или иметь критическую точку. Здесь приведена аппроксимация термодинамических функций элементов во всей нерелятивистской области параметров, на основе которой изложена феноменологическая модель плавления. Вычислены параметры критической точки плавления меди и приведены оценки параметров критической точки плавления для большинства элементов.

Уравнение состояния при $T = 0$ использовалось в двух формах. Первая из них предложена в [6,7] и использовалась для расчетов кривой плавления меди [7]:

$$P_x = \frac{k_a}{V^{5/3}} e^{-aV^a} - \frac{k_b}{V^{4/3}} e^{-bV^b} + \frac{9}{8} \frac{\Gamma_D}{V} R\Theta_D. \quad (1)$$

Множитель в первом члене правой части (1) $k_a/V^{5/3}$ — давление вырожденного идеального нерелятивистского однородного электронного газа. Множитель во втором члене $k_b/V^{4/3}$ — давление, обусловленное электростатическими и обменными взаимодействиями, а также градиентными квантовыми поправками вырожденного нерелятивистского электронного газа. Коэффициенты k_a и k_b определяются соотношениями [7]. Третий член $P_c = \frac{9}{8} \frac{\Gamma_D}{V} R\Theta_D$ — давление нулевых колебаний.

Обозначения в основном общеприняты. Здесь и ниже V — удельный объем (cm^3/mol), $x = V/V_0$ —

относительный удельный объем, E — энергия (J/mol), P — давление (bar , $1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa}$), Θ_D — температура Дебая (K), Γ_D — параметр Грюнайзена, R — газовая постоянная. Индекс „0“ относится к условиям $T = 0 \text{ K}$, $P = 0$.

Параметры a, α, b, β , входящие в экспоненциальные множители в первом и втором членах (1), определяются четырьмя экспериментальными величинами: молярным объемом V , модулем объемного сжатия $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S$, параметром $\kappa \equiv \kappa_{SS} = -(\partial \ln B_S/\partial \ln V)_S$ и энергией связи E_{bond} .

Для большинства элементов здесь предложена более универсальная форма во всем диапазоне плотностей — нерелятивистской и близкой релятивистской:

$$E = E_F \cdot (1 - x^\alpha)^2 e^{-bx^\beta}, \quad (2)$$

где $E_F = E_{F,0}/(x^{2/3} + r_0x^{1/3})$, $b = \ln(\tilde{E}_{F,0}2\alpha^2/(B_0V_0x^\alpha))$.

Первый множитель в формуле (2) определяет энергию идеального вырожденного нерелятивистского и релятивистского однородного электронного газа, $E_{F,0} = 1.51 \cdot 10^6 \cdot Z^{5/3}/V_0^{2/3} \text{ J/mol}$. Второй множитель позволяет автоматически выполнить условия: $E(V_0) = 0$, $P(V_0) = 0$. Однако следующие производные энергии $\neq 0$. Третий множитель сконструирован так, что модуль сжатия $B(V_0) = B_0$ определяется автоматически. Однако параметр κ вычисляется из уравнения $\kappa(V_0) = \kappa_0$.

Тепловая часть свободной энергии электронов представлена в виде

$$F_e = -zRT \ln \left(1 + \beta_e \left((a_e t_{\text{exp}})^{\alpha_e} + ((b_e t)^{\beta_e} / \beta_e)^{\alpha_e} \right)^{1/\alpha_e} \right)^{3/2\beta_e}.$$

Здесь $t = T/\Theta_{F,e}$, $t_{\text{exp}} = T/\Theta_{F,\text{exp}}$, $\Theta_{F,e}$ — температура (энергия) Ферми идеальных электронов, $\Theta_{F,\text{exp}}$ — экспериментальная энергия Ферми электронов, константы $a_e = \pi^2/6$ и $b_e = (3\pi^{1/2}e/4)^{2/3}$. Свободные параметры выбраны исходя из минимизации погрешности: $\alpha_e = 2/3$, $\beta_e = 5/2$.

Степень ионизации z представлена в виде $z = z_x + z_t$, где холодная степень ионизации z_x определяется только плотностью при $T = 0$, а другая часть z_t — температурой и плотностью. Соответствующее уравнение ионизационного равновесия получено в [7], z_x рассчитывалась на основе [8]. Для непрерывной энергии ионизации использовалась сплайн-интерполяция, что позволяет унифицировать процесс построения энергии ионизации для большого количества веществ.

Выбранная форма тепловой части свободной энергии ионов следует форме [7], которая при низких температурах соответствует приближению Дебая, а при высоких — приближению Больцмана.

Температура Дебая аппроксимировалась единой формулой во всем диапазоне плотностей исходя из асимптотического представления при больших плотностях, экспериментальных значений температуры Дебая, параметра Грюнайзена при нормальных плотностях

$$\Theta_D = \frac{k_D}{V^{1/2}} e^{-dV^\delta}. \quad (3)$$

Параметр Грюнайзена $\Gamma_D = -d \ln \Theta_D / d \ln V$. Формула (3) дает правильное асимптотическое поведение при $V \rightarrow 0$. Коэффициент $k_D = 721.4Z$, а коэффициенты d и δ определяются из условия равенства Θ_D и Γ_D их экспериментальным значениям при нормальных условиях.

Примем, что между твердой и жидкой фазами существует граница раздела, а функциональные зависимости холодной энергии и дебаевской температуры обеих фаз одинаковы. Однако значения трех параметров a, b, d в них различны.

В формуле (3) для жидкой фазы определяется параметр d исходя из величины энтропии плавления ΔS при нормальных условиях. При $\Delta S = 9.545 \text{ J/mol K}$ [9] соответственно $\Theta_{D,n} = 266.36$, $\Theta_{D,m} = 171.44 \text{ K}$. Здесь для жидкой фазы принят индекс m (от „melting“), и соответственно для твердой фазы индекс n , чтобы он не совпадал с индексом s , общепринятым для изоэнтропических процессов.

В уравнении состояния (1) при $T = 0$ изменяются коэффициенты a и b . Для жидкой фазы они определяются при известном значении изменения объема ΔV исходя из двух уравнений: $G_n(V_n, T) = G_m(V_m, T)$ и $P_m(V_m, T) = 1 \text{ bar}$, где G_n и G_m — свободные энергии Гиббса твердой и жидкой фаз. При $\Delta V = 0.3361 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [9] вычислены $a_m = 2.13494$ и $b_m = 4.28224$. Выбранные значения ΔS и ΔV приводят к величине $dP/dT = \Delta S/\Delta V = 284 \text{ bar/K}$.

Все параметры на кривых плавления получены из уравнений

$$G_n(V_n, T) = G_m(V_m, T), \quad P_n(V_n, T) = P_m(V_m, T). \quad (4)$$

На рис. 1 показаны результаты расчетов для меди. При увеличении температуры молярные объемы и относительное изменение объема монотонно уменьшаются, энтропии почти монотонно увеличиваются. Однако относительное изменение энтропии плавления уменьшается,

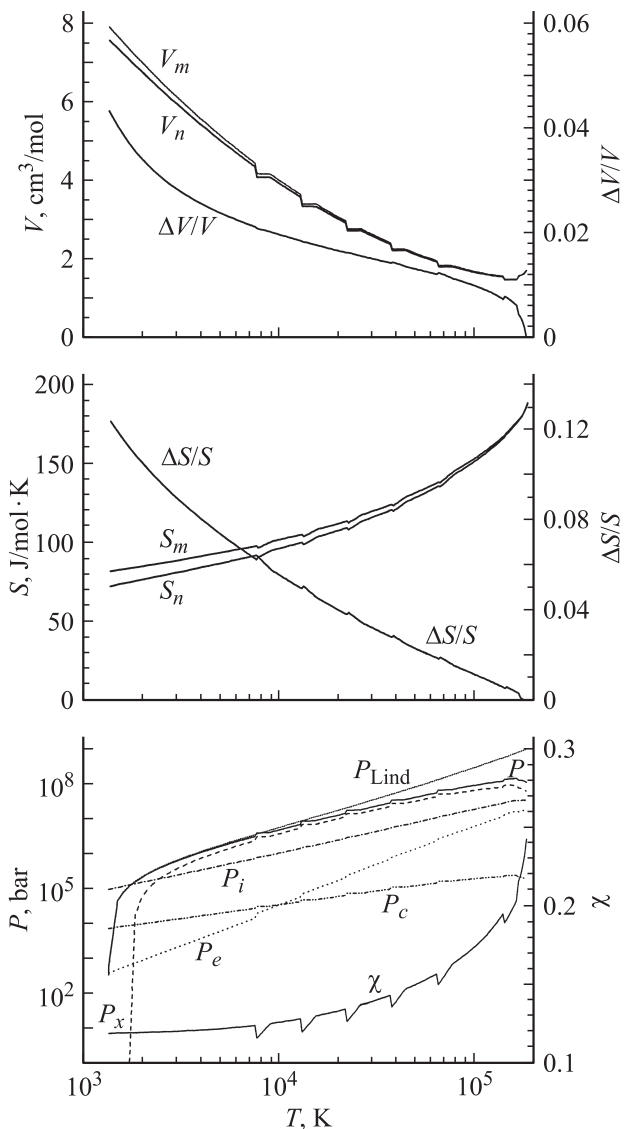


Рис. 1. Температурные зависимости молярных объемов твердой (V_n) и жидкой (V_m) фаз, относительное изменение объема при плавлении ($\Delta V/V$): молярные энтропии каждой фазы (S_n, S_m) и ее изменение ($\Delta S/S$); давление (P) и его составляющие, P_{Lind} — давление по Линдеману; среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний (χ).

так что при $T_{mc} = 1.84 \cdot 10^5 \text{ K}$ и $P_{mc} = 102 \text{ Mbar}$ ($V_{mc} = 1.72 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $S_{mc} = 188 \text{ J/mol K}$) $\Delta V = 0$ и $\Delta S = 0$. Это означает, что в данной модели плавления существует критическая точка на кривой плавления. Индекс „mc“ происходит от „melting critical point“.

Среднеквадратичная относительная амплитуда тепловых колебаний $\chi = u/r_{ws}$, где r_{ws} — радиус Вигнера–Зейтца, почти постоянна при $T < 10^4$ в соответствии с предположением Линдемана. Но затем χ увеличивается в два раза и в критической точке $\chi = 0.24$. При $T > 5 \cdot 10^3 \text{ K}$ ($P > 1 \text{ Mbar}$) холодное давление в несколько раз больше теплового, а тепловое давление электронов меньше теплового давления ионов вплоть

до критической точки. Степень ионизации в основном холодная и растет с увеличением плотности, достигая в критической точке $z = 6.16$. Скачки на представленных кривых обусловлены резкими изменениями холодной степени ионизации. Относительные значения скачков этих функций при большой плотности монотонно уменьшаются. Численно было также проверено, что других критических точек при увеличении температуры и давления нет. Численная процедура решения уравнений (4) реализовывалась следующим образом. При увеличении температуры T вычислялись параметры V_n , V_m и соответственно P . Одновременно проверялось, что это решение единственно. Рассматриваемая критическая точка не является точкой максимума зависимости $P(T)$, аналогично известным зависимостям, например для Cs, Rb, Te. В точке максимума $P(T)$ $\Delta V = 0$, однако $\Delta S \neq 0$. В критической точке выполняются два условия $\Delta V = 0$ и $\Delta S = 0$. Об этом однозначно указано, например, в [1,2]. Выполнение этих условий непосредственно иллюстрируется результатами, представленными на рис. 1.

Наличие критической точки не является альтернативой самому существованию твердого тела с определенной кристаллической структурой при низких температурах. Возможность существования критической точки плавления, по-видимому, может быть качественно объяснено следующим. При $T < T_{mc}$ среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний сравнительно мала и переход твердое тело–жидкость энергетически более выгоден через стадию плавления с конечными значениями ΔV и ΔS . При больших температурах и соответственно больших давлениях и плотностях амплитуда тепловых колебаний при плавлении, по-видимому, должна возрастать до величин, сравнимых с единицей, когда исчезает разница между твердой фазой со своей структурой и жидкой фазой. Поэтому высказываемая точка зрения [10], что различные фазы, обладающие внутренней симметрией, не могут непрерывно переходить друг в друга и иметь критическую точку, справедлива для кривой плавления лишь при относительно малых колебаниях.

Простые оценки параметров критической точки могут быть сделаны в предположении, что модуль сдвига в критической точке $G_{sh} = 0$. В свою очередь, для модуля сдвига примем приближенное соотношение [11] $G_{sh} = (3/5)(\beta B - 2P)$. Уравнение состояния находилось по (2). При нормальных условиях для элементов, представленных в [12], эта величина изменяется в диапазоне $\beta \sim 0.5-1$. Естественно, что для всех элементов при больших давлениях и температурах значение β не вычислено. Здесь мы примем, что параметр β постоянен, а его значение определим исходя из вычисленных параметров критической точки для меди $\beta = 0.7$. Предположим, что это значение справедливо для других элементов. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Давление критической точки изменяется на три порядка. Наименьшим давлением обладают наиболее сжимаемые элементы. Давление критической точки

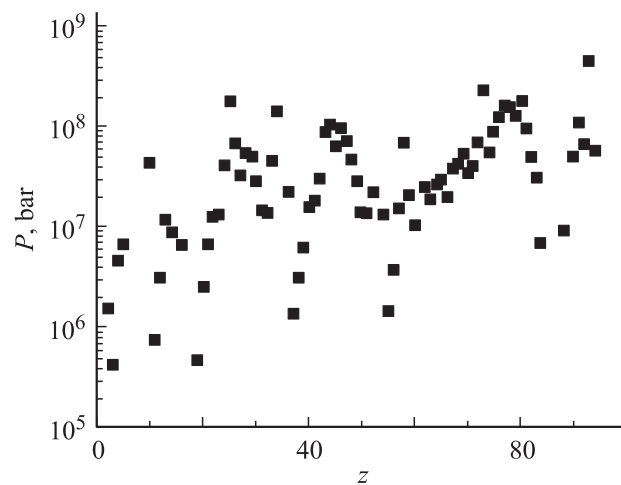


Рис. 2. Зависимости давления P в критической точке для элементов.

$P_{mc} \lesssim 2$ Мбар, которое может быть измерено в статических условиях, обладают гелий и щелочные металлы. Не рассматривались элементы, которые в нормальных условиях образуют молекулярные кристаллы, в частности водород. Конечно, вышеприведенные предположения делают эти оценки качественными, но они, по-видимому, дают „разумное“ представление об относительных величинах давления в критической точке.

Параметры критической точки, лежащие выше $P \sim 5$ Мбар, вообще недостижимы при статическом сжатии. Можно показать, что эти параметры также недостижимы при ударно-волновом однократном сжатии. Параметры критической точки могут быть достигнуты, по-видимому, при изоэнтропическом сжатии. Надежная регистрация критической точки может быть сделана, в частности, измерением структуры, что в столь экстремальных условиях при динамическом сжатии и малых временах представляется чрезвычайно трудной задачей.

В заключение отметим, что адекватность представленной феноменологической модели плавления не представляется бесспорной и должна быть либо проверена экспериментально, либо соотнесена с более совершенной теорией.

Список литературы

- [1] *Ubbelohde A.R.* The Molten State of Matter. London: J. Wiley & Sons Ltd, 1978 (Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982).
- [2] *Стишов С.М.* // УФН. 1974. Т. 114. С. 3–40.
- [3] *Киржниц Д.А.* // УФН. 1971. Т. 104. С. 489–508.
- [4] *Belonoshko A.B., Ahuja R., Eriksson O., Johansson B.* // Phys. Rev. B 2000. Vol. 61. P. 3838–3844.
- [5] *Vocadlo L., Alfe D., Price G.D., Gillan M.J.* // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120. P. 2872–2878.
- [6] *Прут В.В.* // ЖВММФ. 2001. Т. 41. № 2. С. 327–341.
- [7] *Прут В.В.* // ТВТ. 2005. Т. 43. Вып. 5. С. 713–726.

- [8] *Прут В.В.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 12. С.10–20.
- [9] *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
- [10] *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
- [11] *Kechin V.V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. L125–L129.
- [12] *Guinan M.W., Steinberg D.J.* // J. Phys. Chem. Solids 1974. Vol. 35. P. 1501–1512.