

## ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ \*

*Дж. Д. Бернал*

Большая часть обширной литературы по жидкому состоянию основана на попытках объяснить экспериментальные наблюдения термических, механических и других свойств реальных жидкостей. В сравнении с достижениями молекулярной теории газов и теории кристаллической решетки твердых тел имеется мало успехов в объяснении природы жидкого состояния в терминах положений составляющих жидкость молекул и известных законов их взаимодействия. Очевидно это происходит вследствие крайней трудности построения такой модели структуры жидкости, которая соответствовала бы размещению ее молекул и допускала бы в то же время математическую обработку. Самые последние теории<sup>1-3</sup> пытаются приспособить известные структуры газообразного и кристаллического вещества к промежуточному жидкому состоянию. Они, следовательно, физически очень неправдоподобны, будет ли это кинетически-мультиплетно-молекулярно-контактная теория Кирквуда<sup>4</sup>, Борна и Грина<sup>5</sup>, или теория ячеек Ленард-Джонса и Девоншира<sup>6</sup>, или теории дырок Френкеля<sup>1</sup>, Эйринга<sup>7</sup> и Фэртса<sup>8,9</sup> или сиботаксическая гипотеза Стьюарта<sup>10</sup>. В самом деле, три последние теории допускают, что большая часть жидкости состоит из кристаллического вещества,— это находится в противоречии с существенно негативным свойством жидкостей — отсутствием в них дальнего порядка.

Доказательства подлинной молекулярной структуры жидкости тем временем уже накапливаются, начиная с классических работ Принса<sup>11</sup> и Стьюарта<sup>10</sup>, основанных на дифракции в жидкости рентгеновских лучей, а теперь — и на дифракции нейтронов<sup>12</sup>. Эти работы показали, что жидкости обладают только ближним порядком, практически ограниченным молекулами, находящимися в первой и второй сферах вокруг данной молекулы. Для построения теории жидкого состояния эти доказательства принесли очень мало пользы, главным образом вследствие сложности таких теорий, несколько непривычных для физиков и химиков теоретиков.

В связи с этим и вследствие возродившегося интереса к свойствам жидкостей недавно у меня возникла мысль, что есть смысл предложить набросок теории, которую я впервые выдвинул двадцать лет тому назад<sup>13</sup>, и посмотреть, в состоянии ли она привести к физически приемлемой теории жидкости. Мне неясно еще, будет ли она в то же время приемлема для математической обработки, но надеюсь, что она будет по крайней мере пригодна для вычислительных машин, если идти по пути исследований Олдера и Уэйнрайта<sup>14</sup> при кинетическом изучении газов.

Существенной особенностью данной теории является то, что она рассматривает жидкость как *однородное, связанное силами сцепления, существенно нерегулярно* построенное скопление молекул, не содержащих

---

\* J. D. Bernal, Nature, 183, 141 (1959). Перевод с англ. И. И. Липилиной.

никаких кристаллических участков или дырок достаточно больших, чтобы позволить другим молекулам внедриться в них. В последующем изложении я в большинстве случаев буду рассматривать идеальные простые жидкости, такие как жидкие инертные газы (кроме гелия), но те же самые аргументы могут быть приложены, с небольшими изменениями, ко всем жидкостям. Любой частный случай размещения в жидкости характеризуется функцией радиального распределения  $g(r)$ , которая выражает вероятность нахождения молекулы на расстоянии  $r$  от любой другой. Определение функции распределения из данных по дифракции может дать ошибки в деталях, однако главные ее особенности достаточно отчетливы. На всех кривых функций распределения имеется сильный пик, указывающий на наличие 8—12 соседей на расстоянии  $r_0$ , очень мало отличающимся от кратчайшего расстояния в со-

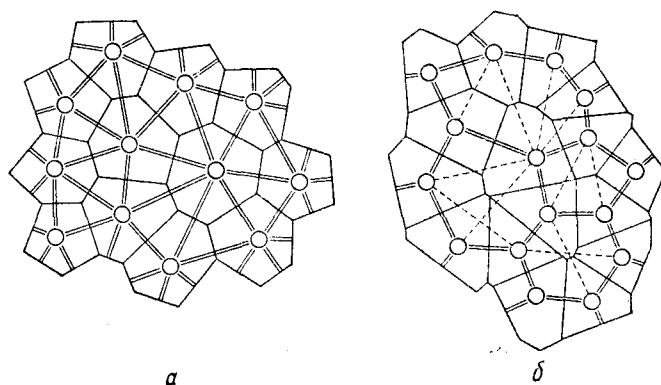


Рис. 1. Диаграмма геометрического и физического соседства многогранников для двумерного размещения точек, а — высококоординированное размещение; двойная черта — физические соседи; б — низкокоординированное размещение; пунктир — геометрические соседи

ответствующем кристаллическом веществе. Интерпретация структур, соответствующих какой-либо функции радиального распределения, является упражнением в почти неизвестном предмете, «статистической геометрии», которую я рекомендую математикам. Там должны быть теоремы, определяющие возможные формы функции распределения для какого угодно размещения точек. Например, в плотном неправильном скоплении точек каждая точка связана в общем случае четырнадцатью векторами со своими соседями, но только шесть из них нуждаются в точном фиксировании их положения, поскольку каждый вектор считается дважды. Более желательно было бы найти истинное минимальное число параметров или параметрические функции, определяющие статистическую структуру любого гомогенного неправильного скопления, таким же образом, как векторы решетки определяют правильное размещение. Я полагал, — но не мог доказать в своей первоначальной работе, — что достаточно трех параметров для определения всей функции распределения;  $N_1$  — число соседей,  $r_1$  — среднее расстояние,  $\lambda_1$  — вариация расстояния  $r$  между соседями. Так ли это будет геометрически или нет, еще неизвестно, но очевидно, что физически большинство свойств должно определяться размещением соседних молекул, с учетом быстрого падения потенциала межмолекулярного притяжения, являющегося функцией  $1/r^6$  для неполярных молекул.

Теперь я попытаюсь рассмотреть более подробно отношения между соседями в нерегулярных скоплениях молекул. Во всяком определенном скоплении точек соседи любой точки могут быть точно определены. Если

провести плоскости, рассекающие пополам расстояние между каждой данной точкой и любой другой, то мы можем назвать такие точки, соответствующие граням мельчайшего выпуклого многогранника, окружающего данную точку, геометрическими соседями этой точки<sup>15</sup>. По-видимому, их количество должно составлять как при регулярном, так и при нерегулярном расположении, около четырнадцати, и в любом приближенно плотном скоплении молекул они будут находиться на расстояниях, лежащих между  $r_0$  и  $\sqrt{2}r_0$ , где  $r_0$  — расстояние наибольшего сближения. В модели «шар и стержень» (см. ниже) их число было найдено равным 13,6, а в «пластелиновой модели» 13,3.

Многие свойства жидкостей можно наиболее легко понять, если исходить из представления об упаковке нерегулярных многогранников — как в пене (рис. 1). Например, общий объем  $V$  жидкости, состоящей из  $n$  молекул, равен  $\sum v_q$ , где  $v_q$  — объем  $q$ -того молекулярного многогранника. Чтобы получить выражение для  $v^q$  или, скорее, для  $\bar{v}$  среднего объема многогранника, исходя из размеров молекул и их размещения, пользоваться числом геометрических соседей, которое нечувствительно

ТАБЛИЦА 1

$N$	12	10	8	6	4	3
$f(N)$	5,66	5,9**	6,4**	8	12,3	18
$f(N)/f(02)$	1,0	1,04	1,16	1,41	2,17	3,18
$T^*$	0	0,8	0,9	1,0	1,2	1,27
		$T_m$			$T_c$	

\* Эквивалентность  $N$  с приведенной температурой  $T^*$  следует из результатов де-Бура<sup>2</sup>.

\*\* Интерполированные значения.

к этим факторам, было бы неудобно. Легче воспользоваться  $N$  числом *физических соседей*, которое может быть условно определено как число геометрических соседей, лежащих на расстоянии между  $r_0$  и  $5/4 r_0$ , так как за этим последним расстоянием ван-дер-ваальсово притяжение падает менее чем до четверти максимальной величины. Средний объем может быть выражен как  $r_0^3 f(N)$ , где  $f(N)$  — функция, еще неопределимая в случае нерегулярной упаковки, но не сильно отличающаяся от ее значения при регулярном размещении, как это видно из табл. 1.

В противоположность кристаллическим структурам, для жидкости существенным условием является нерегулярность соседних многогранников. Это можно видеть из рассмотрения термических и механических свойств жидкостей. Это означает, прежде всего, что в них нет никакого дальнего порядка и симметрии, кроме статистических. Обязательным условием является и то, что сетка квази-равных нерегулярных многогранников должна обеспечивать заполнение всего пространства, однако я не могу определить это условие математически; поэтому попытаюсь осуществить приближение при помощи построения физических и математических моделей, способом, лишь немного отличающимся от того, который использовали Морел и Гильдебранд<sup>16</sup>. Прежде всего, я сконструировал модели из шаров и стержней, настолько нерегулярные, насколько это возможно, если взять стержни длиной от 2,75 до 4,0 дюймов, приблизительно в такой же пропорции, как это наблюдается на функциях распределения для жидкости (рис. 2). Из таких моделей можно вывести заключение об объеме и энергии соответствующих размещений реальных молекул. Я также построил модели, при создании которых

элемент нашего влияния исключен настолько, насколько это возможно в построениях системы «Монте Карло». Первая из этих моделей, которую я испытал десять лет назад, была чисто математической. Я оперировал с псевдорешеткой с возможным содержанием в ячейке 100 плотноупакованных шаров. Эти шары я помещал в модель в случайные положения, отбрасывая все те, которые падали на ранее занятые положения. После размещения менее чем 50 шаров для других уже не оставалось места. Отсюда объем на молекулу был в два с лишним раза больше, чем при плотноупакованном размещении. Это заставило меня прекратить дальнейшие усилия, так как стало ясно, что такое рыхло-

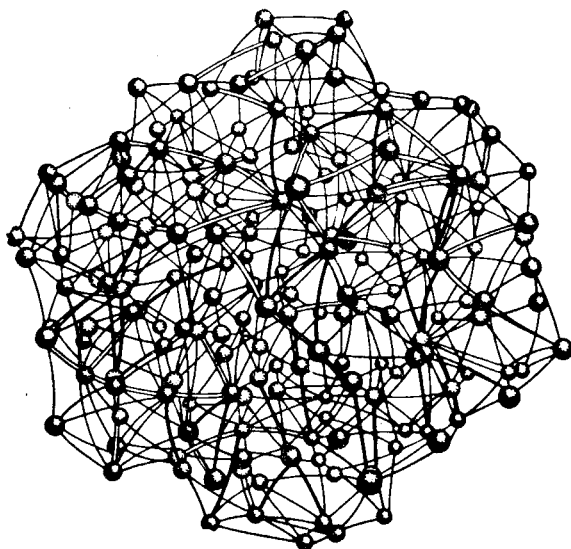


Рис. 2. Фотография модели «шар и стержень» для нерегулярной структуры. Стержни различной длины различаются по цвету.

упакованное скопление не может быть моделью жидкости, объем которой только на 10% больше, чем при плотной упаковке. Теперь я вижу, что это была модель жидкости, приближающейся к пределу когерентности при критической точке (или выше ее).

Второе приближение «Монте Карло», которое я испробовал с физическими моделями, аналогично образованию нерегулярных плотноупакованных жидкостей путем сжатия газа. Ряд точек выбирался наугад в большой ячейке двух- или трехмерной решетки (рис. 3 и 4). Если предположить, что они являются несжимаемыми шарами с радиусами, равными единице, то сжатие такой ячейки будет точно эквивалентно расширению сферы, окружающей каждую точку. Ни одной новой точки не добавляется. Начиная с наиболее сближенной пары, точки раздвигаются путем небольших последовательных этапов таким образом, что на каждом таком этапе нет двух точек, расстояние между которыми было бы менее какой-то заранее заданной величины. Процесс имеет, однако, предел. При длине, соответствующей примерно 0,9 расстояния в плотной двухмерной упаковке, или 0,95 в трехмерной, становится невозможным никакое движение без создания дальнего порядка. Другими словами, при плотности, лежащей за определенным пределом, возможно только кристаллическое размещение несжимаемых шаров. Двумерные агрегаты кристаллизуются легче, чем трехмерные. Это положение чрезвычайно важно, поскольку возможности нерегулярной координации умножаются в случае трехмерных измерений. Весь процесс сжатия мо-

жет быть выполнен по правилам, принятым для повторяющихся действий электронного счетного устройства, однако это еще только предстоит выполнить, и при этом может оказаться, что процесс будет блокирован вследствие того, что встретятся неосуществимые движения или

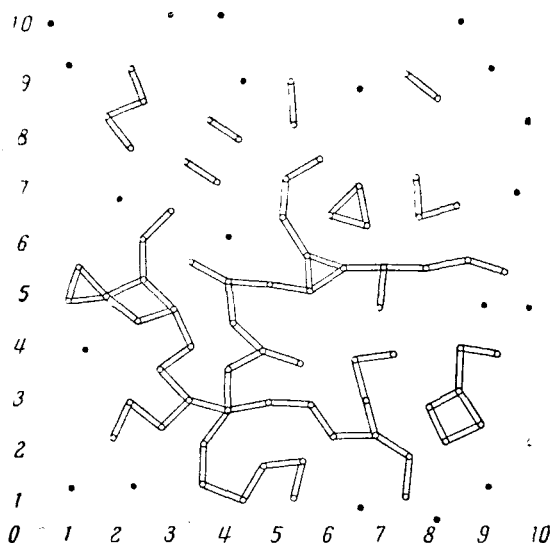


Рис. 3. Двумерная пространственно-кристаллическая модель на промежуточной стадии. Ни одна пара точек не находится на расстоянии меньшем 8-сантиметровой связи, соединяющей большинство точек

вследствие неопределенности «движущегося угла». Однако сделано уже достаточно, чтобы стало ясно, что можно построить неограниченные нерегулярные скопления, имеющие примерно тот же самый объем, внутреннюю энергию и функцию распределения, определяемую на дифрактометре Липсона, что и простые жидкости. Возможность образования таких статически устойчивых, плотных, нерегулярных молекулярных агрегатов в трехмерном пространстве вытекает, конечно, из большого разнообразия многогранников с 10—14 гранями, которые могут быть описаны

вокруг одной и той же сферы. Такие размещения, хотя они и должны обладать большей энергией, чем соответствующее регулярное скопление, настолько многочисленнее, что это приводит к увеличению энтропии.

Я попытался также описать нерегулярный характер таких распределений как математическим путем, так и при помощи моделей. Я достаточно уверен, что вычисления, касающиеся топологически определенных выпуклых многогранников, имеющих в общем случае три угла, встречающихся в одной точке, должны быть уже выполнены кем-нибудь из математиков, хотя я и не могу их указать. Предмет этот, по-видимому, неинтересен для современных математиков, и я немного сведений нашел о нем после работ Кэйли<sup>17</sup> и Киркмана<sup>18</sup>, интересовавшихся только симметричными решениями; исключение может представлять лишь весьма ценный труд Тотса<sup>19</sup>. Вывод нерегулярных многогранников — путь прямой, но утомительный.

Имеются, несомненно, 46 различных многогранников с числом граней, достигающим до 12, причем грани эти — многоугольники с 4, 5 и 6 углами (рис. 5). Многогранников с числом граней, достигающим до 14, имеется, вероятно, около 150, хотя я и не исчерпываю список. Вычислить углы и дать наибольшее приближение всех многогранников к шарам — задача труднопреодолимая. Я думаю, что прежде чем пытаться ее решить, нужно хорошо исследовать вероятность того, какие из многогранников могут встречаться в приблизительно плотноупакованных скоплениях шаров. С этой целью я использовал грубоэмпирический метод, заимствован-

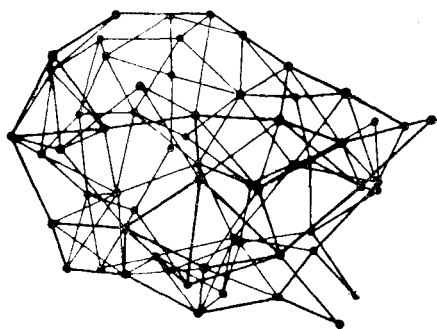


Рис. 4. Трехмерная модель «висящий шар» на промежуточной стадии.

ный из метода, развитого ботаником Марвином<sup>20</sup> для определения формы клеток в растениях. Шары из пластилина, вываленные в мелу, были нерегулярно упакованы а затем спрессованы в один твердый комок. У образовавшихся в результате многогранников (рис. 6) было проанализировано расположение многоугольных граней; результаты приведены в табл. 2. Для вывода примечательны: во-первых, изменчивость многогранников в широких пределах (из 65 изученных в 32 были различные комбинации многоугольных граней и только в двух было обнаружено одинаковое чередование таких граней); во-вторых, абсолютное преобладание пятиугольных граней. Во всех случаях, за исключением шести, ни один многоугольник не встречается столь часто, как пятиугольник. Эти наблюдения, вместе взятые, служат ключом к пониманию геометрической природы нерегулярных агрегатов из равных шаров, а также, на мой взгляд, и к размещениям молекул в жидкостях. Регулярные трехмерные размещения имеют симметрию, многообразие которой ограничено 2, 3, 4 и 6. Пентагональные размещения могут встречаться только в весьма сложных структурах, таких как некоторые структуры сплавов, классифицированные Фрэнком<sup>15</sup>. Моим центральным геометрическим тезисом является положение о том, что *нерегулярная плотная упаковка и пентагональное размещение непременно связаны между собой*. Хотя я и не имею никаких доказательств этой теоремы, за отсутствием адекватной статистической геометрии, я думаю, что она связана с двумя простыми геометрическими факторами: во-первых, с тем, что двенадцать шаров, соприкасающихся с шаром равного размера, распределяются наиболее правильно по спо-

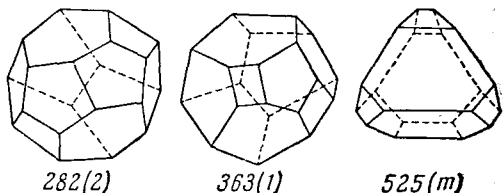


Рис. 5. Три типичные многогранника с двенадцатью гранями

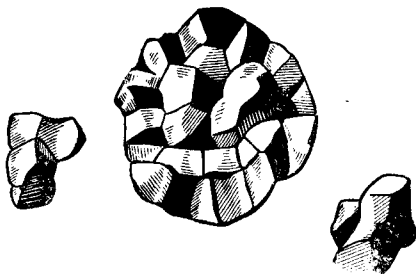


Рис. 6. Полусфера из «пластилина», в которой видны многогранники

Рис. 6. Полусфера из «пластилина», в которой видны многогранники

ТАБЛИЦА 2

Число типов каждой комбинации многоугольников (в порядке уменьшения числа пятиугольных граней)

12	10	9	8	7	6	5	4	3	1
12 0 (2) 12 2	1 10 2 (4) 1 10 4 (2)	1 0 9 3 2 9 5 1	2 8 1 (2) 2 8 2 (3) 2 8 3 (3) 2 8 4 (4) 2 8 6	3 7 2 1 (3) 3 7 3 1	3 6 2 3 6 3 (5) 3 6 4 (5) 3 6 5 (3) 3 6 6 (5) 4 6 4 2	1 2 5 3 4 5 3 1 4 5 4 1 (2)	1 3 4 3 1 1 3 4 4 1 (2) 1 3 4 5 1 (3) 1 3 4 6 1 4 4 2 4 4 4 4 4 5 4 4 6	5 3 3 1	1 4 1 5
3	6	2	13	4	20	4	11	1	1

Общее число многогранников 65. Число категорий многогранников 32.

Пояснение. Для каждого многогранника цифры расположены в порядке полигональности граней. Например, цифры 1 3 4 5 1 поставлены для многогранника с 1 треугольной, 3 четырехугольными, 4 пятиугольными, 5 шестиугольными, 1 семиугольной гранями. Последняя строка дает число многогранников в каждой категории.

соби, при котором шар как раз не может касаться пяти других в своей оболочке — он имеет поверхностную координацию 5, если следовать терминологии Фрэнка. Это дает в результате пятиугольный икосаэдр — форму, которая не может быть использована для заполнения пространства. Во-вторых, в таких формах, которыми может быть заполнено пространство (при координации 12, соответствующей гексагональной или кубической плотной упаковке) каждый шар находится в действительности в соприкосновении только с четырьмя другими из его окружения — размещение очень устойчивое, но невероятное. Этот вывод основан на грубом рассмотрении числа возможных размещений 10—15 кружков на поверхности шара. Он, возможно, поддается точной статистической обработке или может быть адекватно найден на вычислительной машине.

При нерегулярном плотном размещении объем, приходящийся на шар, примерно на 10% больше, чем при правильной упаковке. Эта величина была впервые найдена Осборном и Рейнольдсом<sup>21</sup> в их исследовании расширения плотноупакованного песка.

Я всегда считал, что невозможно построить нерегулярные размещения любой промежуточной плотности. Я полагаю, что имеется необходимая последовательность нерегулярности и что существует *абсолютная невозможность образования однородного скопления точек с промежуточным объемом между объемом, отвечающим дальнему порядку, и объемом, соответствующим беспорядку с плотнейшей упаковкой*. Регулярная и нерегулярная плотные упаковки являются, очевидно, размещениями с совершенно различными местными координациями, и переход между ними неизбежно будет скачкообразным, как переход между двумя правильными фазами с различной структурой, например, переход  $\alpha$ -фазы железа (объемноцентрированной) в  $\gamma$ -фазу (гранецентрированную).

Переведенное на язык физики, это геометрическое различие выражает абсолютный разрыв между жидкой и кристаллической фазами и, соответственно, необходимость перехода первого рода между ними. Это согласуется с установленным Саймоном<sup>22</sup> фактом, что энтропия плавления твердого тела неограниченно возрастает с температурой, не обнаруживая, следовательно, никаких особенностей в критической точке. Тот факт, что многогранники в нерегулярной и регулярной упаковках лишь немного отличаются по объему при одном и том же значении  $N$ , оправдывает, по-видимому, по крайней мере в виде рабочей гипотезы, идею, согласно которой структура жидкости вблизи точки плавления есть только нерегулярный вариант структуры, абсолютно отличный от кристаллического варианта структуры. В этой нерегулярной структуре молекулы колеблются около положений равновесия в течение времени, столь длительного в сравнении с их периодом колебания, что при рассмотрении термических свойств можно пренебречь, в первом приближении, временем изменения положений молекул, которое так важно для всех явлений переноса. Более низкая теплоемкость простых жидкостей в сравнении с соответствующими твердыми веществами при одном и том же давлении отвечает неправильной, расширенной форме минимума на кривой равновесия: при постоянном объеме нет большой разницы между теплоемкостью твердых тел и жидкостей. На этом основании, достигшая равновесия структура жидкости является такой же, как и достигшая его структура кристалла. Для жидкостей, состоящих из молекул, притяжение между которыми быстро убывает с расстоянием, — таких как инертные газы или органические жидкости, но отнюдь не жидкие металлы или вода, — вопрос решается так, что минимум энергии соответствует минимуму объема. Если внутренняя энергия  $U$  изменяется как функция  $1/r^6$ , то она должна быть функцией  $1/v^2$ , как интуитивно предполагал Ван-дер-Ваальс. Типам нерегулярного размещения, полученным по любому методу, описанному выше, за исключением тех, которые приводят к максимуму когерентного объема, отвечает мини-

мум объема, и они должны быть близкими к истинным моделям жидкости около точки плавления. Действительно, если воспользоваться потенциальной функцией в форме  $U = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$ , то они дают правильный порядок величины для теплоты плавления.

Главное преимущество теории, основанной на присущей жидким структурам нерегулярности, перед большинством теорий ячеек или дырок, состоит в том, что она дает естественное качественное объяснение высокой энтропии жидкости по сравнению с твердым телом, которое эти последние теории дать не в состоянии, как указал де-Бур<sup>23 24</sup>. К сожалению, нет еще возможности обосновать это количественно. Основная трудность заключается в том, что необходимо иметь возможность выбрать конфигурацию, чтобы построить функцию распределения. Очевидно, что в нерегулярной структуре потенциальная энергия, связанная с каждой молекулой, изменяется в широких пределах. Величина этих изменений, выведенных по первой модельной структуре и многогранников из «пластилина», показана на гистограммах (рис. 7).

Можно использовать эти разности для построения функции распределения примерно тем же способом, какой для некоторых жидкостных моделей применяет Кикучи<sup>25</sup>; но даже и без этого мы можем дать качественную картину энергетических состояний в жидкости в зависимости от температуры.

Прежде всего, начиная почти от точки плавления и ниже во всем интервале переохлаждения сохраняется приблизительно плотноупакованный беспорядок, так как он не может измениться без кристаллизации, которая, по причинам уже изложенным, представляет собою всегда явление скачкообразное. Однако при всех температурах термическое состояние жидкости коренным образом отличается от состояния твердого тела, так как подъем температуры приводит не только к более высоким колебательным уровням, как это имеет место в твердом теле, но также и к изменению равновесных конфигураций, к увеличению беспорядка, а также, при постоянном давлении, к большему объему, пониженному координационному числу и, следовательно, к более низкому значению средней энергии решетки. Жидкость в этом интервале температур соответствует скорее ряду полиморфных фаз с теплотой превращения между ними, нежели одной фазе, как это было пока-

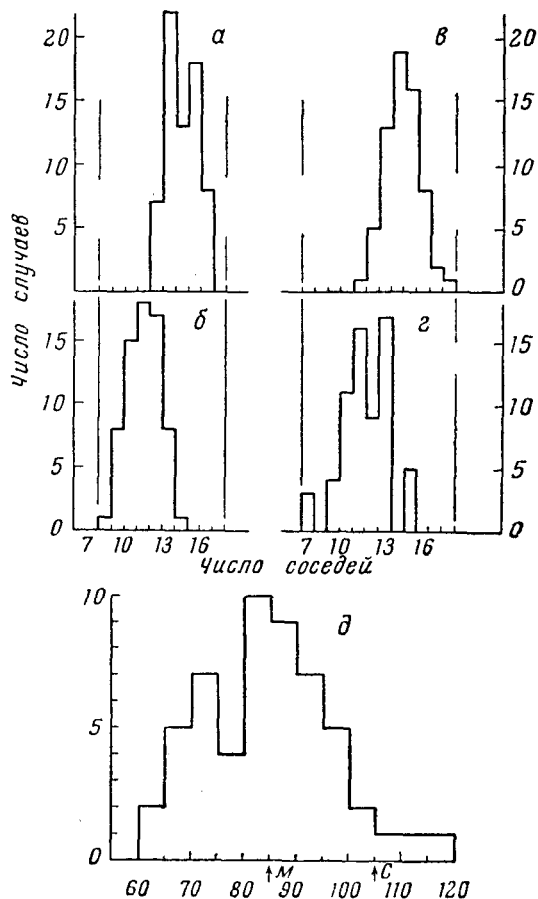


Рис. 7. Гистограммы чисел  $a$  — геометрических и  $б$  — физических соседей, выведенных на основе многогранников из «пластилина»;  $в$  и  $г$  — найденных из проволочной модели;  $г$  — распределение энергии между шарами в проволочной модели (в произвольных единицах).  $С$  — энергия, соответствующая кристаллу;  $М$  — средняя энергия жидкости

зано в моей исходной работе<sup>13</sup>. Процесс размывается и вместо теплоты превращения дает ускоренное повышение теплоемкости при постоянном давлении, которое я назвал «конфигурационной теплоемкостью».

Недавно это явление было детально изучено Джонсом и Уокером<sup>26</sup> для жидкого аргона. Их наблюдения над теплоемкостью представляют мне фундаментально важными, хотя это до сих пор не признано. Они нашли, что при давлениях много выше критического теплоемкость при постоянном давлении, начиная от  $10,8 \text{ кал/моль/град}$ , быстро увеличивается с температурой до значений, лежащих около 50, проходит через острый максимум, а затем падает до нормального для газа значения 3. Это является условием перехода высшего порядка ( $\lambda$ -точка) между жидким и газообразным состоянием. Линия перехода на диаграмме температура — давление продолжает переход по линии точек кипения неопределенно за критическую точку. Я бы предложил назвать эту линию *гипер-критической линией*. Существование ее показывает, что жидкость и газ не образуют, как думали раньше, одну «текущую» фазу. Это различные состояния материи, хотя одно может переходить в другое без заметного разрыва непрерывности. (Разрыв непрерывности является, однако, «внятным», на что указывает сильное поглощение звука в этом интервале; на это указывает также минимум скорости звука и вязкости). Возможно, явление это — общее, наблюдаемое не только в жидкостях и газах, но также и во всех критических смесях выше их критических точек.

Оно легко находит объяснение в набросках той теории, которую я только что выдвинул. Согласно этой картине, жидкость будет продолжать расширяться до тех пор, пока она чуть ли не в три раза превысит

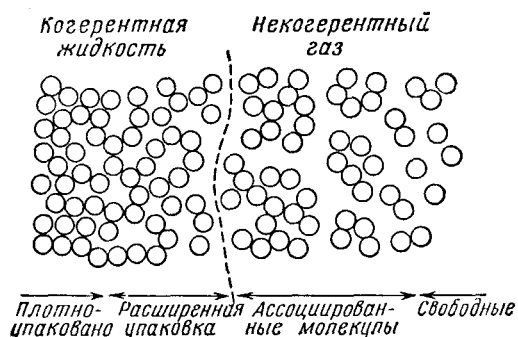


Рис. 8. Диаграмма изменения размещений молекул при переходе от плотноупакованной жидкости к газу по гипер-критической линии.

свой первоначальный объем, соответствующий плотной упаковке. Физическое координационное число падает до значения, лежащего между 3 и 4, что является пределом для «когерентной» структуры — такой, в которой молекулы связываются между собою без нарушения общего объема (табл. I и рис. 8). Выше гиперкритической температуры она становится «инкогерентной», состоящей из ассоциированных групп молекул в свободном пространстве.

Поэтому, по мере приближения

к этой температуре при постоянном давлении, равном критическому или превышающему его, рвется все больше и больше координационных связей, что ведет к увеличению теплоемкости. Она опять падает при переходе за гиперкритическую точку, так как все меньше и меньше остается связей, подлежащих разрыву. Непосредственно выше и ниже этой температуры число межмолекулярных связей не претерпевает никаких внезапных изменений; отсюда отсутствие теплоты превращения, однако непрерывная область становится прерывной, и наоборот. Это аналогично в микромасштабе резкому переходу между эмульсиями «масло в воде» и «вода в масле». При температурах и давлениях, приближающихся к критической точке, когерентно-инкогерентные структуры становятся также негомогенными, с макроскопическими пустотами и каплями, ведущими к критической опалесценции, изучение которой было недавно вновь принято Дебаем<sup>27</sup>.

Основную структурную характеристику жидкостей — неправильное расположение их молекул — можно рассматривать также как основу их

характерного физического свойства — текучести. Отношения соседства между молекулами в жидкости, осуществляемые тем путем, который невозможен для кристаллического твердого тела, с необходимостью при-  
сути непрерывному потоку. Легче всего это понять, если рассматривать взаимоотношения между многогранниками, ограничивающими ближай-  
ших взаимодействующих соседей. Элементарный процесс, в результате которого молекула теряет соседа, изображается как сокращение общей для них грани; благодаря возникновению новой, в общем случае тре-  
угольной, грани, добавляется еще одна грань (рис. 9).

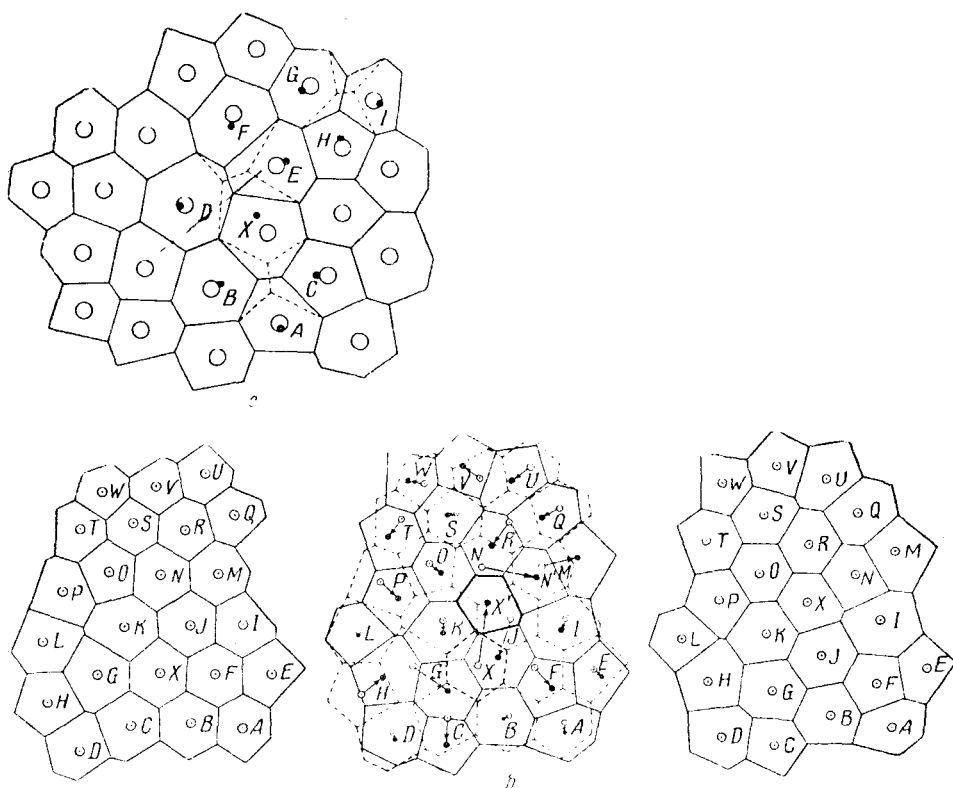


Рис. 9. Диаграмма, иллюстрирующая передвижения молекул в жидкости посредством смены соседа: *a* — иллюстрирует индивидуальные передвижения; *b* — показывает, насколько может быть смещена молекула после пяти передвижений. Искажение, требующееся для одного передвижения, при двумерном изображении сильно преувеличено.

Такие процессы должны постоянно происходить при тепловом дви-  
жении вследствие всегда имеющегося неравенства энергий молекул. При  
повторении эти процессы дают увеличение самодиффузии и проявляют-  
ся в макроскопическом масштабе в виде текучести. С этой точки зрения,  
*текучесть жидкости является следствием нерегулярности ее молекуляр-  
ной структуры, а не наоборот*. Построение теории вязкости, основанное  
на таком механизме, формально почти идентично построению Эйринга<sup>7</sup>,  
основанному на теории дырок и на аналогии со скоростью химической  
реакции. Другим следствием внутренней нерегулярности жидких струк-  
тур является их способность к аккомодации молекул различных разме-  
ров, объясняющая, следовательно, растворяющую способность жидко-  
стей и их взаимную смешиваемость.

Картина жидкого состояния, основанная на свойствах простейших  
сферических молекул, таких как молекулы инертных газов, легко рас-  
пространяется и на другие типы жидкостей. Она может учесть влияние

сферы, как в случае большинства органических жидкостей (это, например, должно объяснить квазикристалличность двумерноупакованных длинноцепочечных углеводородных молекул); присутствие водородных связей, например, в воде, спиртах и кислотах, приводящее к образованию неравновесных жидкостей или стекол; присутствие противоположно заряженных ионов, простых или комплексных, как это имеет место, например, в расплавленных солях, где низкая координация<sup>28</sup> также приводит к образованию стекол; затем, присутствие свободных электронов, как например в металлических жидкостях, где, как я уже предполагал<sup>29</sup>, ионы металлов занимают меньшую часть объема, что приводит к большей текучести и к меньшему изменению объема при плавлении.

Эта теория (или, скорее, набросок теории жидкостей) выдвинута не потому, что она лучше объясняет их свойства, чем многочисленные формальные математические теории, которыми пользуются в течение последних двадцати лет. Успех многих из них, часто радикально отличающихся одна от другой, свидетельствует только о том, насколько нечувствительны к теории такие выражения, как уравнение состояния или законы вязкости. Я выдвинул ее скорее потому, что в качестве кристаллографа считаю ее более удовлетворительной, если пытаться строить теории жидкостей на основе модели мгновенной молекулярной структуры, что, по крайней мере, правдоподобно. Я чувствую, что теперь у нас есть достаточное доказательство того, что существенной чертой природы жидкого состояния является существование статистических молекулярных конфигураций с разнообразными координационными решетками, которые геометрически необходимо отличаются от любого рода решеток, встречающихся в правильно построенном твердом теле. Всякие теории, которые не учитывают этого, — а учитывается это немногими, — наверняка приводят к предсказаниям, тем более отличающимся от фактов, чем больше рассматривается свойств таких как давление пара или критические константы, которые прямо зависят от размещений молекул.

Все, что я сделал (а я надеюсь хотя бы дать программу исследования, которой следует придерживаться) должно показать, что это приближение к теории жидкости, основанное на признании нерегулярности ее строения, не столь уже непреодолимо математически, чтобы не предпринимать количественного изучения. Если это так, то представляется вероятным, что новая теория должна будет не только объяснить известные факты, но также и указать путь к неожиданным новым явлениям.

#### ДОБАВЛЕНИЕ К КОРРЕКТУРЕ

Проф. Фрэнк обратил мое внимание на имеющие важное значение работы Смитса<sup>30</sup> и Мейринга<sup>31</sup> о форме кристаллов в поликристаллических твердых телах. Первый автор экспериментально нашел, что среднее число геометрических соседей должно быть равно 12,48; последний автор изящным методом вычислил, что для совершенно случайного распределения ядер это число должно быть равным  $\frac{48}{3}, \pi^2 + 2 = 15,54$ . Это несомненно, больше, чем наблюдаемые числа и указывает, по-видимому, на то, что распределение ядер не случайно. Однако вышеприведенных доказательств это не затрагивает, так как *среднее* число углов в гранях таких многогранников изменяется только от 5 до  $5\frac{1}{4}$ , тогда как число граней изменяется от 12 до 16. Альтернативный вариант общего тезиса статьи может быть дан в следующей форме:

«В наиболее вероятных размещениях плотноупакованных шаров *способ* поверхностной координации должен быть одинаковым в *среднем* и приблизительно равным 5. Если же это несовместимо с дальним порядком, то соответствующее размещение молекул должно быть жидкостным».

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, 1946; *Proc. Roy. Soc.*, **A**, 215, 1 (1952).
2. R. Furth, *Science Progress*, **146**, 202 (1949).
3. J. O. Hirschfelder, S. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York, 1954.
4. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **3**, 300 (1935); **7**, 919 (1939); **14**, 180 (1946).
5. M. Born, S. Green, *Proc. Roy. Soc.*, **A** 188, 10 (1946).
6. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Там же, **A** 163, 53 (1937); **A** 165, 1 (1938).
7. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936); **7**, 381 (1939).
8. R. Furth, L. S. Ornstein, J. M. W. Milatz, *Proc. Amsterdam Acad.*, **42**, 107 (1939).
9. R. Furth, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **37**, 252 (1941).
10. G. W. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 116 (1941).
11. J. A. Prins, *Physica*, III, **3**, 147 (1936).
12. T. T. Thewlis, *Ann. Rep. Chem. Soc.*, **47**, 420 (1950).
13. J. D. Bernal, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 27 (1937).
14. B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208 (1957).
15. F. C. Frank, J. S. Kaspar, *Acta Cryst.*, **11**, 184 (1958).
16. W. E. Morell, J. H. Hildebrand, Там же, **4**, 224 (1936).
17. A. Cayley, *Collected Mathematical Papers*, 5, Cambridge, 1889, 98.
18. T. P. Kirkman, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **146** (Pt. 1), 399 (1856); **147** (Pt. 1), 183 (1857).
19. L. F. Toth, *Lagerungen in der Ebene auf der Kugel und im Raum*, Springer, Berlin, 1953.
20. J. W. Marvin, *Am. J. Bot.*, **26**, 280 (1939). См. также F. T. Lewis, Там же, **30**, 74 (1943).
21. Reynolds, Osborne, *Proc. Roy. Inst., Scientific Papers*, **7**, 217 (1886).
22. F. Simon, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 65 (1937).
23. J. de Boer, *Proc. Roy. Soc.*, **A** 215, 4 (1952).
24. J. de Boer, A. Michels, *Physica*, **5**, 95 (1938).
25. R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81**, 988 (1951); *J. Chem. Phys.*, **19**, 1230 (1951).
26. G. O. Jones, P. A. Walker, *Proc. Phys. Soc.*, **B** 69, 1348 (1956).
27. P. Debye, N. R. C. Conference on Non-crystalline Solids, 1958.
28. M. D. Danford, P. A. Agsar, M. A. Bredy, H. A. Levy, *Acta Cryst.*, **10**, 829 (1957).
29. J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc.*, **A** 163, 320 (1937).
30. C. S. Smith, *Amer. Soc. Met.*, **1952**, 65; *Acta Metallurg.*, **1**, 295 (1953).
31. L. J. Meijering, *Philips Res. Rep.*, **8**, 270 (1953); *Acta Metallurg.*, **1**, 607 (1953).

П-4271