

УДК 536.74

ПЕРЕОХЛАЖДЕННАЯ ЖИДКОСТЬ — ОТСУТСТВИЕ СПИНОДАЛИ

В. И. Скрипов, В. Г. Байдаков

Высказывается утверждение, что область метастабильных (переохлажденных) состояний однокомпонентной жидкости не переходит в лабильную область при понижении температуры. Нерегулярная структура конденсированной фазы сохраняет термодинамическую устойчивость относительно непрерывных изменений состояния; спинодаль, определяемая условиями (3), отсутствует. Это резко отличает переохлажденную жидкость от других метастабильных состояний — пересыщенного пара, перегретой жидкости и перегретого кристалла, для которых экстраполяция термодинамических величин и модельные представления указывают на существование спинодали.

Равновесие достаточно протяженных сосуществующих фаз реализуется при равенстве их температур, давлений и химических потенциалов μ . В простой однокомпонентной системе химический потенциал — характеристическая функция переменных T , p , и условие равновесия двух фаз имеет вид

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p). \quad (1)$$

Относительная устойчивость фаз за линией равновесия определяется разностью их химических потенциалов. При заданных T , p более устойчивой (стабильной) фазе соответствует меньшее значение μ . Взятая сама по себе другая фаза может существовать как метастабильная. Среднее время ее жизни при небольших пересыщениях оказывается огромным, если в системе отсутствует затравка конкурирующей фазы. Ширина области метастабильных состояний определяется условиями внутренней устойчивости макроскопически однородной молекулярной системы. Это — устойчивость относительно непрерывных изменений экстенсивных термодинамических параметров (объем, энтропия). Возмущающим фактором является тепловое движение. Граница существенной неустойчивости (спинодаль) простой системы определяется равенством [1, 2]

$$D = U_{ss}U_{vv} - U_{sv}^2 = 0, \quad (2)$$

где детерминант D составлен из вторых производных внутренней энергии по характеристическим переменным.

Условия (2) можно заменить более простыми соотношениями

$$(\partial p / \partial v)_T = 0, \quad (\partial T / \partial s)_p = 0, \quad (3)$$

которыми удобнее пользоваться при обсуждении спинодали.

Разрывный характер переходов газ \rightleftharpoons жидкость, жидкость \rightleftharpoons кристалл и газ \rightleftharpoons кристалл связан с возможностью соответствующих метастабильных состояний каждой из фаз. На поверхности химического потенциала $\mu'(T, p)$ линия фазового равновесия не является выделенной или в каком-то смысле особой, она получается пересечением с поверхностью $\mu''(T, p)$, которая описывает свойства другой фазы. Обычно предполагается существование не только метастабильных состояний, но и границы термодинами-

ческой устойчивости (3) кристалла, жидкости, газа. Однако более внимательное рассмотрение этого вопроса показывает, что для переохлажденной жидкости спинодаль отсутствует, т. е. жидкостная структура сохраняет внутреннюю устойчивость при сколь угодно глубоком заходе в область фазовых состояний, где стабильной является кристаллическая фаза. Это связано, по-видимому, с «исключительностью» кристаллической (регуляр-

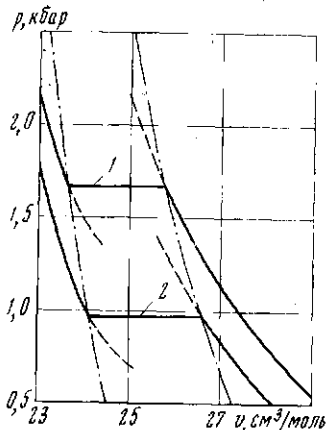


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы кристаллического и жидкого аргона:

1 — $T = 120,08^\circ \text{K}$; 2 — $105,81$

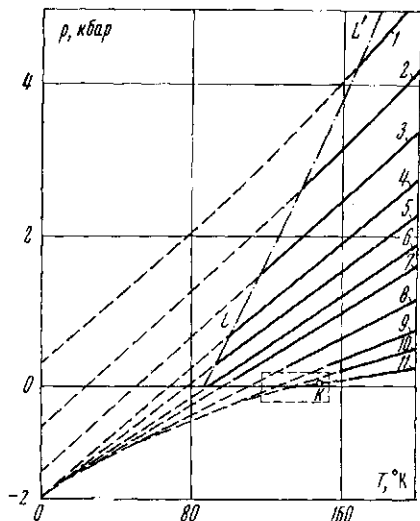


Рис. 2

Рис. 2. Изохоры жидкого аргона:

1 — $v = 24,0 \text{ см}^3/\text{моль}$; 2 — $25,0$; 3 — $26,0$; 4 — $27,0$; 5 — $28,0$; 6 — $29,0$; 7 — $30,0$; 8 — $32,0$;
9 — $35,0$; 10 — $39,0$; 11 — $42,0$; LL' — линия плавления; К — критическая точка

ной) структуры, которая не может быть подготовлена сжатием нерегулярной упаковки молекул. Последняя всегда оказывается либо стабильной, либо метастабильной, но не лабильной.

Высказанное предположение согласуется с экспериментальными данными по сжимаемости жидкостей при давлениях до нескольких кбар. Определение спинодали по экспериментальным значениям параметров p , v , T неизбежно связано с их экстраполяцией за линию фазового равновесия. Участок экстраполяции, естественно, ограничен по температуре снизу значением $T = 0^\circ \text{K}$.

На рис. 1 показаны две изотермы жидкого и кристаллического аргона [3, 4]. Пунктиром отмечено их продолжение за линию плавления в приближении прямолинейности изохор. В то время как для кристаллической фазы изотермы имеют заметную кривизну и форму, допускающую обращение в нуль производной $(\partial p / \partial v)_T$ растянутого кристалла, изотермы жидкости, пересекающие кривую плавления, не обнаруживают такой тенденции при повышении давления. Это заметно и в других веществах: неоне [5], гелии-4 [6], ксеноне [7].

Однако использование изотерм — недостаточно убедительный прием при решении вопроса об отсутствии спинодали переохлажденной жидкости. Более надежную информацию можно получить из поведения изохор $p = p(T, v = \text{const})$, которые близки к прямым. Одним из авторов [8, 9] показано, что спинодаль в координатах p , T является огибающей семейства изохор, продолженных в область метастабильных состояний, т. е. имеет место равенство

$$dp/dT_c = (\partial p / \partial T)_v \quad (4)$$

Производная в левой части (4) берется вдоль спинодали. На рис. 2 построены изохоры жидкого аргона. Область, примыкающая к линии равновесия жидкость — газ отмечена пунктирным прямоугольником и показана в более крупном масштабе на рис. 3. Там же построены две ветви спинодали (для пересыщенного пара BK и перегретой жидкости AK), как огибающие двух семейств изохор: $v > v_{кр}$ и $v < v_{кр}$ соответственно, $v_{кр}$ — критический объем. Отметим, что различные способы аппроксимации спинодали перегретой жидкости дают согласующиеся между собой результаты [10, 11].

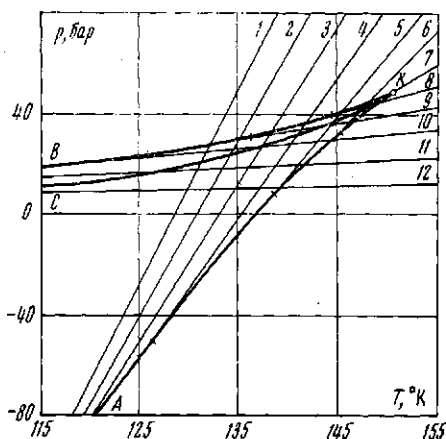


Рис. 3

Рис. 3. Фазовая диаграмма жидкость — газ аргона:

1 — $v = 37,5$ см³/моль; 2 — 39,2; 3 — 40,8; 4 — 43,1; 5 — 45,5; 6 — 47,9; 7 — 74,58; 8 — 86,4; 9 — 93,9; 10 — 106,5; 11 — 162,1; 12 — 798,9; СК — бинаодаль; АК — спинодаль жидкости; BK — спинодаль пара

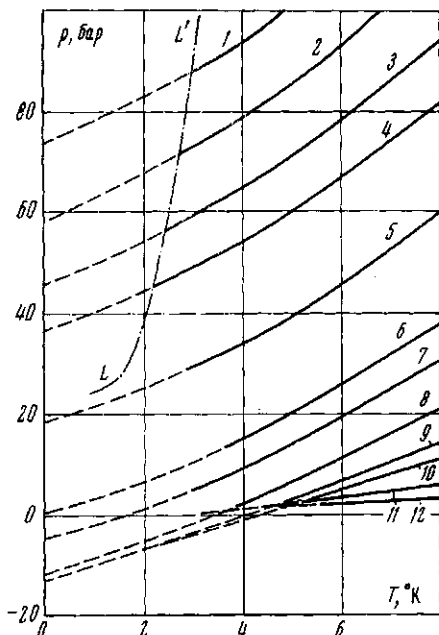


Рис. 4

Рис. 4. Изохоры жидкого гелия:

1 — $v = 19,3$ см³/моль; 2 — 19,9; 3 — 20,5; 4 — 21,2; 5 — 22,6; 6 — 25,2; 7 — 26,6; 8 — 29,8; 9 — 34,6; 10 — 40,5; 11 — 112,5; 12 — 201,9; LL' — линия плавления; К — критическая точка

Возвращаясь к рис. 2, видим, что для семейства изохор переохлажденной жидкости не существует огибающей при $T > 0$ левее линии плавления LL' . Невозможно предложить какой-либо разумный способ экстраполяции изохор в метастабильную область, при котором бы появилась их огибающая (спинодаль). Еще более наглядна картина для гелия-4 (рис. 4).

Анализ изохор, построенных по экспериментальным данным, выявляет смену знака их кривизны. Для $v_1 < v < v_{кр}$ имеем $(\partial^2 p / \partial T^2)_v < 0$, а для $v < v_1$ производная $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$ становится положительной ($v_1(\text{Ar}) \approx 26$ см³/моль, $v_1(\text{He}^4) \approx 31$ см³/моль). Изохоры, пересекающие линию плавления, слабо выпуклы к оси температуры. Для гелия-4 это заметно непосредственно (см. рис. 4), у аргона эффект кривизны выражен слабее. Огибающую нанесенных на рис. 2 и 4 изохор для переохлажденных состояний можно представить только в том случае, если изохоры при $T \rightarrow 0$ меняют знак кривизны и загибаются вниз, что мало вероятно.

Отсутствие спинодали переохлажденной жидкости заслуживает более подробного теоретического обсуждения. Однако встречается затруднения, которые присущи статистической теории жидкого состояния и фазовых переходов. Кристаллизация является менее понятным фазовым превращением, чем конденсация [12]. Явление конденсации качественно правильно

но описываются даже такой упрощенной моделью, как газ Ван-дер-Ваальса.

Интересно, что эксперименты на ЭВМ с использованием метода молекулярной динамики для коллектива из 256 взаимодействующих (потенциал Леннарда-Джонса) частиц [13] приводят к зависимости между молярным объемом и температурой на изобаре в области фазового перехода, согласующейся с представлением об отсутствии спинодали переохлажденной жидкости (рис. 5). В то же время для перегретого (растянутого) кристалла четко выражена тенденция обращения в нуль производной $(\partial T / \partial v)_p$. Подобные результаты получены в системе твердых шариков методом Монте-Карло, а также методом молекулярной динамики [14, 15].

Обсуждаемая в данной статье гипотеза согласуется с известной точкой зрения на кристалл и жидкость, как на принципиально различные состояния [2], между которыми возможны только разрывные переходы первого рода при отсутствии критической точки. Этим равновесие кристалл — жидкость отличается от равновесия жидкость — газ, где критическая точка существует.

Природа неустойчивости пересыщенного газа ($T < T_{кр}$), растянутой жидкости или растянутого кристалла может быть понята в рамках простых молекулярных моделей [16], из которых хотя и не следует неустойчивость сильно сжатой жидкости, но по аналогии с другими случаями возможность такой неустойчивости обычно предполагается. Наиболее решительное противопоставление регулярной и нерегулярной структур, как альтернативы при плотной упаковке частиц, сделано в работах Бернала [17, 18], в которых автор связывал нерегулярную структуру с преобладанием в координации ближайших соседей (координационные полиэдры) симметрии пятого порядка, которая является исключенной для регулярной (кристаллической) структуры.

Несмотря на приведенные выше соображения и ссылки на эксперимент, утверждение об отсутствии у переохлажденной жидкости границы существенной неустойчивости не может в настоящее время считаться установленным окончательно. Однако следует обратить внимание на эту весьма вероятную особенность жидкого состояния. Из нее вытекают интересные следствия. Если спинодаль отсутствует, то кинетическим путем достижимы в принципе любые переохлаждения. Имеются только кинетические затруднения, связанные с процессами зародышеобразования и застекловывания. Должна существовать широкая температурная область гомогенной нуклеации. В этой области жизнеспособные зародыши кристаллической фазы возникают флуктуационным путем. Так называемый спинодальный распад системы [19, 20], обусловленный заходом в область лабильных фазовых состояний, не может возникнуть в переохлажденной однокомпонентной жидкости. Еще одно следствие можно сформулировать как отсутствие предкристаллизационных явлений в чистых жидкостях, т. е. аномального («скейлингового») изменения термодинамических свойств, например, теплоемкости c_p , коэффициента термического расширения α , при подходе к линии равновесного сосуществования жидкой и кристаллической фаз *. Такой рост c_p , α при понижении температуры

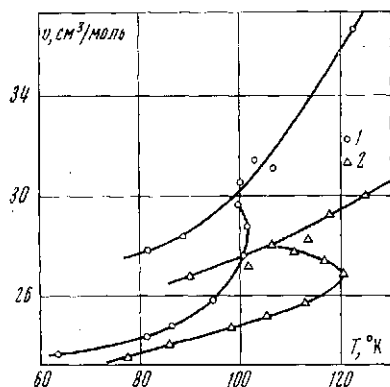


Рис. 5. Изобары аргона, полученные методом молекулярной динамики [13]:

1 — $p = 0 \pm 60$ бар; 2 — 500 ± 60

* Отсутствие предкристаллизационных явлений для теплопроводности и теплоемкости ряда органических жидкостей показано в работе [21].

означал бы близость спинодали, где $c_p \rightarrow \infty$, $\alpha_T \rightarrow \infty$. Предпереходные изменения наблюдаются для состояний жидкости, примыкающих к линии равновесия жидкость — газ недалеко от критической точки, но там, как известно, существует спинопаль, проходящая достаточно близко к биподали.

У некоторых жидкостей теплоемкость на изобаре проходит через плавный минимум [22] и возрастает с приближением к температуре плавления. В силу непрерывности свойств это возрастание должно сохраниться при заходе в метастабильную область. Однако если спинопаль отсутствует, то теплоемкость должна достигнуть при некотором переохлаждении конечного максимума и затем быстро убывать с понижением температуры. Добавка к теплоемкости не является «скейлинговой». Такой ход теплоемкости предполагает две точки перегиба на изобаре энтропии: одна точка выше, другая — ниже температуры плавления. Экспериментально подтверждается, что энтропии внутренней равновесной переохлажденной жидкости близка к нулю вблизи абсолютного нуля температуры [23]. Случай $T = 0^\circ \text{K}$ нуждается в специальном рассмотрении и выходит за рамки данной статьи.

Экспериментальный материал, привлеченный в статье для подтверждения выдвинутой гипотезы, относится к криогенным жидкостям, поскольку для них имеются необходимые данные. Но обсуждаемое свойство не является специфичным, оно должно распространяться на другие однокомпонентные системы, в том числе на металлы, плавящиеся при высоких температурах.

Авторы выражают благодарность С. П. Малышенко за интересные замечания при обсуждении работы.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семеченко. Избранные главы теоретической физики. «Просвещение», М., 1966.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. «Наука», 1964.
3. W. Van Witzenburg, J. C. Stryland. Can. J. Phys., 46, 811, 1968.
4. R. K. Grawford, W. B. Daniels. J. Chem. Phys., 50, 3171, 1969.
5. H. Lippold. Cryogenics, 9, 112, 1969.
6. I. L. Spain, S. Segall. Cryogenics, 11, 26, 1971.
7. J. R. Packard, C. A. Swenson. J. Phys. Chem. Solids, 24, 1405, 1963.
8. В. П. Скрипов. Ж. физ. химии, 39, 2325, 1965.
9. В. П. Скрипов. Теплофизика высоких температур, 4, 816, 1966.
10. Г. В. Ермаков, В. П. Скрипов. Теплофизика высоких температур, 8, 976, 1970.
11. В. Н. Чужанов, В. П. Скрипов. Теплофизика высоких температур, 9, 1071, 1971.
12. Г. Уленбек. Успехи физ. наук, 103, 275, 1971.
13. А. М. Евсеев, М. Я. Френкель. Вестник МГУ, Химия, 11, 154, 1970.
14. W. G. Hoover, F. H. Ree. J. Chem. Phys., 49, 3609, 1968.
15. J. P. Hansen, L. Verlet. Phys. Rev., 184, 151, 1969.
16. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. 3. Изд. АН СССР, 1959.
17. Дж. Д. Бернал. Успехи химии, 30, 1312, 1961.
18. Дж. Д. Бернал. Сб. Квантовая макрофизика. «Наука», 1967.
19. Я. Б. Зельдович, О. М. Годес. Ж. эксперим. и теор. физ., 10, 1441, 1940.
20. J. W. Sahn. J. Chem. Phys., 42, 93, 1965.
21. Л. П. Филиппов. Исследование теплопроводности жидкостей. Изд. МГУ, 1970.
22. Л. П. Филиппов. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. Изд. МГУ, 1967.
23. М. Клейн. Сб. Термодинамика необратимых процессов. Изд. иностр. лит., 1962.