

Интернет-журнал «Наукоедение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 8, №5 (2016) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol8-5>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/68TVN516.pdf>

Статья опубликована 14.11.2016.

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Федотов П.В, Кочетков А.В. Тепловая фотоника. О фазовых переходах первого и второго рода // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 8, №5 (2016) <http://naukovedenie.ru/PDF/68TVN516.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

**УДК 53.03**

**Федотов Петр Викторович**

ООО «Научно-исследовательский центр технического регулирования», Россия, Саратов  
Инженер  
E-mail: [klk50@mail.ru](mailto:klk50@mail.ru)

**Кочетков Андрей Викторович<sup>1</sup>**

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Россия, Пермь  
Доктор технических наук, профессор  
E-mail: [soni.81@mail.ru](mailto:soni.81@mail.ru)

## **Тепловая фотоника. О фазовых переходах первого и второго рода**

**Аннотация.** Анализируются причины невозможности построения теории фазовых переходов первого рода на основе статистических методов. Показана возможность построения теории фазовых переходов первого и второго рода на основе молекулярно-фотонной теории, предложенной авторами в предыдущих статьях.

Показано, что в фазовых переходах работают два механизма. Во-первых, ослабление межмолекулярного взаимодействия за счет «фотонного поля», образованного тепловыми фотонами, циркулирующими между молекулами. Во-вторых, перестройка электронных молекулярных орбиталей при совпадении энергии тепловых фотонов и энергетических уровней образования устойчивых молекулярных орбиталей электронов.

Различия процессов плавления кристаллов и аморфных тел объясняются тем, что при плавлении кристаллов разрушение связей происходит при определенной температуре (энергии тепловых фотонов), т.к. энергия связей в кристалле имеет определенный уровень. В аморфных телах из-за хаотичного строения энергия связей между молекулами имеет разброс и поэтому плавление происходит не при фиксированной температуре, а в некотором интервале температур.

Показано, что скрытая теплота плавления – это та часть энергии тепловых фотонов, которая необходимо аккумулируется в веществе для ослабления потенциальной энергии связей молекул. Именно ослабление межмолекулярных связей и дает необходимую свободу движения молекул относительно друг друга, как это присуще жидкостям.

---

<sup>1</sup> 410022, г. Саратов, ул. Азина, д. 38 «В», кв. 4

**Ключевые слова:** фазовые переходы; изменение фазового состояния; плавление; изменение координационного числа и валентности при плавлении; плавление кристаллов; поликристаллов и аморфных тел

## 1. Введение

«Кинематика кристаллической решетки при переходе в жидкое состояние до сих пор представляет собой белое пятно, как в термодинамическом, так и в структурно-физическом аспектах. Фактически в основе большинства моделей плавления, построенных на описании парного взаимодействия с определяющей ролью отталкивающей части потенциала и наложением условий перехода от порядка к «жидкоподобному» или «газоплотному» беспорядку, рассчитываемых методами Монте-Карло и молекулярной динамики, лежит простое предположение Линдемана о том, что переход из твердого в жидкое состояние наступает тогда, когда соседние атомы начинают соударяться друг с другом» [2]. С физической точки зрения считается, что переход от кристаллов к жидкости состоит в том, что кинетическая энергия атомов превышает предел энергии связи атомов в кристалле. Но, остается много вопросов, на которые теория Линдемана ответить не может.

## 2. Два вида водородной связи

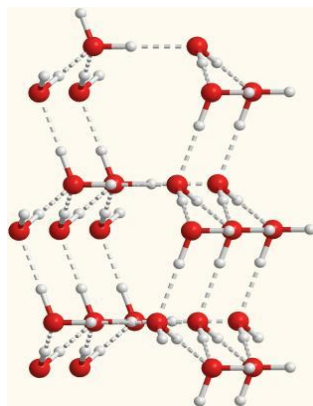
В современной учебной и научной литературе пишется, что многие свойства воды объясняются «водородными связями». В учебнике по химии написано следующее: «При плавлении льда рвется около 15% всех водородных связей, при нагревании воды до 40°C рвется около половины водородных связей. В парах воды водородных связей практически нет» [19].

Написанное вызывает сомнения. Так при плавлении воды плотность повышается на 8%, при нагреве до 4°C плотность повышается еще на 2%, при дальнейшем нагреве плотность не повышается, а снижается. Но если верить написанному в цитате, то при плавлении разрушается всего 15%, что приводит к увеличению плотности, а разрушение оставшихся 85% водородных связей к увеличению плотности не приводят.

Сомнительно. Скорее стоит верить тому, что большинство связей, определяющих кристаллическое строение льда, разрушаются до 4°C, и, даже если некоторое количество кристаллических связей остается, то их содержание настолько мизерно, что никакого влияния на плотность воды они не оказывают.

Сравнивая же свойства льда и воды, вполне можно сделать вывод, что в них молекулы воды связаны разными связями.

Во-первых, нужно отметить разницу в строении вещества. Лед – это кристаллическое вещество. В нем молекулы воды связаны в кристаллы определенной формы. Как и положено в кристаллах, направление связей между молекулами не хаотичное, а строго определенное. В воде направление связей хаотичное. Кристаллы льда образуют рыхлую гексагональную решетку (рис. 1).



**Рисунок 1.** Структура кристаллов льда [14]

Промежутки между молекулами в кристаллах льда больше, чем размеры молекулы воды, именно поэтому при разрушении кристаллов при плавлении вода уплотняется. Другими словами, в жидкой воде молекулы не выстраиваются в ажурные кристаллы, а упаковываются хаотично. Причем связи между молекулами в воде не имеют строгой пространственной ориентации и связаны с ближайшими соседями под любыми углами.

Второе, в кристаллах льда каждая молекула связана с четырьмя молекулами-соседями. Это называется координационное число, для льда оно равно четырем. В воде понятие координационного числа теряет смысл, т.к. соседних молекул может быть разное количество (связи хаотичные).

В-третьих, при механическом разрушении связей лед и вода ведут себя по-разному.

Если механически разорвать кусок льда, то будет реально чувствоваться сопротивление разрыву (механическая прочность на разрыв), и если затем соединить их вместе, то в месте соединения будет четко выделяться линия разрыва. Причем простое соединение двух кусков льда не приведет к их объединению, это будут оставаться два куска льда, хотя и приложенных друг к другу. При разделении воды, никакого механического сопротивления разрыву не наблюдается. А при соединении двух объемов воды, не наблюдается никакой линии раздела. То же самое наблюдается при одноосевом сжатии, лед сопротивляется сжатию, вода же просто растекается по остальным осям, не оказывая практического сопротивления. Это свойство называется текучестью.

Свойства воды объясняются тем, что связи в воде легко разрушаются и легко восстанавливаются. Молекулы воды легко соединяются друг с другом. Молекулы в кристаллах льда, наоборот, с трудом разрываются и не восстанавливаются после разрыва.

Указанные свойства для удобства объединены в таблице 1.

**Таблица 1**

**Сравнительные свойства льда и воды**

Свойство	Лед	Вода
Направление связей молекул в пространстве	120°	хаотичное
Механическое сопротивление одноосевому разрыву/сжатию	Имеется	Отсутствует
Координационное число	4	~ 8 (?)
Восстановление связей после разрыва	Нет	Да

Объяснить такое различие только изменением температуры невозможно. Приведенные сравнения явно говорят о принципиальных различиях в типе связи. Тем не менее в современной литературе оба типа связи называются водородными, в силу того, что связь устанавливается между атомами водорода и кислорода.

Отсутствие этимологии названий приводит к путанице, т.к. выше было показано, что в кристаллах и в жидкостях «водородные связи» имеют разные свойства.

Тогда необходимо говорить о двух типах водородных связей. Признать, что существуют «кристаллические» водородные связи и «жидкостные» водородные связи.

### 3. Другие типы связей

Аналогичные свойства присущи не только переходу кристалл-жидкость для воды, но и при плавлении других веществ (таблица 2 и 3).

**Таблица 2**

**Изменение объема и энтропии при плавлении [17, с. 3]**

Элемент	Кристаллическая структура	$\frac{\Delta V}{V}$
Литий	Объемноцентрированная кубическая	0,0165
Натрий	То же	0,025
Калий	» »	0,0255
Рубидий	» »	0,025
Цезий	» »	0,026
Алюминий	Гранецентрированная кубическая	0,06
Медь	То же	0,0415
Серебро	» »	0,038
Золото	» »	0,051
Свинец	» »	0,035
Магний	Гексагональная плотноупакованная	0,041
Цинк	То же	0,042
Кадмий	» »	0,04
Индий	Тетрагональная гранецентрированная	0,02
Олово	Тетрагональная объемноцентрированная	0,028
Сурьма	Ромбоэдрическая	- 0,0095
Висмут	» »	- 0,0335
Германий	Кубическая алмазная	- 0,05
Галлий	Ромбическая	- 0,032
Аргон	Гранецентрированная кубическая	- 0,144
Криптон	То же	0,151
Ксенон	» »	0,151

**Таблица 3**

**Структурная характеристика некоторых твердых тел и их расплавов [17, с. 4]**

Элемент	Твердое состояние			Жидкое состояние		
	Температура, °К	координационное число	межатомное расстояние, Å	температура, К	среднее координационное число	межатомное расстояние, Å
Литий		8	3,03	453,7	9,5	3,15
Натрий		8	3,72	373	9,0	3,82
Калий		8	4,50	338	9,0	4,64
Рубидий	100*	8	4,87	313	9,5	4,97
Цезий	100	8	5,24	303	9,0	5,31
Алюминий		12	2,86	973	10,6	2,96
Медь		12	2,55	1373	11,5	2,56

Элемент	Твердое состояние			Жидкое состояние		
	Температура, °К	координационное число	межатомное расстояние, Å	температура, К	среднее координационное число	межатомное расстояние, Å
Серебро		12	2,88	1323	11,0	2,86
Золото		12	2,88	1350	11,0	2,85
Свинец		12	3,49	623	11,7	3,38
Магний		6 + 6	3,19 + 3,2	933	10,0	3,35
Цинк		6 + 6	2,66 – 2,9	733	10,8	2,94
Кадмий		6 + 6	2,97 + 3,29	623	8,3	3,06
Индий		4 – 8	3,24 – 3,37	433	8,5	3,30
Олово		4 – 2 + 4	3,02 + 3,17 – 3,76	505	8,2	3,26
Сурьма		3 + 3	2,87 + 3,37	938	6,1	3,12
Висмут		3 + 3	3,10 + 3,47	558	7,6	3,35
Германий		4	2,44	1273	8,0	2,7
Галлий		14, 2 + 2 – 2	2,44 + 2,714 + 2,744 + 2,8	293	11,0	2,77
Аргон	40	12	3,83	86,3	8,2	3,9
Криптон	20,5	12	3,95	117	8,5	4,02
Ксенон	88	12	4,4		~ 8,3	4,43

\* Температура в этой графе указывается только в том случае, если она сильно отличается от комнатной

Также наблюдается изменение плотности, межатомного расстояния и координационного числа. Причем плотность для разных веществ может увеличиваться при переходе в жидкое состояние и уменьшаться.

«При совместном рассмотрении табл. 1 и 2 устанавливаются интересные корреляции между структурой жидкости, возникающей в результате плавления, и изменениями термодинамических свойств. При плавлении веществ с плотноупакованными структурами координационное число в жидкости приобретает меньшее значение, чем в кристалле, а межатомные расстояния существенно не меняются. Объемный скачок при этом достигает 4-15% и в значительной степени определяется координационным числом в жидкости. При плавлении веществ с относительно рыхлыми структурами проявляется вполне четкая тенденция к увеличению координационного числа и к уменьшению объемного изменения. В случае же значительного увеличения координационных чисел, что естественно возможно только для первоначально весьма рыхлых структур, объемный скачок может изменять знак. При этом в соответствии с правилами шаровых упаковок увеличиваются также и межатомные расстояния» [17, с. 3].

Т.е. при плавлении кристаллических веществ наблюдается не просто переход из твердой в жидкую фазу, а коренная перестройка связей между молекулами в твердой и жидкой фазах.

Это приводит к мыслям о несовершенстве кинетической теории тепла. Т.к. простое изменение температуры в виде кинетической энергии движения молекул никак не может объяснить перестройку **типа** связи между молекулами.

Ясно, что здесь должна идти речь о перестройке строения атомов, точнее электронных орбит в атомах. Только строение электронных орбит атомов может объяснить пространственную направленность связей между атомами либо связи без определенного пространственного направления. Т.е. фазовый переход первого рода или плавление связано с перестройкой внутреннего строения атомов, электронных орбит.

Ясно, что кинетическая теория теплоты не может объяснить перестройку электронных орбит, но также не может объяснить и связь между кинетической энергией внешнего движения атома и перестройкой внутреннего строения того же атома.

Молекулярно-фотонная теория (МФТ), предлагаемая авторами в предыдущих статьях [7-10], также не может объяснить различия в связях, но она может объяснить связь между количеством теплоты в веществе и строением атомов. Причем объяснение элементарное.

Согласно МФТ, теплота, по крайней мере, ее часть, содержится в фотонах, и передается между атомами в виде фотонов, которые атомы поглощают и излучают. Из теории атомной физики известен тот факт, что поглощение фотонов атомами имеет резонансные свойства, а именно атомы активно поглощают фотоны некоторых частот, причем не просто поглощают, а перестраиваются. Поглощая фотон определенной частоты, электрон переходит на другую орбиту, т.е. при поглощении фотонов на резонансных частотах происходит внутренняя перестройка атома.

Таким образом, МФТ устанавливает гносеологическую связь молекулярного строения вещества и теорией теплоты. Что отсутствует в кинетической теории тепла.

Более того, основным недостатком кинетической теории теплоты является даже не сам процесс плавления кристаллических тел, а строго определенная температура плавления. В самом деле, трудно объяснить, как связано небольшое увеличение кинетической энергии молекул и кардинальные изменения свойств. Но именно так и происходит при плавлении кристаллических тел. Самые минимальные изменения температуры около температуры плавления приводит к переходу от кристаллов к жидкости. Объяснить, почему вдали от температуры плавления никакие изменения температуры не приводят к кардинальному изменению свойств, а в точке плавления самые минимальные изменения кинетической энергии молекул (температуры) приводят к кардинальным переменам свойств, если не невозможно, то, по крайней мере, очень сложно.

МФТ, предлагаемая авторами, легко объясняет подобные различия. Именно резонансными свойствами атомов. В самом деле, если основная часть тепла в веществе содержится в виде фотонов, то именно от атомов зависит, какие фотоны в веществе будут просто переизлучаться между атомами, а какие будут поглощены и пойдут на перестройку внутреннего строения атома, которая и приводит к изменению свойств вещества, в том числе и изменению фазы, переходу от кристаллического к жидкому состояниям.

#### **4. Два типа фазовых переходов первого рода**

Выше мы разбирали процесс плавления кристаллических веществ и пришли к выводу, что при плавлении происходит коренная перестройка связей между молекулами. Это относится только к кристаллическим телам. Но кроме кристаллических тел существуют еще и аморфные вещества. В них процесс плавления протекает более мягко, у аморфных тел нет четко обозначенной температуры плавления, у них процесс плавления протекает постепенно, в некотором интервале температур. Т.о., для аморфных тел вполне применимы кинетическая и фотонная теории теплоты. Т.к., нет резких переходов от твердого состояния к жидкому. Просто увеличивается по мере нагрева подвижность молекул, что явно указывает отсутствие перестроения молекул. Молекулы не перестраиваются, а всего лишь получают большую подвижность.

Т.о. стоит различать фазовые переходы от твердого к жидкому состоянию для кристаллических тел и аморфных. Именно поэтому аморфные вещества часто называют застывшими жидкостями с высокой вязкостью. Фактически, жидкое состояние от твердого,

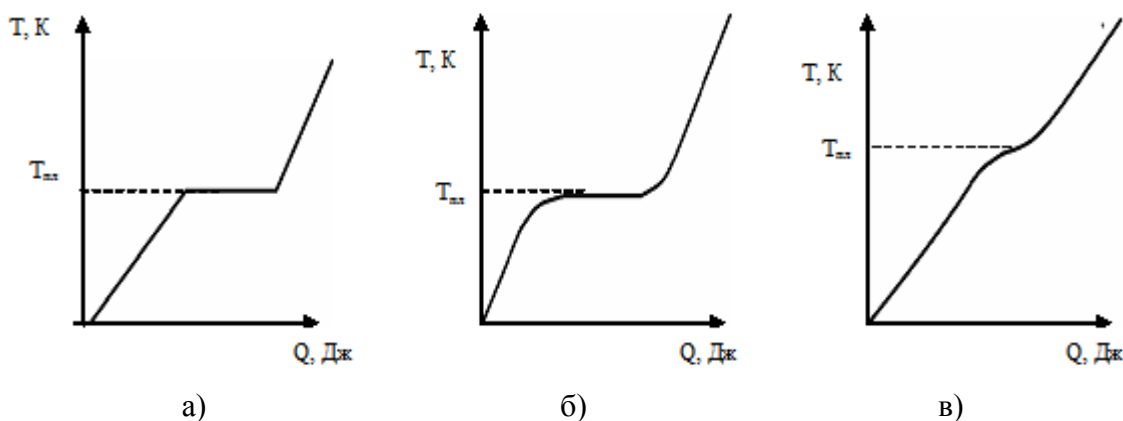
для аморфных веществ отличается только вязкостью. Так смолы, битумы и т.д. обладают свойством текучести даже в твердом состоянии, но именно высокая вязкость не позволяет течь аморфным веществам со скоростью, присущей жидкостям. «Аморфные тела можно рассматривать как сильно охлажденные жидкости с очень высоким коэффициентом вязкости. У них наблюдаются слабовыраженные свойства текучести. Например, куски воска или битума, находящиеся в воронке, со временем принимают ее форму. Поэтому, строго говоря, твердыми следует называть только кристаллические тела» [20, с. 21].

Но, если относить аморфные тела к «жидкостям», то получается нонсенс. Аморфные тела, тот же воск или твердый битум, обладают свойствами текучести только при очень медленных воздействиях нагрузок, а при быстрых они колются, как и любые кристаллические вещества.

Во-вторых, при расколе и последующем сложении, два куска битума не склеиваются, как жидкие, а остается четкая поверхность раздела, как это присуще твердым (кристаллическим) телам. К тому же при медленных нагрузках и кристаллические тела тоже проявляют свойства текучести, хотя и в меньшей степени, чем аморфные. Особенно такие свойства текучести проявляют такие поликристаллические тела как лед, металлы и др. Поликристаллические тела занимают промежуточное положение между аморфными телами и кристаллами, по текучести при медленной деформации.

### 5. Где скрывается «скрытая теплота плавления»

Разбирая выше фазовые переходы первого рода (плавление) кристаллических и аморфных тел, мы не упомянули еще об одном важном различии кристаллических и аморфных тел. Это различие выражается в существовании «скрытой теплоты плавления». Кристаллы имеют четко обозначенную скрытую теплоту плавления, аморфные тела практически ее не имеют, поликристаллические тела занимают промежуточное положение. Эти различия хорошо видны на графиках плавления различных веществ при непрерывном подводе тепла (рис. 2)



**Рисунок 2.** Кривые плавления веществ: а – кристаллов; б – поликристаллов; в – аморфных тел (рисунок авторов)

На рис. 2 хорошо видны различия в поведении тел при плавлении. Кристаллы плавятся строго при определенной температуре, причем плавление начинается и заканчивается при строго определенной температуре. Поликристаллы при определенной температуре плавятся «в основном», но при этом наблюдаются фазы «предплавления» и «постплавления» (рис. 2, б). Поликристаллическое тело начинает плавиться при температуре ниже  $T_{пл}$ , при этом плавятся области между кристаллами и мелкие кристаллы, затем наступает процесс основного

плавления, во время которого плавится основная масса кристаллов, и в последнюю очередь, проходит процесс постплавления, во время которого заканчивается переход от кристаллического состояния к хаотичному жидкому состоянию. В частности у воды, которая плавится при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ <sup>2</sup>, процесс постплавления продолжается вплоть до температуры  $3,8^{\circ}\text{C}$ . Известно, что жидкая вода в момент плавления при  $0^{\circ}\text{C}$  имеет плотность выше, чем плотность льда, но в период постплавления плотность воды повышается. Только при температуре окончания постплавления воды ( $3,8^{\circ}\text{C}$ ) вода имеет максимальную плотность. Далее плотность воды с ростом температуры понижается, в соответствии с естественным поведением плотности всех веществ при повышении температуры.

Аморфные тела вовсе не имеют явно выраженной температуры плавления (рис. 1, в), имеется только интервал температур, при котором происходит переход от твердого к жидкому состоянию.

## 6. Краткий обзор теоретической ситуации

Рассмотрим, каким образом обсуждаемые проблемы решаются в современной науке.

В настоящее время все существующие теории основываются на статистическом подходе. Различают два направления теорий фазовых переходов. Это расчеты, основанные на эффективном (среднем по времени) силовом поле, образованном остальными электронами и ядрами атомов, т.н. метод самосогласованного поля<sup>3</sup>. Недостатком подобного подхода является то, что за рамками метода самосогласованного поля остаются флуктуационная часть взаимодействия, связанная с отличием мгновенного распределения частиц от среднего.

В некоторых случаях именно флуктуации играют решающую роль. Поэтому в последние годы, флуктуационные теории получили преобладающее значение. Но у обоих направлений есть одно общее качество, в обоих случаях основным параметром, которое считается ответственным за взаимодействие между молекулами вещества, считается поле, образованное окружающими молекулами. Именно потому оба направления объединяются общим свойством, а именно они относятся к статистическим методам.

«Принято считать, что статистическая механика способна описать все особенности фазовой диаграммы любой системы частиц, если известны силы, действующие между частицами» [18, с. 2].

Основной недостаток статистических методов в том, что в них априори отсутствуют переходы между состояниями, а все характеристики определяются для одного единственного состояния. Все отличия описываются либо в рамках небольших отклонений от стационарного состояния, в виде небольших возмущений (в методах самосогласованного поля), либо в виде флуктуаций в методах флуктуационных теорий. Тем самым исключаются факты переходов из одного состояния в другое. Во-первых, потому, что «соотношение Линдемана является следствием автомодельности классической статистической суммы системы частиц с потенциалом взаимодействия вида  $F(r) \sim 1/r^n$  и не может рассматриваться как универсальный критерий плавления» [18, 35].

---

<sup>2</sup> В действительности температура плавления льда  $0,01^{\circ}\text{C}$ , но обычно температура плавления льда принимается за  $0^{\circ}\text{C}$  (прим. авт.).

<sup>3</sup> Метод самосогласованного поля — «Идея этого метода заключается в том, что каждый электрон в атоме рассматривается как движущийся в самом согласованном поле, создаваемом ядром вместе со всеми остальными электронами» [11, с. 308].



Во-вторых, «Как известно, из теории Ландау<sup>4</sup> следует невозможность существования линии фазовых переходов второго рода для перехода кристалл — жидкость. Отметим, что это заключение получено при рассмотрении в качестве параметра порядка одночастичной функции распределения, которая в случае жидкости или газа есть величина, пропорциональная макроскопической плотности, а в случае кристалла является периодической функцией с максимумами в узлах решетки» [18, с. 2]. В принципе, согласно методу самосогласованного поля, не предполагается никаких изменений кристаллического строения в процессе перехода, которое может быть описано в рамках этого метода.

Поэтому построения теории фазовых переходов первого рода<sup>5</sup> на основе статистических методов невозможно. «На самом деле общий подход в проблеме фазовых переходов, основанный только на принципах статистической механики, никогда не был реализован сколько-нибудь последовательным и строгим образом в связи с трудностями учета всех взаимодействий в любой реалистической системе частиц. Современный путь в теории фазовых переходов состоит в разработке и исследовании правдоподобных моделей с последующим сравнением результатов с экспериментальными данными» [18, с. 2].

«При фазовом переходе первого рода (и, в частности, в случае плавления) простого соотношения между потенциальной энергией и температурой перехода не существует, точка перехода определяется равенством термодинамических потенциалов. Тем не менее, нет сомнений в том, что плавление как универсальное физическое явление вызывается столь же универсальными свойствами межчастичного взаимодействия. Однако характер этого взаимодействия а priori не ясен» [2, с. 3]. Приведем еще цитату: «Однако, как известно, теории плавления не существует, причем одна из основных причин, препятствующих ее созданию, состоит в невозможности адекватного описания конфигурационного пространства системы с высокой плотностью в рамках решеточных моделей с крупной сеткой» [2, с. 36].

«В этой связи возникает естественная мысль, что для плавления существен не конкретный закон межчастичного взаимодействия, определяющий вид «характерной» энергии, а особое свойство потенциальной энергии, а именно, ее чувствительность к закону расположения частиц в пространстве. Это заключение непосредственным образом вытекает из факта исчезновения дальнего порядка при переходе кристалл — жидкость. Таким образом, представляется разумным рассматривать переход кристалл — жидкость как переход порядок — беспорядок. Эта концепция не является новой (напомним теорию Ленард-Джонса и Девоншира 8), но ее применение в рамках решеточных моделей не является плодотворным»<sup>6</sup> [2, с. 5].

Основную проблему современных теорий фазовых переходов можно сформулировать следующим образом: все современные теории лишены адекватных объяснений причин перехода от кристаллического упорядоченного строения к хаотичному жидкому.

«С физической точки зрения а priori считается, что плавление как универсальное явление перехода вещества из одного конденсированного состояния в другое вызывается столь же универсальными свойствами межчастичного взаимодействия. Однако характер этого

---

<sup>4</sup> Самосогласованного поля (прим. авт.).

<sup>5</sup> Переход первого рода – фазовый переход, при котором скачком меняются термодинамические характеристики. К фазовым переходам I рода относятся плавление, испарение и т.д. Отличительной особенностью фазовых переходов I рода является наличие теплоты перехода, теплота плавления, теплота испарения и т.д. [6].

<sup>6</sup> Заметим, что в модели «сжимаемой» решетки удастся избежать основной трудности теории Ленард-Джонса и Девоншира — возникновения критической точки на кривой равновесия [15, с. 5].

взаимодействия до сих пор остается неясным: ни один из потенциалов взаимодействия, рассчитываемых из первых принципов или выводимых полуэмпирически, не несет в себе информации о таком переходе, т.е. не содержит «фактора плавления» [2].

В связи с тем, что в пределах статистических теорий невозможно рассматривать факт перехода от одного состояния кристаллической структуры к другому, имеются попытки обойти эту принципиальную трудность. «В связи с этим предполагается, что для плавления существенен не конкретный закон межчастичного взаимодействия, определяющий вид «характерной» энергии, а особое свойство потенциальной энергии — ее чувствительность к закону расположения частиц в пространстве, что непосредственным образом вытекает из факта исчезновения дальнего порядка при переходе кристалл → жидкость» [18].

Как итог получается невозможность построить теорию фазовых переходов первого рода. «Трудности решения проблемы «фактора плавления» связаны с тем, что в теории не существует даже приближительного вида потенциала взаимодействия для жидкого состояния, который при понижении кинетической энергии (температуры) закономерно переходил бы в потенциал взаимодействия кристаллической решетки и наоборот, так как вообще не существует идеологии физической природы плавления, основанной на закономерностях поведения потенциала межатомных взаимодействий в точке превращения» [18].

В связи с тем, что на основе существующих методик не может быть построена теория фазовых переходов первого рода, в современной научной и учебной литературе рассматриваются фазовые переходы исключительно второго рода, причем только те, которые происходят без изменения кристаллической решетки, а именно переход от ферромагнетиков к парамагнетикам и т.д. [5, 12, 13, 15], фазовые переходы I рода рассматриваются исключительно либо феноменологически, ограничиваясь описанием процесса плавления-кристаллизации [1, 6], либо термодинамически, основываясь на решении термодинамических уравнений (энтропии, энтальпии и т.д.) в процессе перехода от твердого состояния в жидкое [16, 4]. В любом случае полностью отсутствует описание причин процесса на микроскопическом уровне.

## 7. Предлагаемые механизмы фазовых переходов

Прежде чем выдвигать основные гипотезы о причинах и влияющих факторах в процессе фазовых переходов остановимся на различиях разных фазовых переходов. В частности, фазовые переходы бывают без перехода фазовых состояний, к таким переходам относятся перестройка кристаллической решетки вещества: переход белого олова в серое, переход красного фосфора в белый фосфор и др. Подобные переходы прекрасно объясняет молекулярно-фотонная теория. Основную роль в подобных переходах играет совпадение энергии тепловых фотонов, перемещающихся между молекулами твердого тела с резонансной энергией перестройки молекулярных орбиталей электронов. Т.е., как только частота тепловых фотонов совпадает с резонансной частотой перехода электронов на другие орбиты и происходит перестройка молекулярных (атомных) орбиталей, а вещество перестраивает кристаллическую структуру.

Совсем другой случай демонстрирует фазовые переходы первого рода, а именно плавление вещества. Здесь основную роль играют те же тепловые фотоны, но уже не в виде резонансных совпадений с частотами молекулярных орбиталей, а в виде подавления межмолекулярных взаимодействий.

В самом деле, невозможно объяснить простой перестройкой молекулярных орбиталей тот факт, что при плавлении вещества расстояния между молекулами или атомами остаются

прежним, как и в твердом веществе (вода, аргон, ксенон, криптон), а в некоторых случаях (серебро, золото, свинец) даже меньше чем в твердом веществе (см. таблицу 3).

Объяснить такое аномальное поведение в рамках существующих теорий межмолекулярных взаимодействий, согласно которым взаимодействие происходит по законам обратных расстояний  $F(r) \sim 1/r^n$ , практически невозможно. Т.к., совершенно естественно, чем ближе располагаются молекулы, тем сильнее между ними связи. Т.е. при ослаблении связей между молекулами должна снижаться плотность вещества, причем, при переходе от прочных упорядоченных связей в твердом веществе, к хаотичной и слабосвязанной структуре жидкости. Для воды этот закон нарушается, плотность жидкой воды выше, чем плотность твердого льда. Причем, межмолекулярное расстояние и в воде и во льду одинаковое, повышение плотности в жидкости объясняется тем, что лед образует рыхлую кристаллическую решетку, а вода плотную, но хаотичную субстанцию. Такое поведение называется аномальным плавлением, которое никак невозможно объяснить простым увеличением кинетической энергии молекул при повышении температуры.

В тоже время МФТ, предлагаемая авторами, в состоянии объяснить эти и подобные феномены. Согласно теории авторов при плавлении основную роль играет так называемое «фотонное поле», образованное тепловыми фотонами в межмолекулярном пространстве, которое ослабляет потенциальное поле взаимодействия молекул, и благодаря ослабляющему действию «фотонного поля» молекулы становятся более свободными при тех же расстояниях между ними. Именно из-за ослабляющего действия фотонов молекулы получают большую свободу и могут свободно перемещаться относительно друг друга, как это свойственно жидкостям.

Различия при плавлении кристаллических и аморфных тел объясняются тем, что при плавлении кристаллов разрушается упорядоченная кристаллическая структура, а при плавлении аморфных тел, не имеющих упорядоченной структуры, сохраняется хаотическая структура, но молекулы получают свободу передвижения.

Тем не менее разделять эти два механизма, ослабление взаимодействия молекул и перестройка молекулярных (атомных) орбиталей, нельзя. При перестройке кристаллической структуры в пределах твердой фазы невозможно без ослабляющего действия фотонов, в противном случае потенциальная энергия взаимодействия молекул не позволит провести перестройку кристаллической решетки. Эти эффекты «замороженной» кристаллической решетки используются при процессах закалки, когда при резком охлаждении сохраняется термодинамически неравновесная кристаллическая структура. Особенно часто эти процессы используют при закалке металлов и сплавов.

В тоже время перестройка молекулярных орбиталей происходит при плавлении, так например, в состоянии твердого льда углы водородной связи составляют  $120^\circ$ , а в жидком состоянии в молекуле воды атомы водорода располагаются под углом  $104,45^\circ$ .

Тожe самое происходит при плавлении металлов. Это легко видеть по изменению координационного числа в кристаллах и жидкости (см. таблицы 1 и 3). Этот эффект иногда называется «переходом от твердого к газообразному состоянию молекул и атомов», или «изменение валентности металлов при переходе от газообразного состояния к твердому» [3, с. 293]. Другими словами, основным фактором при перестройке кристаллической решетки без перехода в жидкое состояние является перестройка молекулярных (атомных) орбиталей, но происходит она только при соответствующих условиях ослабления потенциальных взаимодействий между молекулами (атомами), а ослабление происходит по причине присутствия «фотонного поля» необходимой «напряженности», которое обеспечивается только при соответствующих температурах. Т.к. при резком охлаждении фотонное поле резко

спадают, то сохраняется термодинамически неустойчивая кристаллическая «закаленная» структура.

Мы можем констатировать, что при фазовых переходах сосуществуют и взаимодействуют два механизма: ослабление потенциальной энергии взаимодействия молекул (атомов) и резонансная перестройка молекулярных (атомных) орбиталей электронов. Различия при разных фазовых переходах не в механизмах, а в приоритетах различных механизмов. При плавлении основным является ослабление связей между молекулами и вторичным перестройка молекулярных (атомных) электронных орбиталей. В случае перестройки кристаллической решетки в твердых телах без плавления, наоборот, решающим является перестройка молекулярных (атомных) электронных орбиталей, а ослабление потенциального взаимодействия молекул (атомов) играет второстепенную роль обеспечения возможности такой перестройки.

### Выводы

1. Существующие теории фазовых переходов не могут объяснить механизм фазовых переходов первого и второго рода, если эти переходы связаны с перестройкой кристаллической решетки, либо с переходом от упорядоченной кристаллической структуры к хаотичному строению жидкости (плавление).
2. Также существующие теории не могут объяснить различия процессов плавления кристаллов и аморфных тел, наличие скрытой теплоты плавления, изменение валентности при переходе от твердого к жидкому состоянию и т.д.
3. Все перечисленные особенности фазовых переходов легко объясняются в рамках молекулярно-фотонной теории, предлагаемой авторами.
4. При фазовых переходах, согласно предлагаемой теории, имеют место два механизма:
  - ослабление межмолекулярных (межатомных) связей за счет присутствия «фотонного поля», образованного тепловыми фотонами, которыми обмениваются молекулы (атомы) твердого вещества или жидкости;
  - резонансным поглощением тепловых фотонов молекулами (атомами) при совпадении частот тепловых фотонов и стабильных уровней электронных орбиталей молекул (атомов).
5. При фазовых переходах, связанных с перестройкой кристаллической решетки без плавления, основную роль играет резонансное поглощение фотонов. Ослабление межмолекулярного взаимодействия играет подчиненную роль обеспечения возможности перестройки орбиталей.
6. Процессы закалки, сохранение метастабильной кристаллической структуры при температурах ниже термодинамически равновесной, объясняются именно отсутствием «фотонного поля», способного создать условия для перехода в равновесную кристаллическую структуру. Именно поэтому закалку проводят путем резкого охлаждения, а отпуск путем медленного охлаждения, чтобы переход в термодинамически стабильную кристаллическую структуру успевал проходить при оптимальных условиях.
7. При плавлении роли механизмов меняются на обратные. На первый план выходит механизм ослабления потенциального поля взаимодействия молекул (атомов) «фотонным полем». Именно ослабление связей «фотонным полем» и

определяет свободное перемещение молекул (атомов) в жидкости. Причем, эта свобода может быть обеспечена при расстояниях между молекулами (атомами) не только при расстояниях, равных расстояниям между молекулами (атомами) в кристаллах, но даже при расстояниях меньше чем в кристаллах, для «аномальных» веществ, лед-вода, золото, серебро, свинец (см. таблицу 3).

8. Различия в процессах плавления кристаллов и аморфных тел состоит в том, что разрушение кристаллов происходит при одной и той же температуре, т.к. энергия связи в кристаллах одна для всех молекул (атомов), и, пока не будут разрушены все кристаллы, вся теплота идет на разрушение связей в кристаллах и перестройку молекулярных орбиталей, в аморфных веществах нет строгого расположения молекул, поэтому энергия связей разнообразна и разрушение связей идет в интервале температур, начиная от самых слабых до самых прочных.
9. Также молекулярно-фотонная теория в состоянии объяснить такой феномен, как изменение валентности и изменение координационного числа при переходе от кристаллов к жидкости. Этот феномен объясняется ослаблением связей между молекулами (атомами) и в условиях ослабления связей молекулы (атомы) перестраивают свои электронные орбитали в то состояние, которое присуще этим молекулам (атомам) в газообразном (свободном) состоянии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В. Давыдова М.Н. Основы строения вещества. Методическое пособие. - М.: МИТХТ, 2004 / [Электронный ресурс]. <http://www.alhimik.ru/stroenie/titul.htm>.
2. Андреев В.Д. КРЭШ (crash)-Конформационная кинематика ковалентной решетки алмаза при плавлении // Журнал структурной химии. 2001, т. 42, №3. С. 486 – 495.
3. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Общая химия. XXI век. - СПб.: Химиздат, 2011. 328 с.
4. Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 272 с.
5. Дайсон Ф., Монтролл Э. и др. Устойчивость и фазовые переходы // Ф. Дайсон, Э. Монтролл, М. Кац, М. Фишер. - М.: Мир. 1973. 370 с.
6. Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. - М.: Наука. 1974. 416 с.
7. Кочетков А.В., Федотов П.В. Об излучении атомов и молекул // Техническое регулирование в транспортном строительстве. Электронный научный журнал. [Электронный ресурс]. URL: [http://trts.esrae.ru/pdf/2016/4\(18\)/7.doc](http://trts.esrae.ru/pdf/2016/4(18)/7.doc).
8. Кочетков А.В., Федотов П.В. Уточнение перечня базовых параметров термодинамического состояния газа // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». Том 8, №2 (2016) [Электронный ресурс]. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/103TVN216.pdf>.

9. Кочетков А.В., Федотов П.В. Интерпретация опытных данных по сжимаемости газов при различных условиях. Атомно-фотонный газ // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». Том 8, №2 (2016) [Электронный ресурс]. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/130TVN216.pdf>.
10. Кочетков А.В., Федотов П.В. Необходимые дополнения к теории реальных газов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». Том 8, №2 (2016) [Электронный ресурс]. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/104TVN216.pdf>.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. - М.: Наука, 1969. 768 с.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. IX. Теория конденсированного состояния. - М.: Наука, 1978. 448 с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. X. Физическая кинетика. - М.: Наука, 1979. 528 с.
14. Мануйлов А.В., Родионов В.И. Основы химии. Интернет-учебник. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.hemi.nsu.ru/index.htm>.
15. Паташинский А.Э., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1982. 382 с.
16. Рейф Ф. Берклевский курс физики. Том 5. Статистическая физика. - М.: Наука, 1972. 320 с.
17. Стишов С.М. Плавление при высоких давлениях // УФН 96 11 467 - 496 (1968).
18. Стишов С.М. Термодинамика плавления простых веществ // УФН 114 1 3 – 40 (1974).
19. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.xumuk.ru/organika/27-1.html>.
20. Юхневский П.И., Широкий Г.Т. Строительные материалы и изделия. – Мн.: Технопринт, 2004. 476 с.

**Fedotov Petr Viktorovich**

JSC research center of technical regulation, Russia, Saratov  
E-mail: [klk50@mail.ru](mailto:klk50@mail.ru)

**Kochetkov Andrey Viktorovich**

Perm national research polytechnical university, Russia, Perm  
E-mail: [soni.81@mail.ru](mailto:soni.81@mail.ru)

## **Thermal photonics. Phase transitions of the first and second kind**

**Abstract.** The reasons of impossibility of creation of the theory of phase transitions of first sort on the basis of statistical methods are analyzed. Possibility of creation of the theory of phase transitions of the first and second sort on basis of the molecular and photon theory offered by authors in previous articles is shown.

It is shown that in phase transitions two mechanisms work. First, weakening of intermolecular interaction at expense of "photon field" formed by thermal photons circulating between molecules. Secondly, reorganization of electronic molecular orbitals at coincidence of energy of thermal photons and power education levels of steady molecular orbitals of electrons.

Distinctions of processes of melting of crystals and amorphous bodies are explained by that when melting crystals destruction of communications happens at a certain temperature (energy of thermal photons) since energy of communications in a crystal has a certain level. In amorphous bodies because of a chaotic structure energy of communications between molecules has dispersion and therefore melting happens not at fixed temperature, and in some interval of temperatures. It is shown that hidden warmth of melting is that part of energy of thermal photons which is necessary accumulates in substance for easing of potential energy of communications of molecules. Weakening of intermolecular communications also gives necessary freedom of motion of the molecules relatively each other as it is inherent in liquids.

**Keywords:** phase transitions; changes in phase state; melting; changing the coordination number and valence in the melting; melting crystals; polycrystalline and amorphous solids