

Общероссийский математический портал

М. Н. Магомедов, Об изменении координационного числа при плавлении и в жидкой фазе, *ТВТ*, 2001, том 39, выпуск 4, 559–565

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.91

21 марта 2025 г., 17:56:25



УДК 536.421.1+538.91+548.315.2

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

© 2001 г. М. Н. Магомедов

Институт проблем геотермии, г. Махачкала

Поступила в редакцию 31.05.2000 г.

Предложена методика расчета координационного числа в решеточной системе из $N + N_v$ сферически-симметричных ячеек, где N_v ячеек вакантны. Атомы системы взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса и могут находиться либо в локализованном, либо в делокализованном состоянии. Конкретные расчеты, проведенные для аргона, показали хорошее согласие с экспериментальными данными для твердой, жидкой, газовой фаз и фазовых переходов между ними. Обнаружено, что в области твердой фазы и плавления делокализация атомов идет по вакансионному механизму, а в области кипения и в газовой фазе делокализация происходит в основном путем континуального массопереноса по всему объему.

ВВЕДЕНИЕ

Задача об аналитическом определении зависимости координационного числа k_n от плотности $\rho = N/V$ (N – число атомов, V – объем системы) и температуры T рассматривалась в 70–80-х гг. [1–3]. Однако и на сегодняшний день нет аналитического выражения, которое позволило бы описать зависимость $k_n(\rho, T)$ для твердой, жидкой, газовой фаз и области фазовых переходов (ФП), исходя только из микроскопических параметров вещества. В данной работе предлагается один из возможных вариантов решения этой задачи для простого вещества, состоящего из сферически-симметричных атомов.

Постановка задачи. Рассмотрим решетку из $(N + N_v)$ ячеек, в которой N_v ячеек вакантны. Полагая, что пустые и занятые ячейки распределены по объему системы равномерно, среднее число ближайших занятых ячеек для выбранного атома (т.е. координационное число) можно определить в виде

$$k_n = k_{n0}N/(N + N_v) = k_{n0}(1 - \phi), \quad (1)$$

где k_{n0} – число всех ячеек (как занятых, так и вакантных), ближайших к данному атому; $\phi = N_v/(N + N_v)$ – вероятность обнаружения вакантной ячейки в системе.

Моделируя с единых позиций твердое, жидкое и газообразное состояния вещества, будем представлять систему как виртуальную структуру из $(N + N_v)$ ячеек одинакового размера. При этом предположим, что структура из $(N + N_v)$ ячеек аналогична структуре кристаллической решетки данного вещества. Это так называемое “изоструктурное приближение”. Кроме этого, будем считать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: локализованном (L) и делокали-

зованном (D) [4, 5]. В L -состоянии атом локализован в ячейке виртуальной решетки и имеет только колебательные степени свободы. В D -состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Переход атома из L в D -состояние осуществляется, если кинетическая энергия атома в ячейке превысит некоторую величину E_d . При этом доля атомов, находящихся в D -состоянии, равна

$$x = N_D/N = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/k_B T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура в системе.

Допустим, что все L -атомы в ячейках колеблются с одинаковой частотой (модель Эйнштейна). Тогда для E_d можно получить (см. [6–8])

$$E_d = (3mf_y/2)(c_0k_B\Theta_0/2\pi\hbar k_y^{1/3})^2. \quad (3)$$

Здесь m – масса атома; \hbar – постоянная Планка; k_y – коэффициент упаковки виртуальной структуры из $N + N_v$ сферических ячеек:

$$f_y = (2/y)[1 - \exp(-y)]/[1 + \exp(-y)];$$

$$y = \Theta_0/T;$$

Θ_0 и c_0 – температура Эйнштейна и расстояние между центрами ближайших ячеек в безвакансионной системе.

Пусть атомы взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса

$$\phi(r) = [D_w/(b-a)][a(r_0/r)^b + b(r_0/r)^a], \quad (4)$$

в котором D_w и r_0 – глубина и координата минимума потенциальной ямы. Тогда, используя прибли-

жение взаимодействия только ближайших соседей, для температуры Эйнштейна в безвакансионной системе можно получить [9, 10]

$$\Theta_0 = A_w[-1 + (1 + 6D_w/k_B A_w)^{1/2}], \quad (5)$$

где параметр A_w определяет энергию “нулевых колебаний”

$$A_w = (5K_R k_{n0}/192)[ab(b+1)/(b-a)](r_0/c_0)^{b+2},$$

$$K_R = \hbar^2/k_B r_0^2 m.$$

Объем ячейки виртуальной структуры системы определяется соотношением $v_i = \pi c^3/6 = k_y V/(N + N_v)$. Тогда размер ячейки в безвакансионной системе будет равен $c_0 = (6k_y V/\pi N)^{1/3}$. Релаксация системы в активированное вакансиями состояние приводит к уменьшению размеров ячейки до величины, определяемой соотношением

$$c = [6k_y V/\pi(N + N_v)]^{1/3} = c_0(1 - \phi)^{1/3}. \quad (6)$$

Формула (5) была апробирована для множества как простых [9, 10], так и бинарных [11] кристаллов и результаты расчета по (5) показали хорошее согласие с экспериментальными оценками характеристической температуры.

Выражение (3) использовалось для 29 простых кубических кристаллов и рассчитанная по (3) энергия активации самодиффузии хорошо согласуется с экспериментально определенными значениями [12, 13].

В работе [14] получено выражение для ϕ , соответствующее модели, в которой все атомы локализованы в ячейках и трансляционные степени свободы у атомов отсутствуют. Это выражение применялось в [14, 15] к 56 кристаллам простых веществ и также показало хорошее согласие с экспериментальными оценками вакансионных параметров в кристалле. В данной работе обобщается выражение для вероятности образования вакансии ϕ на случай, когда часть атомов в системе находится в D -состоянии.

Рассмотрим процесс образования вакансий в исходной безвакансионной решетке (не срелаксировавшей вакансиями в активированное состояние). Вероятность обнаружения атома в шаровом слое толщиной dr на расстоянии r от центра ячейки виртуальной решетки равна

$$\phi_c(r)dr = C_c \exp(-r^2/2\langle r^2 \rangle)dr.$$

Здесь C_c – постоянная нормировки; $\langle r^2 \rangle$ – среднеквадратичное отклонение атома от центра ячейки. Разделим шаровой слой на k_{n0} участков. Если представлять атом не как корпускулу, а как сгусток плотности вероятности, то, рассматривая ($\phi_c dr$) как вероятность одновременного флуктуа-

ционного смещения атома во всех $k_{n0}/2$ радиальных направлениях, для вероятности флуктуационного смещения атома в одном (i -м) направлении можно принять

$$\phi_i(r)dr = [2dr/(\pi k_{n0} \langle r^2 \rangle_i)]^{1/2} \exp(-r^2/k_{n0} \langle r^2 \rangle_i).$$

Определим вероятность образования вакансии как среднее арифметическое вероятностей покинуть ячейку в каком-либо из $k_{n0}/2$ направлений

$$\phi = \frac{2}{k_{n0}} \sum_{i=1}^{k_{n0}/2} \int_{c_{i0}/2}^{\infty} \phi_i(r)dr,$$

где c_{i0} – расстояние между центрами ближайших ячеек в i -м направлении для исходной безвакансионной системы.

В случае изотропности модели ($c_{i0} = c_0$, $\langle r^2 \rangle_i = \langle r^2 \rangle$) получаем

$$\phi = 1 - \text{erf}[c_0/2(k_{n0} \langle r^2 \rangle)^{1/2}]. \quad (7)$$

Интеграл вероятностей определен обычным образом

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp(-t^2)dt.$$

Определяя функцию $\langle r^2 \rangle$ для системы из L - и D -атомов, необходимо учесть, что характер их движения различен. Так как L -атомы имеют только колебательные степени свободы, а D -атомы – только трансляционные степени свободы [4, 5], то представим $\langle r^2 \rangle$ в виде

$$\langle r^2 \rangle = (1-x)\langle r^2 \rangle_L + x\langle r^2 \rangle_D, \quad (8)$$

где $\langle r^2 \rangle_L$ и $\langle r^2 \rangle_D$ – среднеквадратичные смещения атома в L - и D -состояниях соответственно.

Используя для определения $\langle r^2 \rangle_L$ модель гармонического осциллятора и считая, что все L -атомы колеблются с одинаковой частотой (модель Эйнштейна), можно получить [16]

$$\langle r^2 \rangle_L = \hbar^2 k_B T / m (k_B \Theta_0)^2 f_y. \quad (9)$$

Именно это выражение и было использовано в [14, 15] для определения среднеквадратичного смещения атома в кристалле.

Строгое определение функции $\langle r^2 \rangle_D$ является довольно сложной задачей. Поэтому будем использовать эвристический метод описания данной функции, который, однако, позволит получить довольно хорошие численные результаты для области фазового перехода кристалл–жидкость (ФПК–Ж) и для жидкой фазы.

Размер области, которая доступна для движения D -атома в виртуальной решетке, определим из следующих соображений. Так как система од-

нородна и D -атому доступен весь ее объем, то конфигурационный интеграл для D -атома можно представить в виде

$$\begin{aligned} \ln &= (1/V) \int_V \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dV = \\ &= \frac{N + N_v}{V} \int_{V/(N+N_v)} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) 4\pi r^2 dr, \end{aligned} \quad (10)$$

где U – потенциальная энергия взаимодействия рассматриваемого D -атома с его окружением.

Переходя в (10) к переменной $t = r/c$, с учетом (6) получим

$$\ln = 24k_y \int_0^\alpha \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) t^2 dt.$$

Здесь верхний предел интегрирования определяет радиус (в относительных единицах) области движения D -атома в виртуальной решетке из $N + N_v$ одинаковых сферических ячеек. Найдём его из очевидного граничного условия $\lim(\ln) = 1$, которому должна удовлетворять функция \ln при $U/k_B T = 0$. Отсюда получаем $\alpha = 0.5/k_y^{1/3}$. Поэтому диаметр области движения D -атома в виртуальной решеточной структуре будет равным $2c\alpha = c/k_y^{1/3}$, а для безвакансионной не срелаксировавшей системы [6–8]: $\lambda = 2c_0\alpha = c_0/k_y^{1/3}$.

Как было показано в [6–8], атом переходит из L - в D -состояние, когда его скорость позволяет за полпериода колебания в L -состоянии, пройти расстояние $c_0\alpha$, т.е. $v_D = c_0\alpha/(\tau/2)$. Так как в силу изотропности модели только одна треть смещений будет совершаться в выбранном направлении, для среднеквадратичного смещения D -атома за время полного периода колебания можно принять

$$\langle r^2 \rangle_D = (1/3)(v_D \tau)^2 = (1/3)(c_0/k_y^{1/3})^2. \quad (11)$$

Эту же формулу можно получить другим путем. Размер области движения D -атома в виртуальной решеточной модели составляет λ . Причем в силу изотропности модели D -атом может двигаться как в прямом, так и в обратном направлении. Поэтому плотность вероятности координаты такого атома находиться в определенной точке промежутка 2λ равна $1/2\lambda$ [17]. В результате можно получить [17]

$$\langle r^2 \rangle_D = \int_{-\lambda}^{\lambda} \frac{r^2}{2\lambda} dr = (1/3)(2c_0\alpha)^2 = (1/3)\left(\frac{c_0}{k_y^{1/3}}\right)^2.$$

Исходя из (7)–(9) и (11), находим выражение для вероятности образования вакансии в системе

$$\phi = 1 - \operatorname{erf}[(E_v/k_B T)^{1/2}], \quad (12)$$

где энергия E_v определяется соотношением

$$E_v = E_L / \{1 + x[(C_D E_L/k_B T) - 1]\}, \quad (13)$$

$$C_D = 4k_{n0}/3k_y^{2/3},$$

$$E_L = c_0^2 k_B T / 4k_{n0} \langle r^2 \rangle_L = (f_y m/k_{n0})(c_0 k_B \Theta_0 / 2\hbar)^2. \quad (14)$$

В случае $E_v \gg k_B T$ (что всегда выполняется для твердой фазы) выражение (12) можно с хорошей точностью заменить экспоненциальной аррениусовской зависимостью вида

$$\phi \cong (k_B T / \pi E_v)^{1/2} \exp(-E_v/k_B T). \quad (15)$$

В связи с этим функцию E_v можно назвать энергией создания вакансии.

При $x = 0$ выражение (13) переходит в (14), которое и было получено для системы, где все атомы локализованы (см. [14]). Расчеты показали, что величина E_v для твердой фазы хорошо согласуется с экспериментальными оценками энергии образования вакансии. В данной работе исследуется применимость формулы (13) ко всем трем фазам простого вещества и ФП между ними. При этом в рассматриваемой модели агрегатные состояния вещества будут отличаться как соотношением занятых и вакантных ячеек в виртуальной структуре, так и долей атомов, находящихся в L - и D -состояниях. Как показано в [4, 5], такой подход позволяет получить S -петли на изотермах уравнивания состояния, соответствующие ФП кристалл–жидкость и ФП кристалл–газ.

Анализ результатов расчетов. Для проверки обоснованности выражения (12) применительно к трем фазам для аргона ($k_{n0} = 12$, $k_y = 0.74$) были рассчитаны зависимости $k_n(\rho, T)$ и $c(\rho, T)$, определенные выражениями (1) и (6) соответственно. Атомы аргона сферически-симметричны, и их взаимодействие хорошо описывается потенциалом (4) [18–21]. В то же время структура аргона экспериментально хорошо изучена во всех трех фазах, включая и критическую точку [1–3, 22–32].

В табл. 1 приведены параметры пяти потенциалов типа (4) для аргона, полученные различными методами. Эти потенциалы отличаются как “жесткостью”, так и “дальнодействием”. Это позволит изучить влияние формы потенциала межатомного взаимодействия (4) на процесс образования вакансий и на величину k_n в различных фазах.

В табл. 2 представлены результаты расчетов функций x , ϕ , k_n , c в различных агрегатных состояниях аргона. На рисунке изображены изотермы зависимости $k_n(\rho, T)$ для самого “мягкого” и самого “жесткого” потенциала (№ 1 и 5 соответственно)

Таблица 1. Параметры потенциала (4), определенные для аргона различными методами

№	a	b	$r_0, \text{Å}$	$D_w/k_B, \text{K}$	Метод получения параметров потенциала (4)
1	6	10	3.708	168.837	Из энергии сублимации и параметра решетки при $T = 0 \text{ K}$ для кристалла (взаимодействие только ближайших соседей) [18]
2	6	14	3.706	171.227	
3	6	12	3.822	119.8	По второму вириальному коэффициенту для газа [19]
4	7	12	3.698	150.4	
5	6.03	16.96	3.756	171.153	Из энергии сублимации, параметра решетки, температуры Дебая и параметра Грюнайзена кристалла при $T = 0 \text{ K}$ (взаимодействие только ближайших соседей) [21]

из табл. 1. Сопоставление полученных результатов с данными других авторов позволило сделать следующие выводы:

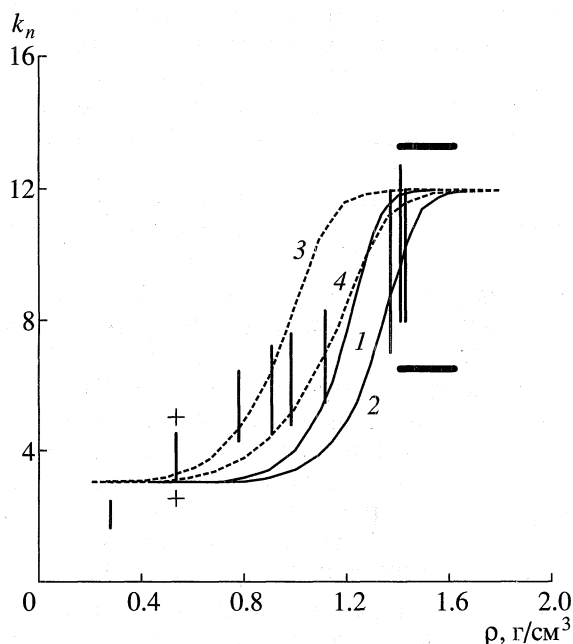
1. Для твердой фазы расчет ϕ хорошо согласуется: а) с экспериментальными оценками из [22, 23, 25]; б) с результатами расчетов методом Монте-Карло [27, 28]; в) с оценками, полученными как методом функций условных распределений [28], так и улучшенным несимметризованным методом самосогласованного поля [24].

2. Для жидкой фазы расчеты величин k_n и s лежат в пределах экспериментальной оценки дан-

ных параметров в работах [30–32] и согласуются с результатами расчетов как методом молекулярной динамики [3], так и другими методами [2].

3. Для критической точки и газовой фазы, вплоть до $\rho = 0.03 \text{ [г/см}^2\text{]}$ ($V_0/V \approx 0.16$), величина k_n остается практически постоянной ($k_n \approx 3$), а при дальнейшем уменьшении плотности до нуля резко снижается до нулевого значения. Таким образом, полученные значения k_n несколько меньше экспериментальных данных для критической точки и несколько больше, чем значение k_n , экспериментально оцененное для газовой фазы (см. табл. 1 и рисунок). Данное расхождение можно объяснить приближенностью аппроксимации структуры газа решеточной моделью с вакантными узлами [19] и приближенностью выражения (11) применительно к газовой фазе. С другой стороны, для обоснования результата $k_n \approx 3$ в газовой фазе можно привести следующие соображения: как показано в численном эксперименте [33], для статической случайной упаковки жестких сфер минимальное значение k_n лежит в пределах 3–4. Поэтому можно полагать, что значение $k_n \approx 3$ соответствует области хаотично сталкивающихся D -атомов, которая моделируется виртуальной решеткой с 12 соседними узлами, из которых девять узлов вакантны.

Как видно из табл. 2 и рисунка, для твердой и жидкой фаз вблизи ФПК-Ж лучшие результаты получаются при использовании более “жестких” потенциалов № 2 и 5. Но по мере удаления от ФПК-Ж и приближения к ФП жидкость–газ лучшее согласие с экспериментом дают более “мягкие” потенциалы № 1, 3, 4. Это подтверждает высказанное в [20, 21, 34] соображение о том, что при переходе из твердой фазы в жидкую и далее в газ потенциал аргона должен “смягчаться”, т.е. параметр b в формуле (4) должен уменьшаться. По-видимому, термическое возбуждение атомов аргона приводит к “разрыхлению” их электронных оболочек (“шуб”), что и обуславливает ослабление “жесткости” потенциала парного взаимодействия.



Зависимость координационного числа k_n в аргоне от плотности при разных температурах. Кривые – расчетные изотермы с потенциалами № 5–1, 2 и № 1–3, 4: 1–3 – $T = 84$, 2–4 – 151 K . Вертикальные линии указывают область возможных значений k_n , определенных в экспериментах [1–3, 30–32]. Двумя жирными горизонтальными отмечено положение скачка плотности в тройной точке аргона: $T_{tr} = 83.81 \text{ K}$, $\rho_s = 1.625 \text{ г/см}^3$, $\rho_l = 1.412 \text{ г/см}^3$. Крестиками отмечена критическая изохора аргона: $T_{cr} = 150.71 \text{ K}$, $\rho_{cr} = 0.532 \text{ г/см}^3$.

Таблица 2. Доля атомов в *D*-состоянии *x*, вероятность образования вакансии ϕ , координационное число k_n и среднее расстояние между центрами ближайших атомов *c* в аргоне, рассчитанные для пяти потенциалов из табл. 1. В нижних строках под чертой приведены результаты других авторов. Порядок величин в столбце указан в первой строке для каждого состояния

$V, \text{см}^3/\text{моль}$ $T, \text{К}$ состояние	Потенциал №	$x(V, T)$	$\phi(V, T)$	$k_n(V, T)$	$c(V, T)$
Кристалл 24.12 72.0	1	6.7×10^{-9}	1.8×10^{-5}	12	3.8394
	2	132.6	7.8		
	3	85.5	6.3		
	4	2.8	1.2		
	5	5.7	1.7		
			$(7.6-7.8) \times 10^{-5}$ [22] 4.5 [23]		≈ 3.85 [22] 3.822 [23]
Кристалл в тройной точке 24.60 83.8	1	2.5×10^{-7}	1.1×10^{-4}	12	3.864
	2	41.6	4.2		
	3	23.9	3.2		
	4	1.4	0.8		
	5	4.3	1.4		
			$(6.5-6.6) \times 10^{-4}$ [22] 1.8 [23] (1.64-1.94) [24] <2.5 [25] 3.5 [26] 0.93 [27] (0.88-7.0) [28]		≈ 3.85 [22] 3.823 [23]
Жидкость в тройной точке 28.21 83.8	1	0.7×10^{-4}	1.7×10^{-3}	11.98	4.043
	2	16.3	13.0	11.84	4.028
	3	5.5	6.0	11.93	4.037
	4	1.1	2.3	11.97	4.032
	5	13.0	10.9	11.87	4.030
				8.8-11.5 [2] 12.2 ± 0.5 [3] 8.52 [30] 10 ± 2 [32]	3.593 [31] 3.67 [3] 3.76-3.87 [30]
Жидкость 51.20 153.0	1	0.620	0.696	3.65	3.319
	2	0.908	0.742	3.09	3.140
	3	0.809	0.729	3.25	3.192
	4	0.765	0.723	3.33	3.218
	5	0.957	0.748	3.03	3.118
				5.7-6.7 [2] 5.1 ± 0.3 [31] 4.8-5.4 [32]	3.77-3.85 [31]
Критическая точка 75.20 150.7	1	0.917	0.743	3.08	3.564
	2	0.993	0.750	3.00	3.532
	3	0.975	0.749	3.01	3.537
	4	0.968	0.749	3.02	3.539
	5	0.998	0.750	3.00	3.532
				4.8-5.6 [2] 3.6 ± 0.1 [31] 3.7 ± 0.5 [32]	3.8-3.9 [31]
Газ 142.70 163.0	1	0.997	0.750	3.00	4.372
	2	1.000	0.750	3.00	4.377
	3	0.999	0.750	3.00	4.375
	4	0.999	0.750	3.00	4.374
	5	1.000	0.750	3.00	4.378
				1.7-2.1 [31]	3.81-3.89 [31]

Сравнение результатов, полученных при использовании потенциалов № 3 и 4, позволяет заключить, что более “дальнодействующий” потенциал № 3 дал в расчетах большую концентрацию вакансий во всех трех фазах, чем потенциал № 4. Но какой из этих потенциалов дает более близкие к эксперименту результаты, понять трудно, ибо в обоих случаях результаты лежат в пределах экспериментальной погрешности оценки вакансионных параметров (см. табл. 1 и рисунок). Вывод о том, что более “дальнодействующий” потенциал дает в расчетах большую концентрацию вакансий, согласуется с результатами работы [35]. В этой работе методом молекулярной динамики была обнаружена зависимость скорости процесса кристаллизации от радиуса обрыва парного потенциала: включение все более “длинного хвоста взаимодействия” потенциала (4) приводило к большей устойчивости неупорядоченной аморфной фазы при понижении температуры системы.

Таким образом, предложенная методика позволяет с единых позиций, опираясь на знание микроскопических констант вещества (m , $k_{n0}(k_y)$) и параметров межатомного потенциала (D_w , r_0 , b , a), изучать изменение структуры нормально плавящегося плотноупакованного вещества при ФПК-Ж и в жидкой фазе. Изменение структурных параметров при плавлении кристалла обусловлено уменьшением отношения $E_d/k_B T$ и переходом части атомов кристалла в D -состояние. Согласно (3) и (13) величина $E_d/k_B T$ связана с $E_v/k_B T$ соотношением

$$E_v/k_B T = (2\pi^2 k_y^{2/3} E_d/k_B T) / 3k_{n0} \times \\ \times \{1 + x[(8\pi^2 E_d/9k_B T) - 1]\},$$

где функция x , согласно (2), определяется только величиной $E_d/k_B T$. Поэтому делокализация атомов в кристалле связана с процессом образования в нем вакансий. Но причина плавления кроется в переходе атомов кристалла из L - в D -состояние. Подтверждением этому служат следующие факты.

1. Как показано методом молекулярной динамики в работе [36], форма функции радиального распределения (ФРР) для перегретого метастабильного ОЦК кристалла Na не отличается от формы ФРР для расплава при тех же значениях ρ и T .

2. Быстрым охлаждением жидкой фазы можно получить твердую аморфную структуру, подобную структуре жидкости [35]. Но аморфная структура не обладает физическими свойствами жидкой фазы, ибо для этого необходимо, чтобы часть атомов в ней находилась в D -состоянии.

3. Существует множество простых веществ, плавящихся с уменьшением объема и уплотнением структуры [1]. При этом они становятся текучими, поскольку, несмотря на уплотнение струк-

туры, необходимая для этого часть атомов переходит в D -состояние.

4. Учет делокализации атомов даже в безвакансионной ($\phi = \text{const} = 0$) модели позволил получить в качественном виде всю фазовую диаграмму аргона: S -петли ФПК-Ж и ФПЖ-Г [4, 5, 37]. Причем при понижении температуры обе петли на уравнении состояния $P(\rho, T)$ сливались в одну большую S -петлю, соответствующую ФП кристалл-газ, а при повышении температуры S -петля ФПЖ-Г стягивалась в критическую точку.

Изучение зависимостей $x(\rho, T)$ и $\phi(\rho, T)$ показало, что в кристалле и в расплаве вблизи ФПК-Ж соблюдается условие $x < \phi$ (см. табл. 2). Это свидетельствует о том, что делокализация атомов в этой области термодинамических параметров происходит в основном по вакансиям. Но по мере приближения к области ФПЖ-Г функция $x(\rho, T)$ возрастает сильнее, нежели $\phi(\rho, T)$, что приводит к неравенству $x > \phi$. Это указывает на то, что в области ФПЖ-Г, и особенно в газовой фазе, делокализация идет в основном путем континуального массопереноса по всему объему системы.

Автор выражает глубокую благодарность К.М. Магомедову и К.Н. Магомедову за всестороннюю помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1970. 256 с.
2. Brostow W., Sicotte Y. Coordination Number in Liquid Argon // Physica. 1975. V. 80A. № 5. P. 513.
3. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
4. Магомедов М.Н. Статистическая модель простого вещества с произвольным потенциалом межатомного взаимодействия // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 1. С. 58.
5. Магомедов М.Н. О плавлении простого вещества // Расплавы. 1989. Т. 3. № 2. С. 67.
6. Магомедов М.Н. О вычислении энергии активации самодиффузии в объеме простого вещества // Физика металлов и металловед. 1992. № 10. С. 13.
7. Магомедов М.Н. О самодиффузии в объеме простого вещества // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 4. С. 669.
8. Магомедов М.Н. Об энергии активации самодиффузии // ТВТ. 1993. Т. 31. № 5. С. 731.
9. Магомедов М.Н. О вычислении температуры Дебая и параметра Грюнайзена // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003.
10. Магомедов М.Н. Об изменении температуры Эйнштейна и параметра Грюнайзена при плавлении // ТВТ. 1988. Т. 26. № 6. С. 1107.
11. Магомедов М.Н. О температуре Дебая кубического бинарного ионного кристалла // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 11. С. 2280.

12. Магомедов М.Н. О термодинамических параметрах самодиффузии // Физика металлов и металловед. 1995. Т. 80. № 4. С. 36.
13. Магомедов М.Н. О расчете термодинамических параметров самодиффузии // Изв. РАН. Металлы. 1996. № 5. С. 21.
14. Магомедов М.Н. О вероятности образования вакансии // ТВТ. 1989. Т. 27. № 2. С. 279.
15. Магомедов М.Н. О вычислении энтропии и объема образования вакансии // Изв. РАН. Металлы. 1992. № 5. С. 73.
16. Feynman R.P. Statistical Mechanics. Massachusetts: W.A. Benjamin Inc. 1972. 408 p.
17. Васильев А.М. Введение в статистическую физику. М.: Высшая школа, 1980. 272 с.
18. Reissland J.A. The Physics of Phonons. London: J. Wiley and Sons, 1973. 336 p.
19. Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird B.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1954. 930 p.
20. Севастьянов Р.М., Зыков Н.А. Потенциал взаимодействия сферических неполярных молекул // ТВТ. 1971. Т. 9. № 1. С. 46.
21. Магомедов М.Н. Об определении межатомного потенциала // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 8. С. 2103.
22. Glyde H.R. Rare Processes in Solids // Rev. Mod. Phys. 1967. V. 39. № 2. P. 373.
23. Macrander A.T. Constant-Volume x-Ray Study of Solid Argon and Solid Krypton // Phys. Rev. 1980. V. B21. № 6. P. 2549.
24. Зубов В.И. Расчет термодинамических свойств сильно ангармонического кристалла с вакансиями под давлением // Изв. вузов. Физика. 1981. № 10. С. 97.
25. Schwalbe L.A. Equilibrium Vacancy Concentration Measurement in Solid Argon // Phys. Rev. 1976. V. B14. № 4. P. 1722.
26. Moleko L.K., Glyde H.R. Crystal Stability, Thermal Vibration and Vacancies // Phys. Rev. 1984. V. B30. № 8. P. 4215.
27. Jacucci G., Rosetti M. Monte-Carlo Calculation on the Concentration of Lattice Vacancies by Method of Overlapping Distribution // Solid State Comm. 1980. V. 33. № 1. P. 35.
28. Брук-Левинсон Э.Т. Статистическая теория реальных кристаллов. Минск: Высшая школа, 1989. 232 с.
29. Серовский Л.А. Зависимость диффузионного движения молекул от свободного объема в плотных средах // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 6. С. 1574.
30. Harris R.W., Clayton G.T. X-Ray Diffraction Study of Argon and Xenon in the Liquid State Near their Triple Points // Phys. Rev. 1967. V. 153. № 1. P. 229.
31. Mikolaj G.J., Pings C.J. Structure of Liquids // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1401.
32. Pings C.J. In: Physics of Simple Liquids / Eds. Temperley H.N.V., Rowlinson J.S., Rushbrooke G.S. Amsterdam: N.-Holland Publ. Comp., 1968. P. 9.
33. Bennett C.H. Serially Deposited Amorphous Aggregates of Hard Spheres // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 6. P. 2727.
34. Филиппов Л.П. Расчеты и прогнозирование свойств веществ // Физ. и физ.-химия жидкостей. 1980. № 4. С. 20.
35. Трушин О.С., Степанюк В.С., Кацнельсон А.А. Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации в леннард-джонсовской жидкости // ТВТ. 1993. Т. 31. № 4. С. 674.
36. Галашев А.Е., Мухина И.Г. Молекулярно-динамическое моделирование теплового разрушения ОЦК-кристалла // Физика металлов и металловед. 1992. № 12. С. 3.
37. Магомедов М.Н. О роли вакансий при фазовых переходах // ТВТ. 1988. Т. 26. № 4. С. 830.