

УДК 536.421.1

**АКУСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СКРЫТОЙ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ****А. Е. Войтенко, В. В. Соболев, Н. В. Билан, Л. Ю. Чебенко**Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет», г. Днепропетровск  
пр. Карла Маркса, 19, г. Днепропетровск, 49005, Украина. E-mail: valeriy Sobolev@rambler.ru

В рамках квантово-акустической теории скрытой теплоты плавления энергия нулевых колебаний осциллятора, во-первых, проявляется как физическая реальность и, во-вторых, является фактором, который главным образом и определяет теплоту плавления. Обнаружена на первый взгляд неочевидная связь между температурой плавления как чисто термодинамической величиной и механическими величинами – плотностью, модулями первого и второго рода. Эта связь в грубом приближении проявляется в существовании предельного угла сдвига, определяющего как теоретическую прочность твердого тела на сдвиг, так и температуру плавления. Предельный угол сдвига не является фундаментальной постоянной, но и не является индивидуальной характеристикой какого-либо одного металла.

**Ключевые слова:** упругие волны, осциллятор, нулевые колебания, теплота плавления.**АКУСТИЧНА ТЕОРІЯ СКРИТОЇ ТЕПЛОТИ ПЛАВЛЕННЯ****А.О. Войтенко, В.В. Соболев, Н.В. Білан, Л.Ю. Чебенко**

Державний вищий навчальний заклад «Національний гірничий університет»

пр. Карла Маркса, 19, м. Дніпропетровськ 49005, Україна. E-mail: valeriy Sobolev@rambler.ru

В рамках квантово-акустичної теорії скритої теплоти плавлення енергії нульових коливань осцилятора, по-перше, проявляється як фізична реальність і, по-друге, є фактором, який головним чином й визначає теплоту плавлення. Виявлений на перший погляд неочевидний зв'язок між температурою плавлення, як чисто термодинамічною величиною, і механічними величинами – густиною, модулями першого і другого роду. Цей зв'язок у грубому наближенні проявляється в існуванні граничного кута зсуву, який визначає як теоретичну міцність твердого тіла на зсув, так і температуру плавлення. Граничний кут зсуву не є фундаментальною постійною і не є індивідуальною характеристикою будь-якого одного метала.

**Ключові слова:** пружні хвилі, осциллятор, нульові коливання, теплота плавлення.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.** Известные теории фазового перехода вещества из твердого состояния в жидкое не дают точного метода расчета скрытой теплоты плавления. Квантово-акустическая модель тепловых колебаний твердого тела впервые была предложена Дебаем и использована им для описания теплоемкости твердых тел при низких температурах. Эта модель оказалась более точной, чем теории, в основу которых закладывались результаты исследования колебаний атомов в узлах кристаллической решетки [1, 2].

Интенсивность осцилляции атомов около положений равновесия тем выше, чем выше температура твердого тела. В том случае, когда амплитуда колебаний превышает некоторое критическое значение, химические связи переходят в состояние неустойчивого равновесия, происходит разрушение кристаллической структуры. При дальнейшем повышении температуры химические связи разрываются, происходит испарение. Аналогичный сценарий изменения энергии связи показан в работе [3]. При снижении температуры амплитуда колебаний уменьшается, а при  $T = 0$  К она становится минимальной. В силу законов квантовой механики полная остановка атомов с обращением их энергии в нуль является невозможной, так как они и при  $T = 0$  К совершают «нулевые» колебания. Поскольку энергии «нулевых» колебаний недостаточно для плавления твердого тела, то с понижением температуры все жидкости (за исключением жидкого гелия) затвердевают.

Таким образом, недостаток физических представлений о квантовом осцилляторе заключается в следующем. Формальное решение уравнений осциллятора содержит так называемые «нулевые» колебания и «нулевую» энергию, которые существуют при отсутствии действия какого-либо внешнего источника возбуждения, в том числе и теплового, т. е. существуют при температуре 0 К. Парадоксальность ситуации в данном случае вызывает большие сомнения в физической реальности «нулевых» колебаний, однако получить экспериментальное подтверждение их существования весьма сложно – в большинстве физических процессов проявляется только разность между уровнями энергии, а общая для обоих уровней нулевая энергия при вычитании сокращается.

В твердом теле движение атомов около точки равновесия в решетке игнорируется, как не поддающееся точному описанию. Внутренняя энергия связывается не с колебаниями атомов, а с колебаниями кристаллической решетки в целом, которые являются стоячими, строго гармоническими и не взаимодействующими друг с другом волнами, которые, другими словами, являются ансамблем нормальных осцилляторов. Проявление квантовых эффектов становится существенным при высоких частотах или при низких температурах и поэтому необходимым оказывается учет квантования энергии осцилляторов.

Целью работы является доказательство реальности нулевых колебаний квантового осциллятора и попытка расчетной оценки температуры плавления.

**МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.**

Связь между величиной скрытой теплоты плавления и нулевой энергией статистических ансамблей квантово-акустических волн в твердом теле и в жидкости устанавливается в соответствии с теорией скрытой теплоты плавления, основанной на фундаментальных представлениях, заложенных Дебаем в созданной им квантово-акустической теории теплоемкости твердых тел [1, 2]. В этой теории твердое тело рассматривается как сплошная среда, а тепловая энергия представляется ансамблем упругих стоячих акустических волн (нормальных осцилляторов). Стоячие волны (что предполагается для волн Дебая) имеют дискретный спектр собственных частот и каждая волна рассматривается как отдельный осциллятор.

В работе принимается, что энергетической моделью твердого тела является статистический ансамбль квантово-акустических колебаний. Уровни энергии квантового осциллятора описываются выражением

$$\varepsilon_n = [1/2 + n] \cdot \hbar\omega, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_n$  – энергия уровня;  $\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка;  $\omega$  – частота собственных колебаний осциллятора;  $n = 1, 2, 3, \dots$  – натуральное число.

При тепловом возбуждении с учетом канонического распределения Гиббса среднюю энергию осциллятора можно найти из выражения

$$\bar{\varepsilon} = \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \right) \hbar\omega, \quad (2)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  – средняя энергия,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Исследуя выражение (2), можно показать, что при любой температуре  $\left( \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \omega} \right)_T > 0$ . Полная энергия ансамбля нормальных осцилляторов (E) при их равновесном тепловом возбуждении равна

$$E = \frac{\hbar V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{\max}} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \right) \omega^3 d\omega, \quad (3)$$

где  $V$  – объем,  $c$  – скорость звука,  $\omega_{\max}$  – максимальная частота осцилляторов в ансамбле.

Вывод формулы (3) и формулы для  $\omega_{\max}$ , используемых далее в расчетах, приведен в [2].

В твердом теле имеется три подансамбля нормальных осцилляторов: продольные колебания (сжатия) и поперечные колебания (сдвига) двух поляризаций. При плавлении поперечные колебания исчезают и в жидкости остаются только продольные колебания. Используя уравнение (3), находим полную энергию поперечных колебаний:

$$E = \frac{\hbar V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{\max}} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \right) \omega^3 d\omega. \quad (4)$$

Предельная частота

$$\omega_{\max} = (18\pi^2)^{\frac{1}{3}} A^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\rho}{M} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{c_1 c_2}{(c_2^3 + 2c_1^3)^{\frac{1}{3}}}, \quad (5)$$

где  $A = 6,02 \cdot 10^{23}$  1/моль – число Авогадро,  $\rho$  – плотность,  $M$  – молекулярный вес,  $c_1$  и  $c_2$  – соответственно скорость продольных и поперечных волн.

При получении уравнения (4) из (3) введен множитель 2 с целью учета двух поляризаций поперечных колебаний, и в качестве скорости взята скорость распространения поперечных (сдвиговых) волн. Дебаевская энергетическая модель твердого тела позволила таким образом выразить энергию сдвиговых колебаний в виде суммы энергий двух ансамблей нормальных колебаний.

При расчете предельной частоты из выражения (5) использовано обычное условие, в соответствии с которым полное число нормальных осцилляторов – продольных и поперечных – равно числу степеней свободы всех атомов тела [2]. Однако энергия деформации сдвига может быть выражена в терминах теории упругости твердых тел [4]:

$$W = 1/2 (G \cdot \gamma^2 \cdot V), \quad (6)$$

где  $G$  – модуль второго рода (модуль сдвига);  $\gamma$  – угол сдвига.

Приравняв выражения (4) и (6), получаем

$$\frac{3\hbar}{\pi^2 c_2^3} \int_0^{\omega_{\max}} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \right) \omega^3 d\omega = \frac{1}{2} G \gamma^2. \quad (7)$$

Таким образом, введено представление о критическом угле сдвига  $\gamma_{\max}$ , при превышении которого начинается скольжение соседних атомных плоскостей, т.е. превышает теоретический предел упругих сдвиговых напряжений. Далее из (7) найдена температура плавления некоторых металлов, соответствующая углу  $\gamma_{\max}$ . Исходные данные и результаты расчета приведены в табл. 1.

Средняя относительная разность  $T_p$  и  $T_s$ ,  $\Delta = 0,17$ .

Отличие расчетных величин от экспериментальных определяется тем, что скорости продольных и поперечных волн в твердом теле взяты те, которые приведены в [4, 5] и измерены при температуре,

значительно меньшей температуры плавления. В расчетах следовало бы использовать скорости упругих волн, измеренные вблизи температуры плавления.

Таблица 1 – Исходные физико-механические параметры металлов, расчетная  $T_p$  и экспериментальная  $T_s$  температура плавления [4]

Металл	M, кг/моль	$\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	$c_1$ , м/с	$c_2$ , м/с	E, ГПа	$\mu$	$T_p$ , К	$T_s$ , К [6]	$\Delta$
Pb	0,2072	11,34	2160	700	16,2	0,446	200	600	0,67
Cd	0,1124	8,65	2780	1500	52,0	0,30	538	594	0,09
Sn	0,1187	7,29	3320	1670	50,0	0,33	626	505	-0,24
Zn	0,09654	6,92	4170	2410	127	0,27	996	692	-0,44
Bi	0,2090	9,75	2180	1100	31,9	0,33	527	544	-0,03
Ag	0,1079	10,50	3600	4590	80,5	0,40	592	1243	0,52
Cu	0,0635	8,93	4700	2260	112	0,37	583	1356	0,56

Соотношения (2) и (3) оказались достаточными для создания теории теплоемкости твердых тел при любых температурах [1, 2]. При изучении проблемы расчета скрытой теплоты плавления кроме соотношений (2) и (3) необходимо ввести в рассмотрение превращения, которые происходят с ансамблями акустических волн в твердом теле при его плавлении.

Предлагаемую физическую модель плавления можно представить статистическими ансамблями волн в твердом теле и в жидкости. В твердом теле может быть три различных ансамбля акустических колебаний: продольные волны и поперечные волны двух поляризаций; в жидкости – только продольные волны. Следовательно, при переходе твердого состояния в жидкое происходит перестройка трех ансамблей колебаний в один, при этом, число мод колебаний сохраняется, а максимальная частота осцилляторов в ансамбле  $\omega_{max}$  возрастает.

Поскольку собственная частота некоторых акустических колебаний при плавлении увеличивается, а в условиях термодинамического равновесия происходит возрастание их энергии. Увеличение энергии акустических колебаний существенно проявляется только для колебаний высокой частоты, однако для количественного объяснения наблюдающейся

скрытой теплоты плавления этого вполне достаточно. Если в (2) пренебречь нулевой энергией, т.е. в скобках первое слагаемое  $\frac{1}{2}$  заменить на 0, то при увеличении собственной частоты квантового осциллятора в условиях термодинамического равновесия его энергия уменьшается.

Максимальные круговые частоты волн Дебая

$$\omega_{\dot{a}} = (18 \pi^2)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{c_1 - c_2}{(2c_1^3 + c_2^3)^{\frac{1}{3}}} \cdot \left(\frac{A\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (8)$$

$$\omega_{\dot{a}} = (18 \pi^2)^{\frac{1}{3}} \cdot c_3 \cdot \left(\frac{A\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (9)$$

где  $\omega_T$  и  $\omega_J$  – максимальные круговые частоты в твердом теле и в жидкости соответственно;  $c_3$  – скорость волн в жидкости.

Используя выражение (3) для вычисления энергии жидкости и твердого тела и вводя безразмерные величины  $\xi = \hbar\omega/kT$ ,  $x = \hbar\omega_T/kT$ ,  $y = \hbar\omega_J/kT$ , получаем формулу для определения скрытой теплоты плавления как разность этих энергий

$$Q = 3kTA \left[ \frac{3}{y^3} \int_0^y \left( \frac{1}{2}a + \frac{1}{\exp \xi - 1} b \right) \xi^3 d\xi - \frac{3}{x^3} \int_0^x \left( \frac{1}{2}a + \frac{1}{\exp \xi - 1} b \right) d\xi \right], \quad (10)$$

где Q – скрытая теплота плавления, кДж/моль, T – температура плавления, К; a, b – коэффициенты, которые могут быть равны единице или нулю (введены для удобства оценки влияния нулевой энергии на расчетное значение теплоты плавления).

Экспериментальные и рассчитанные по формуле (10) значения теплоты плавления приведены в табл. 2.

Для того, чтобы установить роль нулевой энергии квантового осциллятора в создании скрытой

теплоты плавления, в расчетах использовались два гипотетических случая: 1 – a = 1, b = 0 (имеются только нулевые колебания, т. е. теплового возбуждения нет) и 2 – a = 0, b = 0 (имеется только тепловое возбуждение, т. е. нулевых колебаний нет). Соответствующие расчетные значения  $Q_1$  и  $Q_2$  приведены в табл. 2. Значение теплоты плавления Q производилось с учетом энергии нулевых колебаний и энергии теплового возбуждения осцилляторов.

Таблиця 2 – Експериментальні та розрахункові значення скритої теплоти плавлення

Матеріал	Pb	Cd	Sn	Zn	Bi	Ag	Cu
$Q_{\text{експ}}$ , кДж/моль [4, 5]	4,77	6,40	7,07	7,28	10,9	11,27	13,01
$Q$ , кДж/моль	4,38	5,95	5,57	6,98	5,75	6,28	8,75
$Q_1$ , кДж/моль	10,05	9,60	8,17	9,43	5,98	14,96	16,72
$Q_2$ , кДж/моль	-5,99	-3,66	-2,60	-2,45	-3,23	-8,68	-7,97

Видно, що розрахунок по повній формулі та розрахунок з урахуванням тільки нулевих коливань дають задовільне узгодження з експериментом. Порівняючи з експериментальними даними розрахункові значення по повній формулі занижені, а з урахуванням тільки нулевих коливань завищені, при цьому, якщо врахувати тільки теплове збудження без нулевих коливань, то результат не має сенсу, оскільки прихована теплота плавлення стає від'ємною.

**ВИВОДИ.** Згідно запропонованої фізико-математичної моделі температура плавлення залежить, головним чином, від величини молекулярної маси, густоти, акустичних параметрів (швидкості поширення еластичних коливань), модуля зсуву, критичного кута зсуву.

Виявлена зв'язок між механічними та термодинамічними величинами не стосується парадоксів, оскільки зближення понять навіть із принципово різних розділів фізики є, на наш погляд, логічним, оскільки механічні, та теплові властивості конденсованих матеріалів, в кінцевому рахунку, визначаються потенціалами взаємодії атомів з найближчими сусідами. Ця зв'язок в загальному наближенні проявляється

існуванні критичного кута зсуву, який визначає як теоретичну міцність твердого тіла, так і температуру плавлення.

В межах квантово-акустичної теорії прихованої теплоти плавлення енергія нулевих коливань осцилятора проявляється як фізична реальність і є фактором, визначаючим теплоту плавлення.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическа фізика. – М.: Наука, 1964. – 574 с.
2. Терлецкий Я.П. Статистическа фізика. – М.: Вища школа, 1966. – 234 с.
3. Соболев В.В. Закономерності зміни енергії хімічної зв'язки в полі точкового заряду // Доп. НАН України. – 2010. – № 4. – С. 88–95.
4. Лур'є А.І. Теорія еластичності. – М.: Наука, 1970. – 940 с.
5. Таблиці фізических величин: Справочник. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
6. Войтенко А.Е. Волни Дебая та прихована теплота плавлення // Науковий вісник Національного Гірничого університету. – Дніпропетровськ, 2003. – № 2. – С. 75–77.

#### ACOUSTIC THEORY OF LATENT HEAT OF FUSION

**A. Voytenko, V. Sobolev, N. Bilan, L. Chebenko**

State Higher Education Institution «National Mining University»

prosp. Karl Marx, 19, Dnepropetrovsk, 49005, Ukraine. E-mail: valeriy Sobolev@rambler.ru

In the quantum-acoustic theory of latent heat of fusion the zero-point oscillation energy, first of all, appears as a physical reality, and secondly, is the very factor that determines the heat of fusion. Unobvious at first sight dependence between the fusing temperature as a purely thermodynamic magnitude and such mechanical quantities as density, elastic modulus, and shearing modulus of elasticity was revealed. This dependence in a rough approximation is shown in the existence of the critical angle of shear, which defines both the theoretical shearing resistance of solid and the fusing temperature. The critical angle of shear is not a fundamental constant, but is not the individual characteristics of any metal as it is.

**Key words:** elastic wave, oscillator, zero vibrations, heat of fusion.

#### REFERENCES

1. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics]. – Moscow: Nauka, 1964. – 574 p. [in Russian]
2. Terletsy Ya.P. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics]. – Moscow: Vysshaya Shkola, 1966. – 234 p. [in Russian]
3. Sobolev V.V. Regularities of the chemical bond energy in the field of a point charge // *Reports of NAS of Ukraine*. – 2010. – № 4. – PP. 88–95. [in Russian]
4. Lurie A.I. *Teoriya uprugosti* [Theory of elasticity]. – Moscow: Nauka, 1970. – 940 p. [in Russian]
5. *Tablitsy fizicheskikh velichin* [Tables of Physical Quantities]: Handbook. – Moscow: Atomizdat, 1976. – 1006 p. [in Russian]
6. Voytenko A.Ye. Debye waves and latent heat of fusion // *Scientific Bulletin of National Mining University*. – 2003. – № 2. – PP. 75–77. [in Russian]

Стаття надійшла 17.01.2013.