

К ВОПРОСУ ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.М. Стишов, И.Н. Макаренко, А.М. Николаенко

Показано, что высокотемпературные экспериментальные $P-V-T$ данные для щелочных металлов содержат информацию, позволяющую вычислить нулевые изотермы сжатия в случае кристаллических щелочных металлов и некоторые $P-V$ соотношения в случае жидкостей, которые можно интерпретировать как нулевые изотермы сжатия переохлажденных жидких щелочных металлов. Оказалось, что обе системы нулевых изотерм практически совпадают во всех случаях, кроме лития.

В течение ряда лет мы исследовали уравнения состояния твердых и жидких щелочных металлов при давлениях вплоть до 20 кбар и температурах от 20 до 250 °С [1, 2]

Как было установлено в результате анализа экспериментальных результатов, полиномы вида

$$P = aT + bT^2 + cT/V + \sum_i \alpha_i V^{-i}, \quad (1)$$

где P , V , T — давление, объем и температура соответственно, a , b , c , α_i — константы, вычисляемые при аппроксимации экспериментальных данных, могут быть успешно использованы в качестве эмпирического уравнения состояния для кристаллических щелочных металлов при температурах порядка и выше дебаевской температуры Θ_D . Среднеквадратичная ошибка аппроксимации экспериментальных данных полиномами вида (1) не превышает 10 бар, что соответствует априорным оценкам. Нетрудно видеть, что форма полинома (1) согласуется с представлением о том, что даже при температурах, близких к температуре плавления, свободная энергия щелочного металла может быть представлена в виде суммы двух частей, одна из которых представляет энергию основного состояния, а вторая — тепловую энергию. Расчеты показывают,

что вклад членов вида T^2 и T/V в полное давление весьма мал и, следовательно, производная $(\partial P/\partial T)_V$ относительно мало меняется с температурой и давлением, как это и следует из теоретических расчетов [3].

Таким образом, уравнение (1) с физической точки зрения выглядит вполне разумным.

Однако, в действительности не ясно, содержит ли уравнение (1) с эмпирически найденными коэффициентами информацию об основном уравнении состояния вещества. Попытка исследовать этот вопрос представляет большой интерес, поскольку исследования уравнения состояния вещества при умеренных температурах могут быть проведены с гораздо более высокой точностью, чем при температуре жидкого гелия.

Вначале на примере дебаевской модели твердого тела уясним, какую именно информацию об основном состоянии может содержать высокотемпературное уравнение состояния.

Запишем энергию кристалла в дебаевском приближении:

$$U = U_{st} + (9/8)R\Theta + 3RTf(\Theta/T). \quad (2)$$

Члены в правой части уравнения (2) представляют соответственно статическую, нулевую и тепловую энергию.

При $T \gg \Theta$ член $3RTf(\Theta/T)$ в (2) можно представить в виде $3RT - (9/8)R\Theta$ и с учетом ангармонической поправки уравнение (2) приобретает вид

$$U = U_{st} + 3RT + AT^2. \quad (3)$$

Из (3) следует, что

$$P - P_s = -P_{st} - (dA/dV)_T T^2, \quad (4)$$

где P_s — давление, определяемое энтропийным членом в свободной энергии.

Таким образом, из высокотемпературных данных можно извлечь информацию о давлении статической решетки, если корректным образом учесть вклады, вносимые энтропийным и ангармоническими членами. Однако информация о вкладе нулевых колебаний здесь полностью теряется.

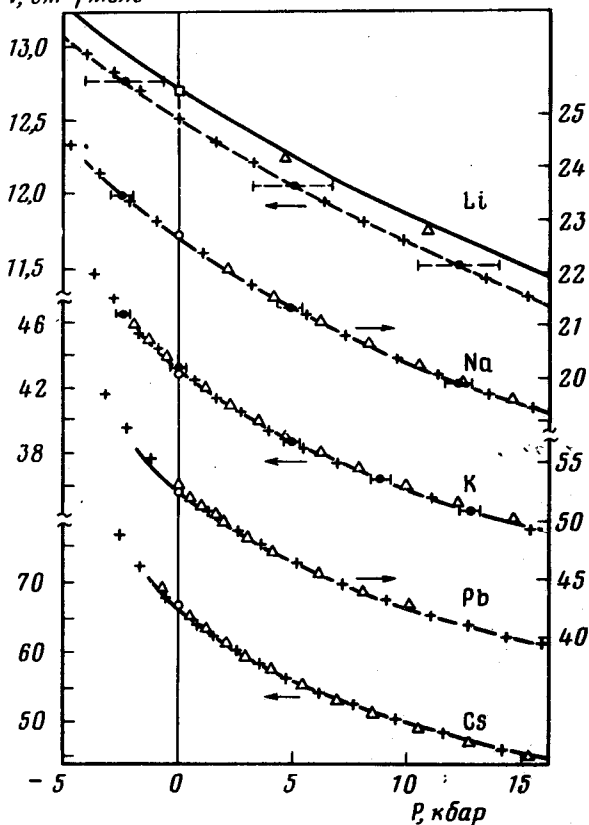
Для случая уравнения состояния рассматриваемого вида легко видеть, что

$$P - P_s = \sum_i a_i V^{-i} - bT^2 \quad (5)$$

и, следовательно,

$$P_{st} = \sum_i a_i V^{-i}. \quad (6)$$

Проверка утверждения (6) может быть произведена элементарным образом, поскольку имеются экспериментальные данные о сжатии щелочных металлов при 4,2К. При этом следует учесть давление нулевых колебаний, что нетрудно сделать в рамках дебаевской модели.

$V, \text{см}^3/\text{моль}$ 

Уравнение состояния щелочных металлов при $T = 0$. Расчет из высокотемпературных данных: — кристалл; + — "жидкость". Погрешности расчетов, не показанные на графике, не превышают 100 бар: Δ — [7 - 11]; \square — [12]; \circ — [13]

Сравнение результатов наших вычислений и прямых экспериментальных данных (см. рисунок) демонстрирует весьма хорошее согласие экспериментальных и вычисленных изотерм, что, очевидно, положительным образом решает вопрос о возможности извлечения информации об основном состоянии из экспериментальных данных.

Обратимся далее к жидким металлам. Как оказалось уравнение вида (1) адекватно описывает $P-V-T$ данные и для жидких металлов, хотя, по существу, уравнение (1) имеет чисто "твердотельную" структуру. Более того, анализ экспериментальных данных показывает, что аналогия в термодинамических свойствах жидких и твердых щелочных металлов распространяется гораздо дальше вида аппроксимирующих уравнений. Сжимаемости жидких и твердых металлов весьма близки, а их температурная зависимость очень мала как в твердой, так и в жидкой фазах [1, 2].

Подчеркнем, что в случае конденсированных благородных газов значения сжимаемости и особенно ее температурная зависимость в жидкой фазе существенно больше соответствующих величин, характеризующих твердое тело (см., например, [4, 5]).

Будем считать, что термодинамику жидких щелочных металлов можно строить точно так же, как и термодинамику кристаллов, т. е. в терминах основного состояния и тепловых возбуждений. Тогда член $P = \sum_i \alpha_i V^{-\alpha_i}$, выделенный из высокотемпературного уравнения состоя-

ния, определяет давление основного состояния "жидкости" за вычетом вклада нулевой энергии, т. е. давление P_{st} некоторой статической конфигурации атомов. Грубо оценивая нулевую энергию "жидкости" с помощью дебаевской модели, мы можем сравнить нулевые жидкостные изотермы с соответствующими изотермами кристалла.

Как видно из рисунка "жидкостные" нулевые изотермы совпадают в пределах точности эксперимента и процедуры исключения температурных членов с соответствующими изотермами твердых щелочных металлов во всех случаях, кроме лития, где ситуация не вполне ясна. Этот довольно неожиданный результат приводит к заключению, что энергии соответствующих состояний при $T = 0$ для Na, K, Rb и Cs либо весьма близки, либо отличаются на константу. В случае Li, если наблюдаемое различие является реальным, "жидкостная" нулевая изотерма лежит ниже по давлению, чем нулевая изотерма кристалла, и, следовательно, даже если энергия кристалла имеет более низкое значение, чем энергия "жидкости", при умеренных давлениях сжатие будет благоприятствовать устойчивости "жидкого" состояния¹⁾.

Таким образом, результаты данной работы не исключают возможности того, что величины статической энергии аморфных щелочных металлов могут иметь значения, весьма близкие к соответствующим величинам, характеризующим их кристаллическое состояние. В этом случае природа наиболее устойчивого состояния щелочного металла при $T = 0$ будет определяться величинами соответствующих нулевых энергий.

В свете результатов настоящей работы следует еще раз проанализировать вопрос о природе максимума на кривой плавления цезия [6]. В частности, если предположение о близости энергий "жидкости" и кристалла в основном состоянии подтвердится, то можно предположить механизм, обеспечивающий инверсию знака скачка объема при плавлении цезия без участия s - d -перехода.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 мая 1980 г.

Литература

- [1] И.Н.Макаренко, А.М.Николаенко, В. А.Иванов, С.М.Стишов. ЖЭТФ, 69, 1723, 1975.
- [2] I.N.Makarenko, A.M.Nikolaenko, S.M.Stishov. "Liquid Metals" eds. R.Evans and D.A.Greenwood, Institute of Physics Conference Series number 30, 1977.
- [3] В. Г.Вакс, С.Ш. Кравчук, А.В.Трефилов. ФТТ, 19, 1271, 1977.
- [4] R.K.Crawford, W.B.Daniels. J.Chem. Phys., 50, 3171, 1969.
- [5] С.М.Стишов, В. И. Федосимов, И.Н.Макаренко. Уравнение состояния и кристаллизация аргона", М., 1972, Препринт ИКАН СССР.

¹⁾ Наблюдаемое различие нулевых изотерм твердого и "жидкого" лития может быть связано с тем обстоятельством, что условие классичности $T \gg \Theta_D$ в данном случае не удовлетворяется.

- [6] С.М.СТИШОВ. УФН, 114, 1, 1974.
- [7] S.A.Swenson. J. Phys. Chem. Solids, 27, 33, 1966.
- [8] R.I.Beecroft, C.A.Swenson. J. Phys. Chem. Solids. 18, 329, 1961.
- [9] C.E.Monfort, S.A.Swenson. J. Phys. Chem. Solids, 26, 291, 1965.
- [10] C.A.Swenson. Phys. Rev., 99, 423, 1955.
- [11] M.S.Anderson, E.J.Gutman, J.R.Packard, C.A.Swenson, J. Phys. Chem. Solids, 30, 1587, 1969.
- [12] D.L.Martin. Phys. Rev., 139, 1A, 150, 1965.
- [13] C.S.Barett. Acta Cryst., 9, 671, 1956.
-