

УДК 532.74+532.781/782 : 541.66

СТРУКТУРА ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Скрипов В. П., Галашев А. Е.

Рассмотрены представления о структуре простых жидкостей и современное состояние проблемы. Обращено внимание на единство статических и динамических характеристик структуры. Приведены новые результаты, полученные методом молекулярно-динамического моделирования на ЭВМ, в том числе с использованием идей статистической геометрии. Отмечена неоправданность квазикристаллического подхода к структуре ближнего порядка в жидкостях и плодотворность представлений Бернала.

Библиография — 89 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. Поиск простых моделей	177
III. Структура и динамические свойства жидкости	180
IV. Результаты использования простых моделей	185
V. Изучение структуры жидкости методом молекулярно-динамического моделирования	192
VI. Заключение	203

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия получено много сведений о свойствах различных жидкостей. Номенклатура жидкостей очень велика и безостановочно растет вследствие синтеза новых соединений. Отбор веществ для практического использования предполагает их физико-химическую «паспортизацию»; обеспечить это становится все труднее. Разумный путь состоит в привлечении достаточно общих закономерностей, связывающих молекулярную структуру со свойствами вещества. Определенные успехи в сокращении необходимой первичной информации достигнуты благодаря применению теории физического подобия (обобщенный закон соответственных состояний) [1, 2].

Жидкость, в отличие от газа, — коллектив сильно взаимодействующих частиц. От кристалла ее отличает нерегулярность структуры. Поскольку для жидкости не удавалось подобрать подходящей простой модели, то возникали попытки настолько «сблизить» ее либо с газом, либо с твердым кристаллом, чтобы в существенной мере воспользоваться результатами на основе соответствующей идеальной модели.

II. ПОИСК ПРОСТЫХ МОДЕЛЕЙ

В 1869 г. с появлением обстоятельной экспериментальной работы Эндрюса [3] было окончательно установлено существование критической точки (КТ) равновесия жидкость — пар как универсального свойства вещества. Эндрюс сформулировал основные физические следствия из этого факта: возможность непрерывного перехода от газа к жидкости в обход КТ, существование промежуточных состояний выше КТ, которые нельзя уверенно отнести к одному из агрегатных состояний, своеобразие критических переходов. Появившаяся спустя четыре года после публикации [3] диссертация Ван-дер-Ваальса в очень наглядном

виде содержала элементарную теорию газожидкостного состояния. Качественно она удовлетворительно согласовывалась с открытием Эндрюса.

Больцман в своем обобщающем труде «Лекции по теории газов» [4] подробно обсудил физический смысл уравнения Ван-дер-Ваальса и его многочисленных следствий. Он отметил существование промежуточных состояний вещества в ряду непрерывного перехода от газа к жидкости. Достижения Больцмана в разработке кинетической теории газов стимулировали появление работ, в которых к описанию жидкостей подходили с «газовой стороны».

Эти достижения послужили основанием для «сближения» жидкости с газовым состоянием (предполагаются, конечно, плотные флюидные состояния, а не аналогия жидкости с разреженным газом). Однако при этом неправомерно расширялась область применимости модели слабо взаимодействующего газа, что привело к представлению о бесструктурности жидкости. Опыты по наблюдению рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [5] (Стюарт, Данилов и их последователи), убедительно показали существование локальной упорядоченности молекул жидкости. Для произвольно выбранной молекулы соседи первого и второго слоев располагаются в среднем на определенных расстояниях; среднее число соседей в этих слоях также может служить характеристикой ближнего порядка в жидкости (координационное число).

Крушение представлений о бесструктурности жидкостей было использовано наряду с другими аргументами для укрепления позиций «твердотельной» (квазикристаллической) модели. Такой подход наиболее полно развит Френкелем в 1945 г. в монографии [6], составившей эпоху в физике жидкостей. Многие экспериментальные факты получили простое объяснение. Появилась возможность проводить элементарные оценки кинетических явлений в жидкостях, что стимулировало исследования в различных областях физической химии. Но и этот подход имеет существенные недостатки, особенно при исследовании структуры жидкостей, которая часто трактуется как квазикристаллическая. Для квазикристалличности нет удовлетворительного определения. Данным термином объединяется широкий спектр представлений — от размытой тепловым движением регулярности в расположении атомов до микрокристаллической гетерогенной структуры (микрокристалличность «смягчают», прибегая к неопределенным понятиям сиботаксисов, кластеров).

Приверженность многих исследователей к квазикристаллическим моделям жидкостей поддерживается сложившимися традициями обработки и трактовки результатов дифракционных опытов. На основе приближенного вида функции радиального распределения (ФРР) делаются выводы о большем или меньшем соответствии структур жидкости и кристалла. Если сведения о среднем числе соседей в первых координационных сферах и о положении этих сфер (слоев) надежно устанавливаются из обработки рентгенограмм, то выяснение более тонких деталей структуры наталкивается на неоднозначность метода. ФРР трансформирует пространственное распределение атомов в сглаженную одномерную функцию. Это принципиально ограничивает возможности применения метода для расшифровки структуры ближнего порядка в жидкости: двум существенно различающимся конфигурациям могут соответствовать практически мало отличающиеся ФРР.

Представление о квазикристалличности жидкостей не вытекает из данных эксперимента, а связано скорее с априорной недооценкой своеобразия плотной нерегулярной структуры. Наличие дальнего порядка предполагает вполне определенный тип ближней упорядоченности. В отсутствие требования регулярности (и при наличии некоторого свободного объема) системе открывается доступ в новую большую область конфигурационного пространства; система проводит в этой области почти все время.

Квазикристалличность, по-видимому, такое же неприемлемое понятие, как и бесструктурность плотных жидкостей. Бернал был первым,

кто в конце 50-х годов начал борьбу с этими представлениями. Он пришел к выводу, что «ближний порядок в жидкости существенно отличается от того, каким его можно было бы представлять по аналогии с кристаллическим состоянием» [7]. Используя «натурные» (механические) модели, Бернал показал наличие (и даже преобладание) в плотноупакованной случайной структуре таких элементов локальной упорядоченности, которые заведомо исключают возможность появления регулярной структуры. Ниже мы более подробно остановимся на работах Бернала.

Следующее крупное достижение в изучении структуры и свойств простых жидкостей связано с использованием модели твердых сфер как объекта исследования методами статистической физики и машинного эксперимента на ЭВМ. В этой модели пренебрегают силами притяжения между частицами, а отталкивание описывают парным потенциалом межчастичного взаимодействия $\Phi(r)$, который имеет вид прямоугольной стенки:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{при } r < \sigma \\ 0 & \text{при } r \geq \sigma \end{cases} \quad (1)$$

Здесь σ — диаметр сферы, $v_0 = 1/6\pi\sigma^3$ — ее объем, $\rho/\rho_0 = Nv_0/V$ — доля объема системы, занятая сферами (плотность упаковки), V — полный объем системы. Учет теплового движения в модели твердых сфер приводит к линейной зависимости давления от температуры; ФРР зависит только от плотности. Средняя потенциальная энергия системы из N твердых сфер равна нулю, а внутренняя энергия U не зависит от объема и может быть записана как для идеального газа в следующем виде

$$U = 3/2 Nk_B T$$

Не следует думать, что теоретическое описание уравнения состояния и структуры такой модели является простым. Сложность задачи обусловлена тем, что для плотных состояний суммарный объем сфер составляет существенную часть общего объема системы. Но простота модели оказывается достаточной, чтобы эффективно использовать приближение Перкуса — Йевики и гиперцепное приближение в теории коррелятивных функций [8] и довести расчеты до численных значений. На рис. 1 показана ФРР для «плотного» аргона, полученная экспериментально [9] и рассчитанная методом Монте-Карло для модели твердых сфер [10].

Оказалось, что ФРР в модели твердых сфер качественно воспроизводит ФРР реальной простой жидкости. В работе [10] исследована зависимость структурных характеристик модели от крутизны потенциала типа Леннарда-Джонса в области малых расстояний. Расщепление второго пика ФРР, которое наблюдается для системы твердых сфер (см. рис. 1), происходит при значениях показателя степени отталкивательной части потенциала $n \geq 75$, в то время как среднее число ближайших геометрических соседей в модели твердых сфер менее, чем на 0,1% отличается от соответствующей характеристики систем с $n \geq 25$. Это может свидетельствовать об определяющей роли «геометрического» фактора в формировании нерегулярной плотной структуры.

Прежде чем перейти к дальнейшему рассмотрению, выясним насколько четко и полно можно сформулировать само понятие «структу-

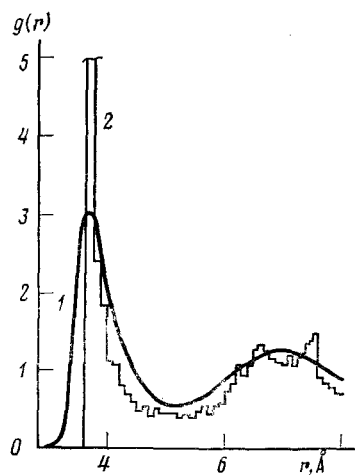


Рис. 1. Функция радиального распределения жидкого аргона: 1 — эксперимент по упругому рассеянию нейтронов при 85 К [9], 2 — гистограмма — результат расчета методом Монте-Карло для модели твердых сфер [10]

ра жидкостей». Данное понятие гораздо шире и глубже какого-либо статического геометрического образа. Структура молекулярной системы выступает во взаимосвязи и единстве с тепловым движением. «Мгновенная фотография» монокристалла при высокой температуре, фиксирующая положение его частиц, очень мало похожа на структуру идеальной решетки. Приближение к такой структуре достигается увеличением времени экспозиции и усреднением при этом конфигурационной картины. Случай жидкости еще сложнее вследствие постоянного дрейфа частиц с их ближайшим окружением и индивидуального движения. Прямое фотографирование даст картину, которая будет все более размазываться с увеличением экспозиции. Возникает вопрос, как в таком случае выявить характерный геометрический образ жидкости. Его можно построить, анализируя динамический набор конфигураций, образуемых частицами системы при тепловом движении. Следовательно, при рассмотрении структуры жидкости нельзя ограничиться только геометрическим аспектом. Требуется учитывать динамические свойства жидкости. На временных интервалах разного масштаба по-разному проявляется ее структура.

III. СТРУКТУРА И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ

1. Структурно-чувствительные свойства

В физико-химическом анализе часто используют понятие «структурно-чувствительные свойства», но не всегда отдают отчет, какой структурный аспект проявляется в изменении данного свойства. Например, электропроводность кристаллической меди при комнатной температуре «чувствует» в основном постоянные дефекты структуры и отличие мгновенной конфигурации ионов от их правильного среднего расположения. С понижением температуры позиционная «размазанность» уменьшается и электропроводность σ_e возрастает. При 5 К она в $\sim 1,5 \cdot 10^4$ раз выше, чем при 300 К и в $\sim 8,4 \cdot 10^4$ раз выше, чем вблизи точки плавления ($T_{пл} = 1356$ К). По сравнению с этим различием изменение σ_e при плавлении незначительно ($\sigma_e^m / \sigma_e^{kp} \approx 2,04$) и свидетельствует об известной близости мгновенных конфигураций жидкости и кристалла при высокой температуре. Будучи макроскопической характеристикой, электропроводность является некоторой средней величиной микроскопических переменных кристаллической системы, но в структурном отношении это усреднение отражает степень нерегулярности в «серии» последовательных конфигураций. Для макроскопического равновесного образца усреднение любой локальной характеристики по времени эквивалентно усреднению по объему, поскольку в объеме системы содержится огромное число независимых подсистем (микрообъемов с линейным размером больше длины волны де Бройля).

Примером физико-химического свойства, обусловленного средней позиционной и ориентационной упорядоченностью частиц, является анизотропия. Она характерна для низкосимметричных кристаллов и отсутствует в обычных жидкостях.

Теплоемкость также относят к структурно-чувствительным свойствам. В конденсированных плотных системах теплоемкость определяется спектром частот упругих колебаний атомов; основной вклад вносят высокочастотные моды. Влияние структуры на свойства обусловлено изменением спектра колебаний при структурных перестройках, а также изменением вклада индивидуальных движений в энергетические характеристики¹ системы. Между ними нет простой связи.

Динамическая структура жидкости [11] (в импульсном пространстве) связана с конфигурационной структурой. Существуют экспериментальные методы изучения динамической структуры, например, по рассеянию нейтронов веществом. Определяя отдельно упругое (без измене-

¹ При плавлении многоатомных (молекулярных) кристаллов теплоемкость может возрастать также вследствие снятия вырождения с вращательных и либрационных степеней свободы.

ния длины волны и энергии) и неупругое когерентное рассеяние, с одной стороны, и неупругое некогерентное — с другой, можно разделить вклад в рассеяние коллективных и индивидуальных движений частиц.

2. Флюктуационный аспект структуры

Функция радиального распределения — наиболее употребительная первичная характеристика структуры жидкостей. Ее обычно находят из опытов по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами. Рассеивающая способность жидкости как функция угла рассеяния θ пропорциональна статическому структурному фактору $S(k)$, несущему необходимую информацию об усредненных конфигурациях частиц в объеме:

$$I/I_0 N f^2 = S(k)$$

Здесь I_0 , I — интенсивности возбуждающего и рассеянного излучения соответственно; N — число атомов в рассеивающем объеме V ; f — атомный коэффициент рассеяния, зависящий от электронной плотности; $k = \frac{4\pi}{\Lambda} \sin(\theta/2)$ — модуль волнового вектора рассеяния; Λ — длина волны рентгеновского излучения.

Выражение для ФРП получается из $S(k)$ с помощью преобразования Фурье:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 \rho} \int [S(k) - 1] \exp(-ikr) dk$$

Здесь $\rho = N/V$ — средняя числовая плотность.

Как отмечалось ранее, ФРП дает весьма огрубленную (сокращенную) информацию о структуре жидкости. Для рассеяния существенна неоднородность распределения центров рассеяния (молекул) по элементарным объемам ΔV_i , линейные размеры которых порядка длины волны излучения; N_i — число молекул в объеме ΔV_i . Суммарный эффект рассеяния с учетом интерференции зависит от средней величины неоднородностей $\langle (N_i - \bar{N}_i)^2 \rangle^{1/2}$ в таких объемах². Меняя длину волны излучения или угол рассеяния (т. е. k), можно «прощупывать» неоднородности различного масштаба. По существу, здесь проявляются флюктуации плотности и их корреляции при тепловом движении. Поэтому структурный фактор, а следовательно, и ФРП несут в основном такую информацию о структуре жидкости, которая содержится в описании ее на языке флюктуаций. В длинноволновом пределе существует следующая связь между средней величиной флюктуаций $\langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle / \bar{\rho}$ и структурным фактором или ФРП [12]:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] dV = V \langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle / \bar{\rho} \quad (2)$$

С другой стороны, статистическая термодинамика позволяет выразить флюктуации плотности (естественно, длинноволновые по сравнению с межмолекулярным расстоянием) через изотермическую сжимаемость вещества $\beta_T = V^{-1} (\partial V / \partial p)_T$:

$$\langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle / \bar{\rho}^2 = k_B T \beta_T / V \quad (3)$$

Величина β_T может рассматриваться как функция отклика на малое статическое возмущение системы давлением. Из выражения (3) ясно, что функция отклика становится большой там, где велики флюктуации, например, вблизи КТ равновесия жидкость — пар. Формулы (2), (3) допускают обобщение на случай коротковолновых возмущений³ с волно-

² Угловые скобки или черта над буквой обозначают усреднение по ансамблю.

³ Буква k в данном обзоре используется для обозначения как волнового вектора рассеяния, так и Фурье-компоненты в представлении пространственного распределения плотности набором гармонических функций $\rho(k)$ с различной длиной волны λ , $k = 2\pi/\lambda$. Условие первого интерференционного максимума при наблюдении рассеяния связывает величины λ и Λ следующим образом: $\lambda = (\Lambda/2) \sin(\theta/2)$.

вым числом k [12]:

$$S(k) = \rho k_B T \beta_T(k) \quad (4)$$

Здесь $\beta_T(k)$ — зависящая от k изотермическая функция отклика, характеризующая изотермическую сжимаемость для коротковолновых возмущений.

Типичными простыми жидкостями считаются жидкие аргон или натрий. Вблизи температуры плавления структурный фактор жидкого аргона не очень сильно отличается от $S(k)$ жидкого натрия (см. рис. 2). Структурная близость жидких инертных газов и щелочных металлов оказалась неожиданным фактом, поскольку силы взаимодействия в них существенно различны. Наличие у металлов подсистемы почти свободных электронов во многих отношениях меняет ситуацию, например, обуславливает появление дальнедействующей осциллирующей составляющей

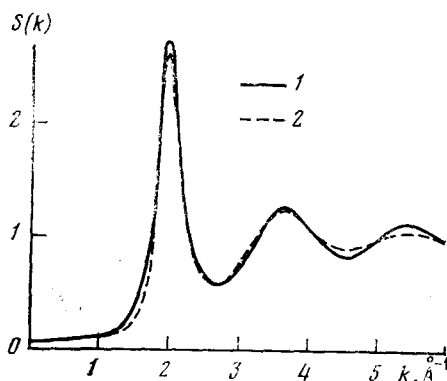


Рис. 2. Структурный фактор жидкого аргона при ≈ 85 К [9] (1) и натрия при ≈ 383 К [15] (2) вблизи температур плавления

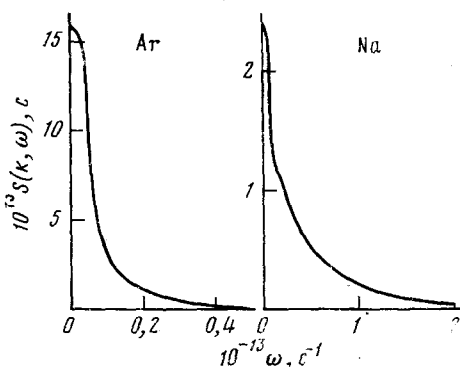


Рис. 3. Динамический структурный фактор жидкого аргона (85,2 К) [16] и натрия (506 К) [17] с волновым числом $k_1 = 2 \text{ Å}^{-1}$, отвечающим положению первого максимума $S(k)$

щей в эффективном потенциале парного взаимодействия $\Phi(r)$ [12, 13]. Если отвлечься от деталей, то оказывается, что структура ближнего порядка у плотной жидкости мало чувствительна к виду функции $\Phi(r)$. Близость ее к структуре системы твердых сфер свидетельствует о существенной роли «геометрического» фактора (близодействующих сил отталкивания) в формировании ближнего порядка простых жидкостей. На это же указывает однопараметрическое термодинамическое подобие кривых плавления инертных газов и типичных металлов [14].

В данном обзоре нет возможности провести подробное рассмотрение флуктуаций и корреляционных функций. Однако представляется необходимым выделить «флуктуационный аспект» структурного описания жидкостей. В сжатом виде он отражен формулами (2) — (4), из которых следует, что спектр флуктуаций плотности содержит важную информацию о надмолекулярной структуре. Динамика флуктуаций, характерное время их рассасывания, самодиффузия, коллективные моды — все это также связано со структурой жидкости в широком смысле. Положение двух близких молекул статистически коррелированы не только в пространстве, но и во времени. Вводится функция Ван-Хова $G(r, t)$ как средняя числовая плотность частиц⁴ вблизи точки r в момент t при условии, что начало координат совмещено с одной из частиц при $t=0$. С помощью этой функции можно описать пространственно-временные корреляции. Чтобы перейти от $G(r, t)$ к ФРП, необходимо зафиксировать время и положить $g(r) = G_a(r, 0)$, причем $G_a(r, t) = G(r, t) - G_s(r, t)$, где $G_s(r, t)$ — автокорреляционная часть функции Ван-Хова.

⁴ Термины «молекула», «частица» употребляются как синонимы. Простые жидкости — прежде всего одноатомные. В этом смысле можно было бы отдать предпочтение слову атом, но оно не вполне подходит в случае металлических жидкостей.

Подобно тому, как пространственную флуктуацию плотности представляют суперпозицией гармонических колебаний различной длины волны, временной «портрет» корреляции можно выразить определенным частотным спектром (ω), используя Фурье-преобразование функции $G(r, t)$ относительно переменной t . Таким способом вводится динамический структурный фактор $S(k, \omega)$:

$$S(k, \omega) = \rho \int \int \exp[-i(kr - \omega t)] G(r, t) dr dt$$

Если рассеяние когерентно, то для заданного k путем интегрирования $S(k, \omega)$ по всем частотам получим выражение для статического структурного фактора:

$$S(k) = \int_{-\infty}^{\infty} S(k, \omega) d\omega$$

Функцию рассеяния $S(k, \omega)$ удастся рассчитать с использованием модельных представлений. Но особенно важно то, что $S(k, \omega)$ можно найти из опытов по рассеянию нейтронов.

Полученные из эксперимента динамические структурные факторы жидкого аргона вблизи температуры плавления $T_{пл} = 83,8$ К и натрия при 506 К ($T_{пл} = 370,9$ К) приводятся на рис. 3. Несмотря на различную природу межчастичного взаимодействия в натрии и аргоне, динамические характеристики их структур однотипны. Однако спектр плотностных флуктуаций натрия имеет значительно больше высокочастотных, а спектр аргона — низкочастотных мод. Заметим, что при понижении температуры происходит сужение области значений $S(k, \omega)$ по переменной ω . Поэтому вблизи $T_{пл}$ динамические структурные факторы жидких натрия и аргона еще более сближаются.

3. Характер теплового движения в жидкости. Масштабные величины

Выше было обращено внимание на сложность понятия структуры простой жидкости. Чтобы создать правильный геометрический образ структуры (такая задача обычно и ставится), необходимо найти способ выделения характерных признаков структуры из множества «мимолетных» конфигураций, возникающих в процессе теплового движения. Это движение имеет коллективную и индивидуальную составляющие. Представление о характере теплового движения отдельных молекул в плотной жидкости менялось с течением времени. Подход Ван-дер-Ваальса приводил к следующей картине. Частица испытывает жесткие упругие столкновения с частицами своего окружения. Между столкновениями она движется свободно, т. е. среднее поле не меняет заметно ее вектора скорости; коллективная составляющая отсутствует. Некоторые авторы считают существенными также «мягкие» столкновения, которые обусловлены силами притяжения между частицами и должны приводить к извилистости пути молекулы между двумя последовательными жесткими столкновениями.

Френкелевская модель плотной жидкости [6] предполагает другой основной механизм индивидуального теплового движения: молекула колеблется около временного положения равновесия, затем скачком перемещается в другое положение, на дно потенциальной ямы, образованной частицами нового окружения. Величина скачков близка к среднему расстоянию между ближайшими соседями d . Период колебаний τ_0 и среднее время оседлости $\tau_{ос}$ являются характерными временными масштабами в этой модели жидкости. Их использование вместе с параметром d позволяет оценивать кинетические коэффициенты.

Ответить на вопросы о том, какова же действительная картина теплового движения отдельных частиц жидкости типа аргона вблизи тройной точки и какой метод исследования позволяет установить ее, помогло использование молекулярно-динамического моделирования на ЭВМ [18—20].

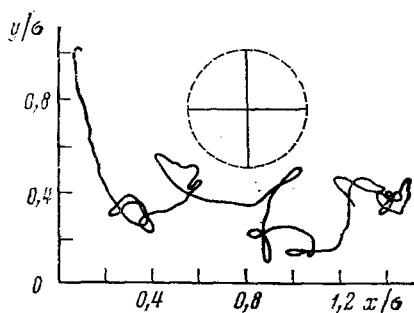


Рис. 4

Рис. 4. Проекция траектории движения частицы на плоскость в рамках молекулярно-динамической модели жидкого аргона [21], 84 К; временной интервал 10^{-11} с; σ — эффективный диаметр частицы (параметр потенциала Леннарда-Джонса)

Рис. 5. Автокорреляционная функция скорости (а) и ее временной Фурье-образ (спектральная плотность) (б) для МД-модели жидкого аргона (84 К) [21]

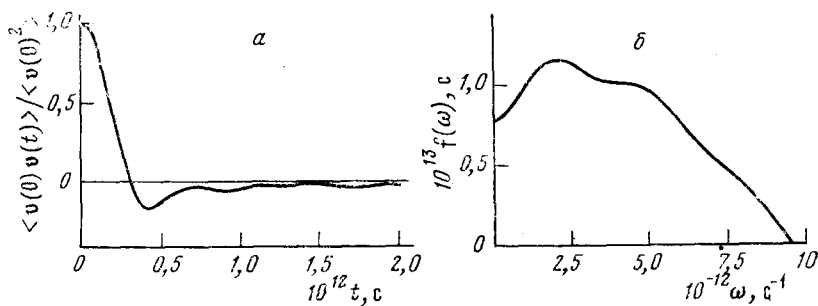


Рис. 5

Моделирование простых жидкостей типа аргона обычно проводят в предположении парного центрального взаимодействия между частицами. На ЭВМ численно рассчитывают траектории частиц с временным шагом Δt . Ниже приводятся результаты, полученные вблизи тройной точки на модели аргона, содержащей в основной ячейке 108 взаимодействующих (потенциал Леннарда-Джонса) частиц [21]. Шаг интегрирования уравнений движения Δt составлял 10^{-12} с.

Движение каждой частицы напоминает броуновский дрейф в поле меняющегося окружения (рис. 4). В этом движении присутствует высокочастотная составляющая (рис. 5), но его трудно разделить на цуг приблизительно монохроматических колебаний около временного положения равновесие и на перескок в новое фиксированное положение. Временной интервал на рис. 4 содержит 10^3 шагов интегрирования уравнений движения, следовательно, картина индивидуального движения получена с высоким разрешением. Два отрезка в круге, пересекающихся под прямым углом (рис. 4), показывают величину смещения атома аргона за время $7 \cdot 10^{-13}$ с при движении со средней тепловой скоростью. Для кристалла около тройной точки движение частицы сосредоточено в области, ограниченной штриховой окружностью на рис. 4. Максимум спектральной плотности $f(\omega)$ автокорреляционной функции скорости частицы наблюдается при $\omega' \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, что соответствует наиболее вероятной частоте индивидуальных колебаний атомов в жидкости. Если воспользоваться газодинамическим приближением, то для среднего числа столкновений частицы получим близкое к ω' значение. Но рассмотрение выбранной частицы вместе с ее окружением и динамического структурного фактора [20, 22] показывает, что молекулярное движение в плотной жидкости имеет в существенной мере коллективный характер.

В табл. 1 приведены характерные значения величин, имеющих отношение к статической и динамической структурам, для двух простых жидкостей — аргона и натрия — вблизи тройной точки. При составлении табл. 1 использованы данные работ [9, 11, 15—17, 21, 22]. Среднее расстояние между частицами d получено как $v^{1/3} = (V/N)^{1/3}$. Положения первого и второго максимумов ФРП дают радиусы первой и второй ко-

Таблица 1

Пространственно-временные характеристики структуры жидкого аргона ($T_{пл} = 83,8 \text{ K}$) и натрия ($T_{пл} = 370,9 \text{ K}$) вблизи температуры плавления

Характеристика	Ar	Na	Характеристика	Ar	Na
$T, \text{ K}$	85	373	$k_1, \text{ \AA}^{-1}$	2,0	2,0
$d, \text{ \AA}$	4,05	3,76	$u, \text{ м/с}$	133	367
$r_1, \text{ \AA}$	3,67	3,82	$10^5 D, \text{ см}^2/\text{с}$	1,9	5,8
$r_2, \text{ \AA}$	6,94	6,9	$10^{-13} \omega', \text{ с}^{-1}$	0,2	2,0
\bar{z}_1	12,2	13,9	$10^{-13} \omega_c, \text{ с}^{-1}$	0,06	0,13 ($T = 506 \text{ K}$)
Δz_1	0,50	0,54	$10^{-13} \omega_D, \text{ с}^{-1}$	$1,0 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,3$
\bar{z}_2	42,6	45,8	$10^{-13} \tau_R^{-1}, \text{ с}^{-1}$	0,3	0,8
Δz_2	0,40	0,39			

ординационной сфер r_1 и r_2 . Средние координационные числа определя-

ются интегралами: $\bar{z}_1 = \int_0^{r_{m1}} dz$, $\bar{z}_2 = \int_{r_{m1}}^{r_{m2}} dz$, где r_{mj} — положение j -го

минимума ФРР. Локальное координационное число $\delta z = dz$ представляет среднее число соседей в сферическом слое толщины δr на расстоянии r от центральной частицы:

$$\delta z = \frac{4\pi}{v} g(r) r^2 \delta r, \quad \delta r = (r_{i+1} - r_{i-1})/2;$$

индексом $i = 1, 2, \dots$ пронумерованы точки разбиения интервала, на котором получена ФРР из эксперимента. Размытость координационных слоев характеризуется вторыми моментами $\delta z_1, \delta z_2$, т. е.

$$\bar{\Delta z} = \langle (\delta z - \bar{\delta z})^2 \rangle^{1/2} / \bar{\delta z}$$

Положение первого максимума $S(k)$ обозначено через k_1 . Средняя скорость теплового движения $u = (k_B T/m)^{1/2}$, D — коэффициент самодиффузии. Характерная частота индивидуальных колебаний атомов (положение главного максимума частотного спектра автокорреляционной функции скорости) обозначена как ω' . В жидких щелочных металлах наблюдаются распространяющиеся коллективные колебания (моды) с достаточно малыми длинами волн λ (вплоть до $\lambda \sim 1,5 \lambda_1$, где $\lambda_1 = 2\pi/k_1$ — характерная длина волны порядка межатомных расстояний). В жидком аргоне могут распространяться только моды с $\lambda \gg (5 \div 7) \lambda_1$, но как и в жидком натрии, в аргоне существует мода релаксационного типа. Характерная частота этого возбуждения ω_c определена через полуширину $S(k_1, \omega)$; ω_D — дебаевская частота (зависит от температуры твердого тела, при которой ее определяют), $\tau_R = \eta/G$ — максвелловское время релаксации (η — сдвиговая вязкость жидкости, значение модуля сдвига G берется для твердого вещества).

Из табл. 1 видно, что наиболее сильно отличаются основные частоты индивидуальных колебаний атомов. Это обусловлено главным образом различием силы межчастичных взаимодействий в жидких аргоне и натрии. Ионы Na находятся в более сильном поле окружения, чем атомы Ar. Поэтому и колебания ионов Na в этом поле происходят с большей частотой, чем атомов Ar. Характеристики статической структуры жидких аргона и натрия отличаются не так сильно.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОСТЫХ МОДЕЛЕЙ

1. Модельные представления Бернала

В конце 50-х годов Бернал выступил с утверждением, что структуры ближнего порядка в жидкости и кристалле существенно отличаются [23]. Бернал отмечал неадекватность квазикристаллической концепции в теории простых жидкостей. В публикации [24] он указывает на связанный с симметрией источник такого отличия: «Неотъемлемым геометри-

ческим свойством любой решетки или любой структуры, построенной на решетке, сколь бы малых размеров она ни была, должно быть наличие определенного вида осевой симметрии: второго, третьего, четвертого или шестого порядков. Симметрии же пятого порядка в кристаллической решетке быть не может». Однако в нерегулярной структуре жидкости могут быть реализованы и другие типы симметрии. Например, для плотных случайных упаковок характерны элементы с симметрией пятого порядка.

Поскольку Бернала интересовали вопросы геометрической структуры жидкостей, он обратился к механическим моделям, считая случайные плотные упаковки наиболее близкими к типичным молекулярным конфигурациям простой жидкости. Использовались модели разных типов: 1) из шариков и спиц, 2) из восковых и пластилиновых шаров, 3) из стальных (недеформируемых) шариков. В модели первого типа к случайному распределению приближались последовательным добавлением спиц, длина которых выбиралась в соответствии с ФРП для аргона, или путем задания координат центров сфер с помощью ЭВМ по определенной программе, обеспечивающей случайное распределение. Модель второго типа подвергалась сжатию, шары превращались в многогранники (аналог ячеек Вигнера — Зейца), форма которых непосредственно отражала взаимное расположение соседей. Для того чтобы сделать соответствующее построение, не прибегая к деформации шаров и вообще заменяя их точками, поступают следующим образом. Через середины отрезков, соединяющих выбранную точку (центр сферы) с окружающими ее точками, строят плоскости, нормальные к отрезкам. Пересечение плоскостей дает некоторый набор многогранников вокруг заданной точки. Выпуклый внутренний многогранник, который не пересекается другими плоскостями, называется многогранником Вороного (МВ). Он отображает размещение в пространстве точек, ближайших к выбранной точке. Для простой кубической решетки МВ — куб, для ОЦК-решетки — кубооктаэдр, для ГЦК — ромбоидальный додекаэдр. Это соответствие ячейки и МВ показано на рис. 6; на ней добавлен еще один пример — многогранник Вороного для элемента нерегулярного расположения атомов, которое может быть представлено икосаэдром или двадцатью деформированными тетраэдрами.

Бернал проанализировал получающийся в деформируемой модели набор многогранников. Оказалось, что среднее число граней многогранника Вороного $\bar{n}=13,3$ (в модели из шариков и спиц $\bar{n}=13,6$), а из всех типов граней $3 \leq m \leq 7$ (m — число сторон грани) чаще всего встречается четырехугольник; усреднение по всем многогранникам дает $\bar{m}=4,3$. Наличие пятичастичных конфигураций в модели жидкости (доля пятиугольных граней составляет 27%, в то время как четырехугольных — 48%) заведомо исключает возможность регулярной структуры. Этот признак, по Берналу, отражает фундаментальное структурное свойство жидкости.

Математическое исследование трехмерных нерегулярных сот [25] приводит к более высокому значению $\bar{m}=5,115$ и близкому значению $\bar{n}=13,56$.

При получении многогранников в плотной упаковке путем сжатия модели плохо проявляются или вообще скрадываются достаточно мелкие грани и ребра многогранников. Поэтому анализ Бернала не вполне строго соответствует действительной конфигурации. Но, как показано ниже, самые мелкие грани, по-видимому, и не следует принимать во внимание, поскольку они отражают тот элемент случайности, который должен исчезать при подходящем усреднении. В молекулярной системе он возникает как фон, вызванный тепловым движением.

Моделирование показало, что случайная плотноупакованная структура характеризуется некоторой функцией распределения координатных чисел. Это наглядно выявилось в опытах со стальными шарами в баллоне [7]. После встряхивания и сжатия системы в баллон наливалась краска, которая свободно стекала, оставляя более толстые следы в

виде колец или точек в тех местах на поверхности шаров, где они соприкасались или почти соприкасались друг с другом. Таким образом фиксировались соседи, для которых относительное расстояние между центрами r/σ было в интервале $1 \leq r/\sigma \leq 1,05$.

Следующий способ изучения моделей из стальных шаров ($N=3000$, $\sigma=6$ мм) основан на определении декартовых координат каждого шара с помощью специального измерительного устройства [7]. Аналогичные опыты были поставлены Скоттом в Торонто [26]. Сферы в случайной плотноупакованной структуре занимают $\sim 0,64$ полного объема. Для регулярной плотноупакованной структуры имеем $v_0 N/V = 1/6 \pi \sigma^3 N/V = 0,7405$. Это соответствует отношению плотностей регулярной и нерегулярной упаковок, равному 1,16. Полученное число близко к отношению плотностей кристаллического и жидкого аргона (1,15) вблизи тройной

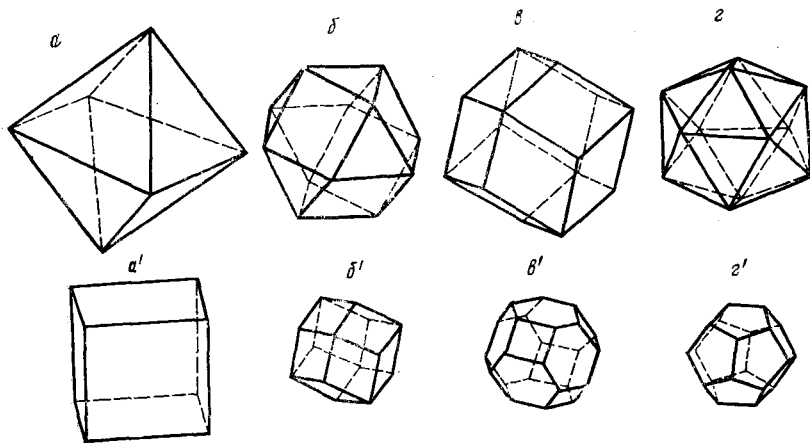


Рис. 6. Многогранники для ближних соседей (частицы расположены в центре и вершинах многогранников) в идеальных простой кубической (а), ГЦК- (б), ОЦК- (в) решетках и для икосаэдрической координации (з). Соответствующие им многогранники Вороного: куб (а'), ромбокубооктаэдр (б'), кубооктаэдр (в') и додекаэдр (з') [21]

точки. Измеренные в упаковке координаты стальных шаров вводились в ЭВМ [27] для построения и анализа многогранников Вороного. В результате получены значения $\bar{n}=14,28$ и $\bar{m}=5,16$, превышающие на 5 и 1% соответственно значения \bar{n} и \bar{m} теоретической модели Кокстера [25].

При точном построении многогранников Вороного (с учетом мелких граней и ребер) для модели простой жидкости обнаружилось преобладание пятиугольных конфигураций над другими способами расположения шаров. Для моделей стальных шаров строилась ФРР, которая оказалась в удовлетворительном согласии с ФРР для сжиженных инертных газов и щелочных металлов. Независимое определение ФРР Берналом и Скоттом дало совпадающие результаты. Отсюда можно сделать вывод о том, что модель плотной нерегулярной упаковки отражает существенные стороны геометрической структуры простых жидкостей. К такому же заключению приводит и теоретическое изучение модели твердых сфер (расчет ФРР, о чем упоминалось выше), а также моделирование на ЭВМ [28]. Другой вывод состоит в следующем. Вид ФРР жидкого аргона или натрия вблизи тройной точки не обусловлен необходимостью квазикристаллической структуры ближнего порядка. Как видно на моделях, ФРР возникает из множества конфигураций, где преобладают элементы ближнего порядка, исключенные из того небольшого набора координаций, который допускает построение регулярной плотноупакованной структуры.

Бернал применял и другие способы геометрического изучения моделей. Например, он рассматривал [7] формы пустот между шарами, которые хорошо выявляются в системе, составленной из шариков и спиц.

Пустоты (дырки), ограниченные плоскостями, проходящими (в отличие от многогранников Вороного) через отрезки, соединяющие ближайших соседей, образуют некоторый набор многогранников. Их разнообразие не особенно велико, если ограничиться случаем, когда не образуется пустот, в которые свободно входит шар. Но случайная плотноупакованная модель характеризуется гораздо большим числом типов многогранников, чем регулярная структура. В обоих случаях преобладающей фигурой для пустот является тетраэдр. Это отражает высокую плотность упаковки, поскольку тетраэдрической координации четырех атомов соответствует наибольшая локальная плотность (0,7795). Очень плотное образование получается соединением нескольких тетраэдров. Бернал назвал такие образования псевдозародышами. Приставка «псевдо» связана с тем, что из тетраэдров нельзя построить регулярную структуру, но возможны слабо искривленные цепочечные образования из тетраэдров.

Изучение углового распределения соседей в моделях обнаружило наличие групп из 4—6 атомов, расположенных почти на прямых линиях. Такие случайно ориентированные «коллинеации» являются, по Берналу, характерным признаком нерегулярной плотной упаковки.

Таким образом, использование механических моделей оказалось весьма полезным для выяснения плотной нерегулярной структуры. Отсутствие ограничений, связанных с регулярностью, допускает большое число дополнительных координаций, не свойственных кристаллу, и эти конфигурации преобладают. При таком подходе (а для него есть основания) структура ближнего порядка простых жидкостей противопоставляется кристаллической структуре.

2. Кластеры с минимальной энергией

В чисто геометрическом подходе к определению структуры жидкостей недооценивается роль межчастичного взаимодействия и теплового движения. В моделях с твердыми шарами непроницаемость шаров эквивалентна введению сил отталкивания с потенциалом (1), но силы притяжения игнорируются. Более реалистические потенциалы Леннарда-Джонса и Морзе использовались при определении оптимальной структуры кластеров из небольшого числа взаимодействующих атомов. Находилась конфигурация с минимальной потенциальной энергией U_{\min} . Для $N=2$ имеется единственная конфигурация. С ростом N быстро возрастает не только общее число конфигураций, но и число относительно устойчивых форм. Уже при $N>4$ поиск пространственного расположения частиц, отвечающего абсолютному минимуму энергии, становится затруднительным. На рис. 7 показана последовательность оптимальных фигур для кластеров, содержащих до 13 атомов [29].

Большинство устойчивых конфигураций оказывается некристаллического типа, т. е. не могут быть элементами регулярной решетки; но они могут содержаться в нерегулярной структуре жидкостного типа. В этом смысле исследование кластеров со свободной поверхностью представляет интерес и для изучения строения жидкостей.

Использование современных быстродействующих ЭВМ позволяет увеличить число оптимальных фигур до значений $N>13$. Перебор заданной последовательности конфигураций заменяется частично ограниченной или даже свободной релаксацией системы. Например, приведенный в работе [30] алгоритм предусматривает движение каждого атома в направлении действующей силы шагами, длина которых пропорциональна величине силы.

Исходную конфигурацию модели кластера, содержащего несколько десятков частиц, можно подбирать в соответствии с упаковкой тетраэдров [31], определяющей разнообразие форм кластера и его симметрию. Несмотря на то, что тетраэдр является элементом регулярной (ГЦК) структуры (наряду с октаэдром), невозможно плотно (без пустот) заполнить одними тетраэдрами значительную часть пространства. Двад-

цать тетраэдров, сложенные в компактную выпуклую фигуру (центр фигуры — общая вершина тетраэдров), образуют как минимум одиннадцать пар несомкнутых плоскостей, дающих щели различного объема. Если бы этих щелей не было, т. е. все грани тетраэдров сомкнулись, получился бы икосаэдр. Однако для этого необходимо деформировать тетраэдры: сократить все расстояния от центра фигуры до ее вершин в $\sim 1,048$ раза, оставив прежними расстояния между смежными внешними вершинами.

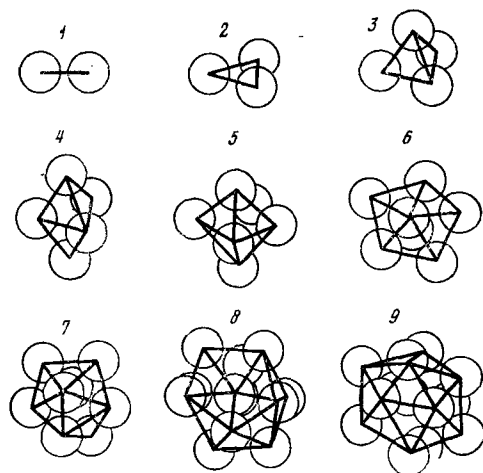


Рис. 7. Последовательность малых кластеров с оптимальной формой: 1 — димер (2), 2 — равносторонний треугольник (3), 3 — тетраэдр (4), 4 — сдвоенный тетраэдр (5), 5 — октаэдр (6), 6 — пятиугольная бипирамида (7), 7 — построенная до восьми атомов бипирамида (8), 8 — построенная до 12 атомов бипирамида (12), 9 — икосаэдр (13); в скобках указано число атомов в последовательности

Предположим, что в центре фигуры и вершинах (существующих и предполагаемых), через которые проходит ось симметрии пятого порядка, находятся атомы. Если такому 13-атомному кластеру предоставить возможность изменять конфигурацию ($U \rightarrow U_{\min}$), то результатом релаксации будет расположение атомов, отвечающее икосаэдру. Сложенные определенным образом 17 тетраэдров [31] после структурной релаксации образуют кластер из 14 атомов, обладающий симметрией тетраэдра (четыре поворотные оси третьего порядка). Такой же симметрией обладают 26- и 38-атомный кластеры. Кластер, построенный с помощью упаковки тетраэдров, может также иметь полную (33 атома) или частичную (45 атомов) симметрию додекаэдра, т. е. 12 осей симметрии пятого порядка. Однако высокая симметрия не гарантирует повышенной устойчивости кластера. В кластере с числом атомов $N < 50$ более выгодно размещение частиц, полученное из упаковки тетраэдров, чем ГЦК- и ГПУ-упаковки. Устойчивость кластеров больших размеров сильно зависит от вида потенциала взаимодействия, ответственного за структурную релаксацию. Оценка равновесной формы кластера затруднена тем, что для короткодействующих потенциалов (типа Леннарда-Джонса) основной вклад в энергию вносят два первых слоя соседей, а различие вкладов между третьим и вышележащими слоями невелико.

Икосаэдр является структурным образованием с минимальной энергией среди кластеров той же величины (N). Кроме 13 атомов, кластер с икосаэдрической упаковкой может иметь 55, 147, 309, 561, ... частиц. По-видимому, при оптимизации структуры на компьютере сохраняется икосаэдрическая симметрия и последующих ($N > 561$) кластеров для дальнего действия потенциала (типа Морзе). В случае потенциала Леннарда-Джонса эта симметрия может исчезнуть. Симметрия икосаэдра не позволяет ему быть единичной ячейкой в периодической решетке. Икосаэдр используют как основную структурную единицу в моделях плотных нерегулярных протяженных фаз, например, аморфных металлов [32].

При построении больших кластеров иногда прибегают к методу комбинирования [33]. Примером построенного таким образом кластера может служить 485-атомный додекаэдр, полученный после структурной релаксации 55-атомного икосаэдра, окруженного двадцатью 26-атомными

кластерами с тетраэдральной упаковкой. Последующее «оцепление» кластера доводит его «размер» до 4000 атомов.

Увеличение размера кластера сопровождается определенной структурной перестройкой, в результате которой стираются различия его физических свойств с протяженной фазой, обусловленные высоким значением отношения поверхностной энергии в кластере к объемной. Эти различия касаются прежде всего характера плотной упаковки малых групп (кластеров) и изменения их теплофизических свойств. Частицы благородных металлов (размером от 30 до 150 Å, т. е. $N \sim 10^4 \div 10^6$) исследовались с помощью электронного микроскопа и дифракции электронов [34]. Найдено, что кластеры при зарождении имели икосаэдрическую упаковку, но в дальнейшем их структура изменялась так, что по электронограмме можно было установить сходство с ГЦК-структурой. Наблюдались металлические частицы с формой, близкой как к икосаэдру, так и додекаэдру, что может быть результатом многократного двойникования. Температура плавления и температура Дебая у малых частиц ниже, чем у массивного материала [35]. Колебания поверхностных атомов в кластере происходят с большей амплитудой и меньшей частотой, чем вибрация атомов в объеме. Это обуславливает изменение колебательного спектра и увеличение (по отношению к массивному образцу) теплоемкости кластера.

Методом молекулярно-динамического моделирования структуры кластеров Ag, Kг, Хе [36], образованных 4, 7 и 16 слоями соседей вокруг центрального атома (ГЦК-решетка), удалось установить, что в наименьшем из этих кластеров (55-атомный) уже при $T \approx 0,16 T_{пл}^*$ ($T_{пл}^*$ — температура плавления кластера) происходит структурный фазовый переход, приводящий к структуре икосаэдра. Однако более крупные кластеры (135- и 429-атомный) вплоть до температуры плавления сохраняли ГЦК-структуру. Предельный размер кластера со структурой, имеющей устойчивую пятиугольную симметрию, до сих пор не известен даже для простейших потенциалов, так как для этого необходимо определить свободную энергию очень большого числа изомеров.

3. Фазовый переход типа плавления в модели твердых сфер

В теории жидкого состояния утвердилось мнение, что модель твердых сфер отражает наиболее существенные признаки плотной нерегулярной структуры [37]. Главное достоинство этой модели — простота: сферическая симметрия молекул, жесткие соударения и свободное движение между столкновениями. В системе твердых сфер давление p и температура T пропорциональны сумме квадратов скоростей шаров, усредненной по времени или по ансамблю, т. е. для заданной плотности упаковки отношение p/T сохраняется постоянным при любых конечных значениях скоростей. Другими словами, для модели твердых сфер все изотермы в координатах $p/T—V$ эквивалентны.

Модель твердых сфер широко применяется при решении интегральных уравнений статистических теорий. Однако при этом она либо совсем не описывает фазового перехода, либо предсказывает переход разупорядочения при плотностях, не соответствующих реальным. Фазовый переход типа плавления для модели твердых сфер обнаружен в машинном эксперименте [38]. Расчеты на ЭВМ показали [39, 40], что такой переход существует и для двумерной модели, т. е. для модели твердых дисков. В работе [41] методом Монте-Карло выполнены расчеты для ячеечной модели кристалла. Идентичные ячейки плотно заполняли пространство, занимаемое частицами. Центры ячеек совпадали с узлами идеальной кристаллической решетки. В трехмерной модели ячейка представляла собой ромбоидальный додекаэдр, а в плоском случае — равносторонний шестиугольник. Использовалось условие постоянной занятости ячеек, т. е. предполагалось, что при движении каждой частицы ее центр не выходил за пределы отведенной ей ячейки. Излом изотермы, указывающий на фазовый переход, наблюдается только при подходе к

области перехода со стороны твердого тела (см. рис. 8). При сжатии жидкости, состоящей из твердых сфер, фазового перехода не обнаружено ни в машинных расчетах, ни при использовании аппроксимант Паде [41] или уравнения Вудкока [42].

Авторы работы [43] в МК-эксперименте локализовали переход, трактуемый как плавление в системе твердых сфер, приравнивая химические потенциалы жидкой и кристаллической фаз (линия ab на рис. 8). Участки изотерм ae , be соответствуют метастабильным состоя-

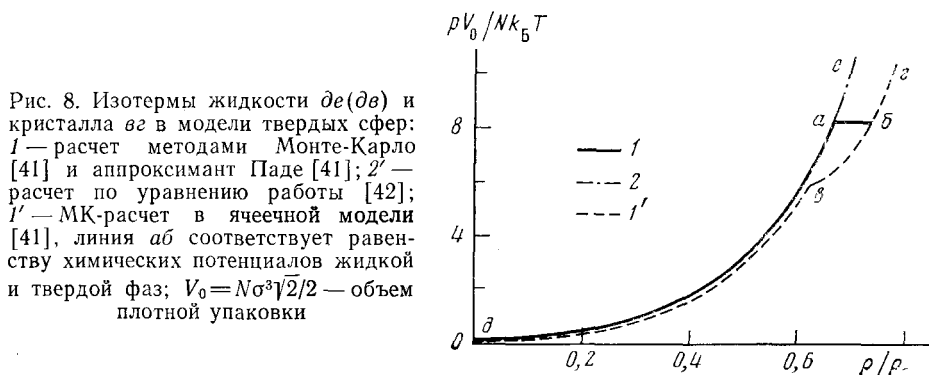


Рис. 8. Изотермы жидкости de (dv) и кристалла be в модели твердых сфер: 1 — расчет методами Монте-Карло [41] и аппроксимант Паде [41]; 2' — расчет по уравнению работы [42]; 1' — МК-расчет в ячейечной модели [41], линия ab соответствует равенству химических потенциалов жидкой и твердой фаз; $V_0 = N\sigma^3\sqrt{2}/2$ — объем плотной упаковки

ниям: пересжатой жидкости и растянутому кристаллу. В табл. 2 приведены найденные таким способом плотности жидкой и кристаллической фаз (их отношения к плотности плотной упаковки), значения давления и изменения энтропии при плавлении, а также соответствующие величины, полученные в самосогласованной ячейечной модели с исполь-

Таблица 2
Параметры плавления моделей твердых сфер и экспериментальные данные плавления кристаллического аргона при давлении 1324 МПа

Параметр	Метод Монте-Карло [43, 46]	Метод самосогласованной ячейечной модели [44]	Опыт [45]
$\rho_{кр}/\rho_0$	$0,736 \pm 0,003$	0,747	0,851
$\rho_{ж}/\rho_0$	$0,667 \pm 0,003$	0,650	0,805
$\Delta\rho/\rho_0$	0,069	0,097	0,046
$pV_0/Nk_B T$	$8,27 \pm 0,13$	8,84	9,05
$\Delta S/Nk_B$	1,16	1,77	1,05

зованием кластерного разложения [44], и экспериментальные параметры плавления аргона [45] при $p = 1324$ МПа и $T = 295,7$ К. Предполагается, что при указанных значениях p и T атомы Ar можно описать твердыми сферами с диаметром $\sigma = 3,405$ Å, т. е. при сжатии изменяются только расстояния между атомами, а размер самих атомов остается постоянным. При этом мягкое взаимодействие между атомами заменяют на жесткое, а силами притяжения пренебрегают. Видно, что экспериментальные величины $\Delta\rho$ и ΔS для Ar значительно лучше согласуются с рассчитанными методом Монте-Карло, чем методом самосогласованной ячейечной модели. Показатель степени отталкивательного потенциала [46] оказывает сильное влияние на изменение энтропии, свободной (ΔF) и внутренней (ΔU) энергий при плавлении, но слабо влияет на параметр плавления Линдемана. Так, при изменении показателя степени потенциала от 4 до ∞ (твердые сферы) значение ΔF возросло в 2,5 раза, в то время как величина $\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle^{1/2}$ уменьшилась не более, чем на 20%.

Отсутствие сил притяжения и мягкого взаимодействия позволяет рассматривать переход разупорядочения в системе твердых сфер (или дисков) с чисто геометрических позиций. Наиболее просто это можно сде-

лять для плоской модели (в одномерном случае переход I рода не наблюдается). При машинном моделировании системы твердых дисков переход типа плавления происходит при той же плотности упаковки, что и в статической модели, когда плавление связывают [47] с проскальзыванием рядов дисков относительно друг друга. Предполагается [47] такой же механизм плавления и для трехмерной модели.

V. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

1. Молекулярно-динамическое моделирование на ЭВМ

Методам машинного эксперимента — Монте-Карло и молекулярной динамики (МД) — принадлежит важное место в изучении конденсированных состояний вещества. Метод МК используют, как правило, для расчета равновесных (с усреднением по ансамблю) свойств вещества, в то время как метод МД (усреднение ведется по времени) применим также для определения кинетических характеристик (коэффициента самодиффузии, вязкости, теплопроводности и т. д.). Кроме того, при детальном изучении структуры вещества метод МД имеет неоспоримое преимущество перед методом МК в том, что получаемые во времени конфигурации частиц ближе к реальным, чем реализуемые путем случайного перемещения частиц. В этом разделе основное внимание будет уделено проблеме плотной жидкости и фазового перехода кристалл \rightleftharpoons жидкость, т. е. области состояний вещества, плохо поддающейся теоретическому описанию.

Метод МД основывается на получении траекторий движения частиц в модели путем численного интегрирования уравнений движения. Среди численных методов решения уравнений движения на ЭВМ наиболее распространен метод прогноза и коррекции [18]. Для получения достаточной точности и хорошей скорости счета обычно выполняют две итерации для ускорений, импульсов и координат частиц. Надежность получаемых результатов контролируют по значению внутренней энергии U , которое должно сохраняться постоянным (на практике допускают изменение U на $\sim 1\%$ за 10 000 временных шагов). Основная ячейка трехмерной модели, как правило, имеет кубическую форму и содержит от нескольких десятков до нескольких сотен (иногда тысяч) частиц. При изучении свойств жидкости вблизи области кристаллизации число частиц N в основной ячейке выбирают в соответствии с числом узлов заключенной в ней решетки, которая отражает средние положения частиц в кристалле. Для ГЦК-решетки принимают $N = 4n^3$, где $n = 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, т. е. $N = 32, 108, 256, 500, 864$ и т. д. В случае ОЦК-решетки $N = 2n^3$. За начальное размещение частиц в ячейке при моделировании жидкости берется либо их случайное распределение, либо расположение в узлах той или иной решетки. Направление и величина начальной скорости частицы задается набором случайных чисел. Абсолютные значения скоростей всех частиц корректируются в соответствии с выбранной температурой.

Свойства макроскопической фазы рассчитывают, налагая на ячейку периодические граничные условия для снижения поверхностных эффектов, обусловленных малым размером системы. С помощью периодических граничных условий основная ячейка окружается трансляционно-симметричными образами (по меньшей мере 26 такими же ячейками). Постоянство частиц в ячейке сохраняется благодаря периодическим граничным условиям: при выходе частицы за пределы ячейки через одну грань аналогичная частица появляется в ячейке через противоположную грань. Взаимодействие частиц в модели сжиженных инертных газов чаще описывают эффективным парным потенциалом $\Phi(r)$ типа Леннарда-Джонса. Для сохранения постоянства энергии ограничивают взаимное проникновение частиц. Обычно наименьшее расстояние r_{\min} , до которого могут сближаться частицы, выбирается из условия: $\Phi(r_{\min}) \approx$

$\approx 40k_B T_r$, где T_r — температура тройной точки. Отсюда определено значение $r_{min} \approx 0,822 \sigma$ для аргона [18].

На расстояниях, больших $\sim 2,5\sigma$, взаимодействие между частицами становится очень слабым, $\Phi(r)$ составляет менее 2% глубины потенциальной ямы, и прямой расчет энергии взаимодействия заменяют введением постоянной поправки, обусловленной статическим окружением. Поправка для жидкости вычисляется в приближении равномерного распределения частиц периферии, а для кристалла берется размещение частиц по узлам идеальной решетки. Основная неточность при моделировании обусловлена [18] несоответствием используемого в расчетах потенциала взаимодействия между частицами потенциалу, описывающему взаимодействие в реальном веществе. Для потенциала Леннарда-Джонса временной шаг $\Delta t = 10^{-14}$ с обеспечивает необходимую точность расчета траекторий движения частиц. При больших значениях Δt возможно сильное перекрытие объемов частиц, которое приведет к изменению энергии в системе.

Эволюция системы происходит согласно законам движения классической механики. Обычно за время в пределах нескольких сотен временных шагов устанавливается распределение скоростей частиц, близкое к максвелловскому, а внутренняя энергия системы остается постоянной во времени, т. е. система достигает внутреннего равновесия. С этого момента можно приступать к расчету термодинамических, структурных, а также кинетических свойств моделируемого вещества.

Плавление в трехмерной модели леннард-джонсовских частиц исследовалось достаточно подробно многими авторами (см., например, [20, 48, 49]). В работе [20] установлена близость температур плавления в МД-модели и в реальном кристаллическом аргоне ($T_{пл} \approx 84$ К, $p \approx 0,1$ МПа). Однако сложный механизм плавления остается не понятным до конца и в настоящее время. Анализ результатов МД-расчетов под каким-либо одним углом зрения не только не проясняет, но иногда, напротив, запутывает картину реального явления.

Авторы работы [48] изучали механизм разупорядочения, исходя из предположения о спонтанном образовании в кристалле протяженных дефектов-дислокаций. Хотя на этом пути были достигнуты определенные успехи (например, изменение объема при плавлении кристаллов Ag и Kг составляло $\sim 15\%$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными), все же к дислокационной интерпретации плавления следует подходить с известной осторожностью. Описание плавления при таком подходе базируется исключительно на свойствах упорядоченной фазы; при этом игнорируется своеобразие структуры жидкости. Авторы работы [49] исследовали разрушение кристалла⁵ в рамках кластерной модели жидкости. Кластеры в МД-модели определялись через корреляционную функцию расстояний, которая может быть рассчитана в приближении френкелевского механизма движения атомов [6] в твердой и жидкой фазах. Однако удобный для теоретических моделей механизм движения атомов в жидкости в виде колебаний около положений равновесия и перескоков в новые равновесные положения не был подтвержден при МД-моделировании [20]. Нам выводы работы [49] представляются сомнительными. Так, считается [49], что плавление обусловлено возникновением зародышей нерегулярной структуры, причем критический зародыш должен содержать одну-две частицы. Ясно, что понятие «структура» (в ее геометрическом понимании) для столь малых «образований» не имеет смысла.

В работах [50, 51] показано, что за разрушение решетки ГЦК-кристалла в первую очередь несут ответственность сдвиги частиц в плотноупакованной плоскости; ОЦК-кристалл с леннард-джонсовским взаимодействием частиц также оказывается неустойчивым относительно сдвигов в наиболее заселенной плоскости, которой является плоскость (110) (в отличие от плоскости (111) для ГЦК-кристалла).

⁵ В работе [49] в действительности исследуется не плавление, а спинодальный распад кристалла аргона, перегретого в 2,86 раза относительно $T_{пл}$ ($p \approx 105$ МПа).

2. Кристаллизация и устойчивость переохлажденной жидкости

В последние годы значительные усилия были направлены на исследование кристаллизации переохлажденной жидкости путем МД-моделирования. Раманом с сотр. изучены процессы стеклования и кристаллизации в леннард-джонсовских системах [52—55]. В [52] получено стеклообразное состояние аргона в системе из 500 частиц, а для системы из 108 частиц исследован более подробно переход в стекло. Функция радиального распределения $g(r)$ стеклообразного аргона (см. рис. 9) имеет четко разрешенный двойной пик с максимумами при $r/\sigma \approx \sqrt{3}$ и ≈ 2 , который свидетельствует о случайной плотной упаковке частиц в системе. Простое объяснение происхождения этих пиков с при-

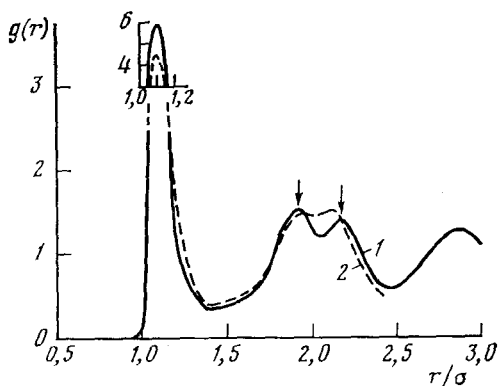


Рис. 9. Функция радиального распределения стеклообразного аргона, полученная в МД-модели: 1 — $T=12,9$ К; $\rho=1,596$ г/см³ [52], стрелками указаны положения двух максимумов раздвоенного пика при $r/\sigma=1,93$ и $2,16$; 2 — $T=48,8$ К; $\rho=1,667$ г/см³ [57]

влечением представлений о контактах твердых сфер дано в [56]. Так, пик при $r/\sigma \approx 2$ обусловлен контактами двух соседних сфер с промежуточной, которая не позволяет им сильнее сближаться. Пик при $r/\sigma \approx \sqrt{3}$ получается при таких контактах четырех твердых сфер, когда образованные ими два равносторонних треугольника имеют общую сторону, вокруг которой они имеют возможность поворачиваться на угол, определяющий размытие пика. Вблизи тройной точки для ГЦК-кристалла аргона максимумы второго и третьего пиков $g(r)$ соответствуют значениям $r/\sigma \approx 1,6$ и 2 , а для жидкости $g(r)$ имеет нераздвоенный второй пик с положением максимума при $r/\sigma \approx 2$. Раздвоение второго пика $g(r)$ при стекловании аргона (штриховая линия на рис. 9) начинается при $T \approx 50$ К ($p=8,6$ МПа).

В работе [57] показано, что несмотря на удовлетворительную аппроксимацию ФРП стеклообразного аргона в пределах двух координационных сфер функцией $g(r)$ ОЦК-кристалла с леннард-джонсовским взаимодействием частиц, микроструктура этих состояний различна. Сдвиговая вязкость стеклообразного аргона [52], определенная по соотношению Эйнштейна — Стокса (через рассчитанный коэффициент самодиффузии $D=10^{-9}$ см²/с) составляет ~ 100 Па·с. Эта величина в ~ 37 раз превосходит значение вязкости жидкого аргона вблизи тройной точки.

Авторы работ [53—55] исследовали процесс кристаллизации для систем из 108, 256 и 500 леннард-джонсовских частиц. По значению $S(k)$ в различных точках пространства, занимаемого частицами, авторы определили, что в критическом зародыше должно содержаться $\sim 40 \div 70$ частиц. Тип зарождающейся сильнодефектной кристаллической структуры зависит от характера межчастичного взаимодействия. В модели из 500 частиц переохлажденного рубидия (в потенциале учтено экранирование электронами) авторы [55] зафиксировали переход в ОЦК-кристалл. После кристаллизации потенциал для рубидия заменили на короткодействующий (использовали только отталкивательную ветвь потенциала для рубидия, леннард-джонсовский потенциал и его

отталкивательную часть), в результате чего структура релаксировала в ГЦК-решетке.

Отметим, что сама идентификация кристаллического зародыша представляет большую трудность в МД-эксперименте. Авторы [58] предположили, что при МД-моделировании на формирование регулярной структуры решающее влияние оказывают: 1) погрешность метода интегрирования уравнений движения, 2) ошибки от машинного округления, 3) периодические граничные условия. Однако в МД-моделях кристаллизация наблюдалась при различных (в том числе и короткодействующих) потенциалах межмолекулярного взаимодействия, так что ошибки при интегрировании и воздействие периодических граничных условий вряд ли играют определяющую роль, поскольку эти ошибки имеют меньший порядок малости, чем возмущения, связанные с изменением потенциала.

Не исключено, что в машинных экспериментах [53—55] наблюдалась не собственно кристаллизация, а предшествующая ей стадия гетерогенных флуктуаций в переохлажденной системе, на которой возникает и релаксирует к стационарному состоянию ансамбль дозародышевых образований.

Шнейдер с сотр. [59] предложили исследовать возможность другого механизма кристаллизации. Предполагается, что переохлажденная жидкость может быть неустойчива по отношению к возмущениям плотности, происходящим во всем объеме жидкости и имеющим длину волны порядка межатомных расстояний. Проверке гипотезы Шнейдера посвящены работы [60, 61], где исследуется устойчивость леннард-джонсовской жидкости по отношению к внешнему возмущению, не зависящему от времени. Как в плоском [60], так и в трехмерном [61] случае в присутствии периодического возмущающего потенциала наблюдалось упорядочение частиц в модели. Однако как только потенциал снимали, система возвращалась во внутренне-равновесное жидкое состояние.

Отклик системы на внешнее возмущение тесно связан с флуктуациями плотности, происходящими в самой системе (флуктуационно-диссипационная теорема). Поэтому реакцию системы на внешние возмущения можно находить через рассчитанный спектр флуктуаций плотности. Критерием термодинамической устойчивости изотропной фазы (в длинноволновом пределе) служит выполнение неравенств [62, 63]:

$$T/C_p > 0, \quad -(\partial p / \partial V)_T = (V\beta_T)^{-1} > 0$$

По Шнейдеру [59], в статическом случае система будет устойчивой по отношению к возмущениям произвольной длины волны при условии:

$$\beta_T^{-1}(\mathbf{k}) = \rho k_B T / S(\mathbf{k}) > 0 \quad (5)$$

Здесь $\beta_T(\mathbf{k})$ — изотермическая функция отклика на возмущение, не зависящее от времени.

В [22] установлено, что упругость простой жидкости по отношению к коротковолновым возмущениям уменьшается с понижением температуры, в то время как термодинамическая (длинноволновая) упругость растет (см. рис. 10). В исследованном интервале температур (с глубоким заходом в метастабильную область) условие (5) выполняется как при $k=0$, так и при $k=k_l$. Повышение механической устойчивости к длинноволновым возмущениям ($\beta_T^{-1}(0)$ возрастает) совместно с выполнением условия термической устойчивости $T/C_p > 0$ [21] указывает на отсутствие границы существенной неустойчивости (спинодали у переохлажденной жидкости). Впервые на этот факт было обращено внимание в работе [65]. Суть данного утверждения состоит в том, что если ограничиться рассмотрением малых (непрерывных) возмущений типа флуктуаций плотности и энергии, то жидкость сохраняет внутреннюю устойчивость до сколь угодно низких температур. В реальном эксперименте нарушение устойчивости может произойти благодаря спонтанному возникновению кристаллического зародыша (возмущение специального вида) или вследствие динамической неустойчивости.

Для обнаружения динамической (фононной) неустойчивости жидкости необходимо выявить температурную зависимость динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ при глубоком заходе в область метастабильных состояний. Если с изменением термодинамического состояния системы комплексная частота какого-либо коллективного колебания уменьшается до нуля (мягкая мода), то система приближается к границе устойчивости [66]. Определенная в МД-модели аргона [22] частота коллективной моды Γ_k (полуширина $S(k, \omega)$) сильнее уменьшается с температурой, чем Γ_k , рассчитанная в приближении среднего поля [67] или обобщенной аппроксимации Пэтэка — Сингви [68] (см. рис. 11). Явный вид зависимости $\Gamma_k(T)$ получен в виде полинома второй степени при обработке данных МД-расчета методом наименьших квадратов

$$\Gamma_k(T) = -2,36 + 0,045T - 0,00012T^2 \quad (6)$$

(в единицах 10^{12} с^{-1}). Зависимость $\Gamma_k(T)$ в форме (6) представлена на рис. 11 штриховой линией. При $T \approx 64 \text{ К}$ значение полинома (6) обращается в нуль. Однако, на наш взгляд, данный результат нельзя трак-

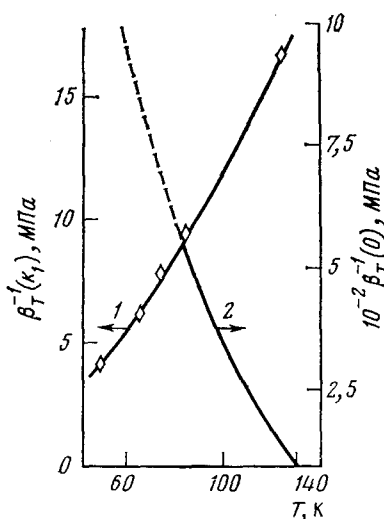


Рис. 10

Рис. 10. Упругость жидкости по отношению к длинноволновым ($\beta_T^{-1}(0) \equiv \beta_T^{-1}$) и коротковолновым ($\beta_T^{-1}(k_1)$) возмущениям: 1 — результат молекулярно-динамического расчета [22], 2 — эксперимент [64]; штриховая линия — экстраполяция экспериментальных данных

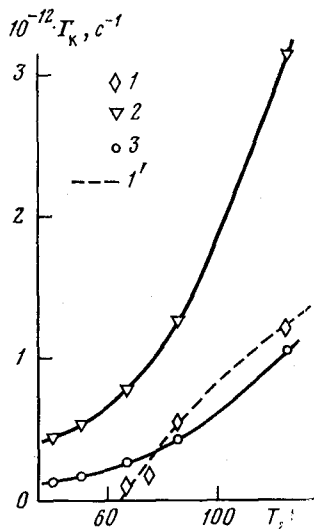


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость частоты коллективной моды Γ_k от температуры: 1 — данные машинного эксперимента [22], 1' — результат аппроксимации $\Gamma_k(T)$ полиномом (6); 2 — приближение среднего поля [67]; 3 — приближение Пэтэка — Сингви [68]

товать как достижение предела динамической устойчивости простой жидкости ($k \approx k_1$). При низких температурах ($T \leq 65 \text{ К}$ для Ag) происходит застекловывание переохлажденной жидкости, которое сопровождается сильным увеличением времени релаксации. Это приводит к не менее сильному уменьшению полуширины первого (квазиупругого) пика $S(k, \omega)$, чем переход к кристаллической упорядоченности. О неустойчивости жидкости по уменьшению Γ_k можно судить, когда есть уверенность, что уменьшение Γ_k не вызвано другой причиной.

Проведенное выше рассмотрение ограничивалось простыми жидкостями. Для веществ со сложными молекулами при описании структуры конденсированных фаз следует принимать во внимание ориентационные эффекты и внутренние степени свободы. Последние оказывают влияние на «внешнюю» динамику системы благодаря обмену энергией между различными степенями свободы [69].

3. Метод статистической геометрии (реализация на ЭВМ)

Под статистической геометрией понимают анализ геометрических элементов, характеризующих укладку атомов, выполненный на основе построения многогранников Вороного (областей Дирихле) или тетраэдров Делоне. Определение и способ построения многогранников Вороного (МВ) даны выше при описании механических моделей Бернала. Другой способ разбиения пространства, занимаемого частицами, связан с именем Делоне и основан на построении неправильных тетраэдров (НТ), точнее, треугольных пирамид. Исползованный Берналом метод изучения структуры простых жидкостей путем рассмотрения формы пустот, образуемых частицами, сводится к методу тетраэдров

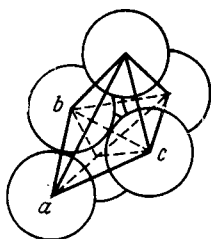


Рис. 12

Рис. 12. Тетраэдры Делоне упаковки твердых сфер: ab — ребро, ac — диагональ НТ

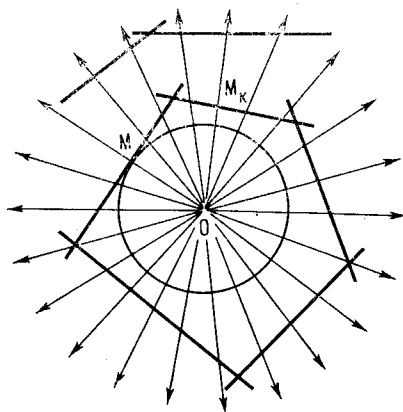


Рис. 13

Рис. 13. Схема построения МВ и его граней приближенным методом [75] (проекции трехмерных образов на плоскость): OM — радиус сферы, равный половине расстояния до ближайшего соседа; прямые линии — плоскости, проходящие нормально через середины отрезков, соединяющих центральную частицу O с ее соседями; стрелки, выходящие из точки O — лучи; M_k — точки встречи лучей с плоскостями. Аналогичный вид имеет построение, используемое при определении граней МВ

Делоне. Вершины НТ совпадают с центрами четырех близко расположенных частиц. Для случая упаковки твердых сфер НТ объединяет как сферы, имеющие непосредственный контакт друг с другом, так и сферы, разделенные небольшим зазором (см. рис. 12). Отрезок, который соединяет центры двух сфер, находящихся в контакте, называют ребром НТ [70], а отрезок, связывающий несоприкасающиеся сферы, — диагональю НТ. Каждая дополнительная частица, помещенная внутрь НТ, приводит к появлению четырех НТ меньшего размера. Для ансамбля случайной плотной упаковки твердых сфер равного размера вероятность появления нового ребра НТ равна $3/4$, а диагонали — $1/4$. Любой НТ можно представить диаграммой Делоне, которая описывает характер контакта образующих его частиц. При случайном размещении частиц можно подсчитать частоту появления того или иного типа НТ.

Такой метод рассмотрения удобен для описания укладки частиц различного размера, так как расстояние между частицами само является объектом статистического анализа. Однако для изучения закономерностей упаковок частиц одинакового размера большее распространение получил метод, основанный на построении МВ. Методы описания структуры упаковок частиц на основе МВ и НТ тесно связаны. Так, число граней МВ определяется суммой всех ребер и диагоналей, проходящих через «общую» для группы НТ вершину (при учете всех приемлемых

вариантов разбиения пространства на НТ). В структурном анализе на ЭВМ метод МВ удобнее НТ тем, что он относится к одной определенной частице и характеризует ее окружение; МВ несет информацию о числе и взаимном расположении ближайших геометрических соседей.

Существуют различные точные и приближенные методы машинного построения МВ [71—75]. Остановимся на методе, предложенном в [75]. Известна конфигурация системы частиц, полученная в МД-эксперименте на заданном шаге; МВ строили вокруг центров отдельных частиц в модели. Для отобранного вокруг рассматриваемого центра окружения частиц строили секущие плоскости. Из центра O проводили сферу радиусом OM в половину расстояния до ближайшего соседа; по сфере равномерно разбрасывалось ~ 200 точек. Затем находили точки M_k встречи исходящих из центра лучей, которые проходили через разбросанные по сфере точки, с набором секущих плоскостей (см. рис. 13). Ближайшие к центру плоскости формировали МВ. Используемое число точек обеспечивало учет всех граней и ребер МВ с площадью $s > 0,01\bar{s}$ и длиной $l > 0,1\bar{l}$ соответственно, где \bar{s} — средняя площадь грани, а \bar{l} — средняя длина ребра МВ. Точность построения МВ можно сделать сколь угодно высокой, увеличивая число опорных точек (узлов сеток).

Изучение на ЭВМ структуры простой жидкости методом статистической геометрии привело к открытию ряда интересных закономерностей. Так, Раман [19] установил, что среднее число геометрических соседей (или число граней в многогранниках) в простой жидкости возрастает по линейному закону при изменении порядка слоя соседей от 1 до 5. Вычисленный им средний вектор смещения, определенный как сумма векторов, проведенных из центра в вершины МВ, совпадает по величине со смещением центральной частицы за время $\sim 5 \cdot 10^{-13}$ с. Финней исследовал типы встречающихся МВ простой жидкости в механической модели твердых сфер [76] и при моделировании методом МК [10]. В жидкости преобладали МВ относительно простого вида, у которых, например, были только четырех-, пяти- и шестиугольные грани.

В последнее время метод статистической геометрии используется для изучения зарождения кристаллической фазы. Предварительно осуществляется идентификация состояний по топологическим признакам МВ. В работе [77] проанализированы усредненные на временном интервале $5 \cdot 10^{-13}$ с конфигурации 108 и 500 частиц. Для модели жидкости только с отталкивательным взаимодействием (показатель степени 12) число МВ, имеющих набор четырех-, пяти- и шестиугольных граней при общем количестве граней 13 или 14, достигало $\sim 5\%$ от общего количества МВ (см. рис. 14). Из рис. 14 видно также, что для переохлажденной жидкости картина почти идентична, хотя число определенных групп 13- и 14-гранных МВ, имеющих только четырех-, пяти- и шестиугольные грани, приближается к 10%. В ГЦК-кристалле доля присущих ему типов МВ составляла до 20%. Для ОЦК-кристалла более 90% всех МВ относятся к классу кубооктаэдра. Различие в числе МВ характерного типа для регулярных упаковок обусловлено тем, что кубооктаэдр (см. рис. 6, a') устойчив по отношению к тепловым колебаниям частиц, в то время как ромбоидальный додекаэдр (рис. 6, b') совершенно неустойчив к таким перемещениям [55].

В работе [77] исследована начальная стадия кристаллизации. В переохлажденной жидкости обнаружены разобщенные «зародыши», объединяющие несколько частиц; МВ этих групп относились к классу кубооктаэдра. С течением времени зародыши разрастались, образуя большую частицу неправильной формы, содержащую несколько десятков атомов с искаженной ОЦК-структурой. Когда вдоль определенной оси провели [78] равномерное сжатие системы (степень сжатия варьировалась от 0,90 до 0,71), через ~ 2000 временных шагов в ней произошла структурная релаксация к ГЦК-кристаллу. Авторы [55, 79] на основе приведенного МД-эксперимента считают, что кристаллизация жидкого аргона начинается с одновременного образования ГЦК- и ГПУ-структур, в то время как для рубидия образовывалась ОЦК-решетка.

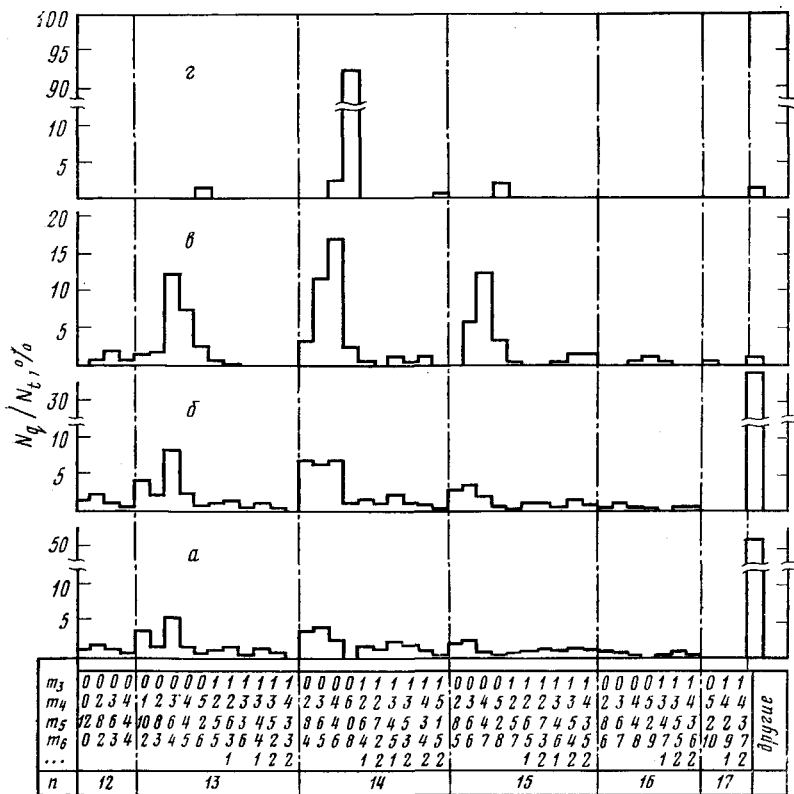


Рис. 14. Распределение типов МВ, встречающихся в МД-моделях систем с чисто отталкивательным взаимодействием частиц [77]; $\sum m_i = n$, m_i — число i -угольных граней в n -гранном МВ; N_q/N_t — относительное число МВ, содержащих n граней с числом сторон i ; а — равновесная жидкость ($T=96,2$ К, $\rho=1,511$ г/см³); б — переохлажденная жидкость ($T=52,9$ К, $\rho=1,847$ г/см³); в — ГЦК-кристалл ($T=57,7$ К, $\rho=2,099$ г/см³); г — ОЦК-кристалл ($T=56,2$ К, $\rho=2,099$ г/см³); значения T и ρ , указанные в скобках, вычислены при параметрах потенциала взаимодействия σ и ϵ , соответствующих аргону

До сих пор мы отмечали только положительные черты метода структурного анализа на основе МВ. Однако этот метод имеет серьезный недостаток. Статистики (частоты появления) граней и ребер МВ являются по существу топологическими, но не метрическими характеристиками. Поэтому иногда результаты анализа МВ трудно интерпретировать. Так, искажения МВ, обусловленные тепловыми вибрациями частиц, не позволяют с уверенностью опознавать ГЦК-структуру. В работе [80] для исследования структуры плотных некристаллических упаковок использована характеристика, очень чувствительная как к топологическим, так и к метрическим изменениям — корреляционная функция для пустот, образуемых частицами. Авторы работы [80] рассмотрели два вида пустот: искаженные тетраэдр и октаэдр, и пришли к выводу, что другие типы берналовских пустот в системах с мягким взаимодействием встречаются редко из-за наличия относительно большого (по сравнению с упаковкой твердых сфер) свободного объема, приходящегося на одну частицу.

4. Структуры ближнего порядка кристалла и жидкости (модель аргона)

Из опытов по дифракции электронов, нейтронов и рентгеновских лучей установлена ближняя координация атомов в жидкости. Эта координация не сводится к кристаллической, она реализуется гораздо большим набором конфигураций соседней. Выше уже обсуждались работы Бернала, посвященные выявлению своеобразия структуры простых жидкостей. В настоящее время наряду с альтернативным подходом [7,

24] продолжается толкование упорядоченности в жидкости как квазикристаллической. Используются, например, модели размытых решеток [81], плавающих микрокристалликов [82]; кластерные модели в виде наборов ОЦК- и ГЦК-структур [83] и т. д. Распространено основанное на представлении о квазикристалличности жидкости мнение [84] о существовании полиморфизма в жидких металлах. Такие взгляды исходят из априорной недооценки различия между жидкостью и кристаллом.

Путем геометрического анализа механических моделей нерегулярных упаковок Бернал пришел к выводу, что наиболее существенный признак структуры простой жидкости, отличающий ее от кристалла, связан с наличием вращательной оси симметрии пятого порядка. Действительно, в МВ нерегулярных случайных упаковок часто встречаются пятиугольные грани. Чтобы подтвердить эту важную особенность структуры на более реалистичных моделях, необходимо найти для них распределение граней МВ по числу сторон. Расчеты, проведенные методами МК [10] и МД [19], действительно обнаружили преобладание пятиугольных граней в многогранниках Вороного для жидкости. Казалось бы, существенная черта структуры жидкости надежно определена, однако машинные расчеты [10] внесли и некоторое сомнение на этот счет. Дело в том, что пятиугольные грани наиболее часто встречались не только в МВ для мгновенных конфигураций жидкости, но и для кристалла. Следовало выяснить, что же приводит к доминированию симметрии пятого порядка как в неупорядоченной, так и в регулярной структурах. Естественно связывать причину этого с тепловым движением атомов. Избавиться от неадекватной для кристалла симметрии пятого порядка можно путем перехода от анализа мгновенных конфигураций частиц к рассмотрению конфигураций, усредненных во времени.

Такой способ усреднения для кристалла с большим временем оседлости атомов вполне приемлем и дает положительный результат. Элементы симметрии пятого порядка исчезают при времени усреднения $\tau \gg \tau_0$, где τ_0 — период колебательного движения атомов. Однако в жидкости, в отличие от кристаллов, отсутствуют равновесные положения колебательного движения атомов. При развитом трансляционном движении атомов усреднение за большой промежуток времени может привести к неестественной конфигурации с сильным перекрытием частиц⁶. Путем уменьшения временного интервала усреднения этого можно избежать, но нет гарантии что процедура соответствует поставленной цели.

Усреднение по короткому времени выполнялось и для конфигураций частиц, получаемых в МД-модели жидкости [77]. Время усреднения в работе [77] составляло $5 \cdot 10^{-13}$ с при временном шаге $\Delta t = 10^{-14}$ с. Перемешивание частиц ближнего окружения в жидкости за такое малое время не успевает происходить. Частицы в среднем смещаются на расстояния $r \leq 0,1\sigma$. Время $5 \cdot 10^{-13}$ с близко к среднему периоду колебательного движения атомов в жидкости; поэтому конфигурации частиц, усредненные за такой промежуток времени, не должны сильно отличаться от мгновенных конфигураций⁷.

Таким образом, прямое усреднение по времени при исследовании структуры равновесной жидкости малоэффективно. Для получения структурных характеристик, мало чувствительных к тепловым флуктуациям, в работах [55, 86] независимо предложен другой метод анализа МВ. При исследовании кристаллизации переохлажденного аргона авто-

⁶ В случае жидкого аргона время усреднения должно быть меньше времени $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-11}$ с, за которое частица в среднем сдвигается на расстояние σ .

⁷ В работе [85] результаты анализа МВ, построенных для мгновенных конфигураций частиц МД-модели жидкого Al при $T_{пл}$ и перегреве на ~ 200 К, трактуются как подтверждение возможности структурных превращений в расплаве, аналогичных превращениям в твердой фазе. Авторы [85] определяют ГЦК- и ОЦК-фазу в расплаве только по топологическим признакам МВ, а размерные (метрические) характеристики МВ совсем не рассматривают. Такой метод идентификации структуры неоднозначен [55]. Если даже предположить, что доли МВ ГЦК- и ОЦК-типов определены правильно, то и тогда вряд ли можно делать вывод о структурном превращении в расплаве, так как число МВ этих типов мало (до $\sim 5\%$).

Рис. 15. Распределение МВ по числу содержащихся в них граней до (слева) и после исключения граней с площадью $s \leq 0,2 s$ [86] (а, б — спектры жидкого аргона при 83,7 К; в, г — кристаллического аргона при 81,1 К); N_d/N_t — относительное количество МВ с определенным числом граней

Рис. 16. Распределение граней МВ по числу содержащихся в них сторон без ограничений на l и s (слева) и с исключением сторон с $l \leq 0,4 l$ и при отбрасывании граней с $s \leq 0,2 s$ [86]; а — г — см. рис. 15; M_d/M_t — относительное количество граней с определенным числом сторон

Рис. 17. Распределение по числу граней МВ и граней по числу сторон [57]; а, а' — стеклообразный аргон при 48,8 К; б, б' — ГЦК-кристалл при 41,4 К; в, в' — ОЦК-кристалл при 48,4 К; пунктир — идеальная ГЦК-решетка

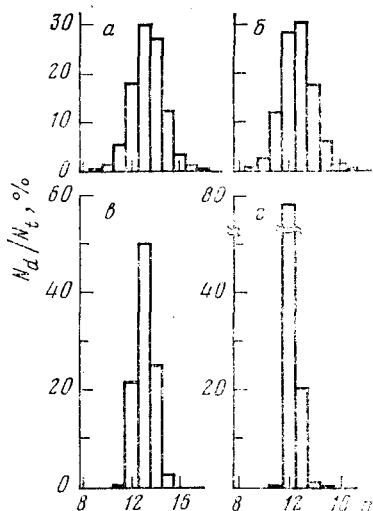


Рис. 15

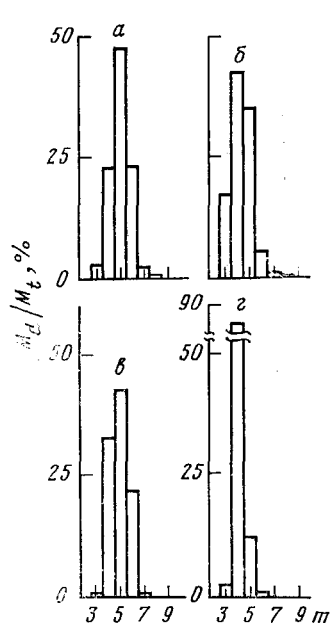


Рис. 16

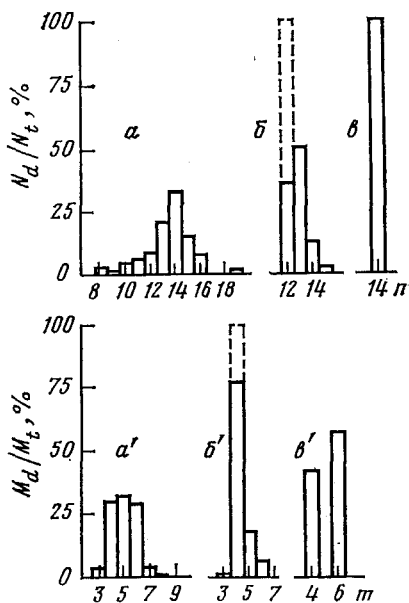


Рис. 17

ры работы [55] для более точной регистрации ГЦК-структуры исключали мелкие ребра ($l \leq 0,3\sigma$) в МВ. В работе [86] для установления различий в размещении ближних соседей в простой жидкости и кристалле исключались мелкие грани и ребра в МВ. Применение такой процедуры к МВ для кристаллического аргона сближает n - и m -распределения с результатами, полученными усреднением по времени. Это свидетельствует о физической оправданности (допустимости) процедуры отбрасывания мелких ребер и граней. Построенные после исключения мелких геометрических элементов n -, m -спектры жидкого и кристаллического аргона (см. рис. 15 и 16) уже существенно отличаются. Так, различие в дисперсиях n -, m -распределений жидкости и кристалла увеличилось в 2,5 и 3,5 раза соответственно. Доля пятиугольных граней в МВ для жидкости осталась высокой, в то время как для кристалла она существенно снизилась. После исключения граней с $s \leq 0,2 s$ и сторон с $l \leq 0,4 l$ как в кристалле, так и в жидкости преобладают четырехугольные грани. Од-

нако отношение количеств пяти- и четырехугольных граней составляет в жидкости 0,81, в то время как для кристалла оно равно 0,14.

Если сжимать и быстро охлаждать систему, то в МД-модели реализуется [52, 57] стеклообразное состояние простого вещества. В этом случае частицы совершают только колебательное движение около нерегулярных положений равновесия, и при структурном анализе можно исследовать конфигурации частиц, усредненные по времени. Сопоставление усредненных по времени конфигураций нерегулярной и регулярных ГЦК- и ОЦК-структур проведено в работе [57]. Показанные на рис. 17 n - и m -распределения для таких конфигураций получены со временем усреднения $\tau \approx 8 \cdot 10^{-11}$ и $3 \cdot 10^{-11}$ с для стеклообразного аргона и упорядоченных структур соответственно. Различия в спектрах очевид-

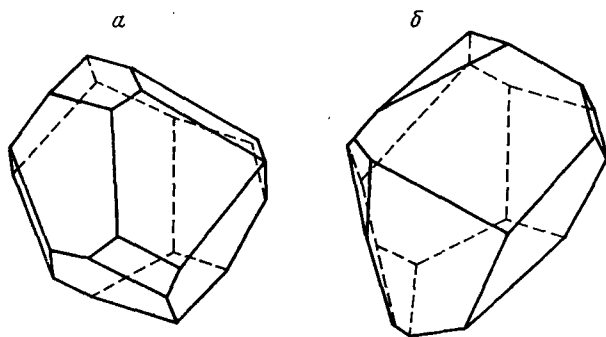


Рис. 18. Многогранники Вороного для усредненной конфигурации стеклообразного аргона [57]: а — для одной из частиц однородной части объема; б — для частицы «структурного зерна»

ны. Дисперсия n -распределения для нерегулярной структуры в 6,5 раз превосходит дисперсию ГЦК-структуры. В m -распределении стеклообразного аргона преобладают пятиугольные грани. Четырехугольные грани доминируют в ГЦК-, а шестиугольные — в ОЦК-кристалле. Оказалось, что стеклообразный аргон по своей структуре неоднороден. Его пространственную неоднородность отображают МВ, показанные на рис. 18. Многогранник Вороного, характеризующий вкрапленное «структурное зерно» (рис. 18, б), близок по форме и размерам к наиболее вероятному МВ равновесной жидкости при $T_{пл}$; различие между ними по объему и площади поверхности очень невелико ($\sim 0,7$ и $2,2\%$ соответственно). Вкрапление имеет неупорядоченную структуру, его размер меньше, чем размер критического кристаллического зародыша, который содержит ~ 50 частиц [53].

В работе [87] предложен еще один способ определения структурных различий в ближней упорядоченности жидкости и кристалла. В этом варианте структурного анализа проводится не прямое сопоставление упаковок частиц в жидкости и кристалле, а через посредника — идеальную кристаллическую решетку, соответствующую средней плотности $\rho = N/V$. Суть метода состоит в отображении частиц в модели на узлы этой решетки. Число узлов превосходит число отображаемых на них частиц. Решетка пронизывает выделенную в основной МД-ячейке сферу. Сферу проводят вокруг одной из случайно выбираемых в процессе расчета частиц. Для жидкости данная процедура повторяется через каждые 50 временных шагов ($\Delta t = 10^{-14}$ с); общее время расчета составляет $5 \cdot 10^{-12}$ с. В случае кристалла анализировали одну конфигурацию частиц. В объем сферы попадали частицы двух первых координационных сфер в жидкости (в среднем 57 частиц) и трех в кристалле (43 частицы). Центральная частица совмещалась с каким-либо узлом решетки; для остальных частиц, входящих в сферу, находили расстояния до ближайших к ним узлов решетки. При таком соответствии между частицами и узлами решетки к некоторым из узлов приписывали две или даже три частицы жидкости.

Другой способ отображения состоит в отыскании для каждой частицы ближайшего свободного узла. В этом случае между частицами и узлами решетки достигалось взаимно-однозначное соответствие. Ана-

лизировали усредненные на временных интервалах $5 \cdot 10^{-13}$ с для жидкости и 10^{-11} с для кристалла конфигурации частиц. Результаты отображения частиц на узлы ГЦК-решетки показаны на рис. 19 (N_r/N_t обозначает относительное число частиц, находящихся на расстоянии Δr от узлов решетки; d — расстояние между ближайшими соседями в идеальной ГЦК-решетке). Для жидкости в зависимости от способа отображения получаются два распределения по расстояниям от узлов решетки. Для кристалла имеется только одно распределение, не зависящее от способа отображения. Распределение для жидкости, соответствующее

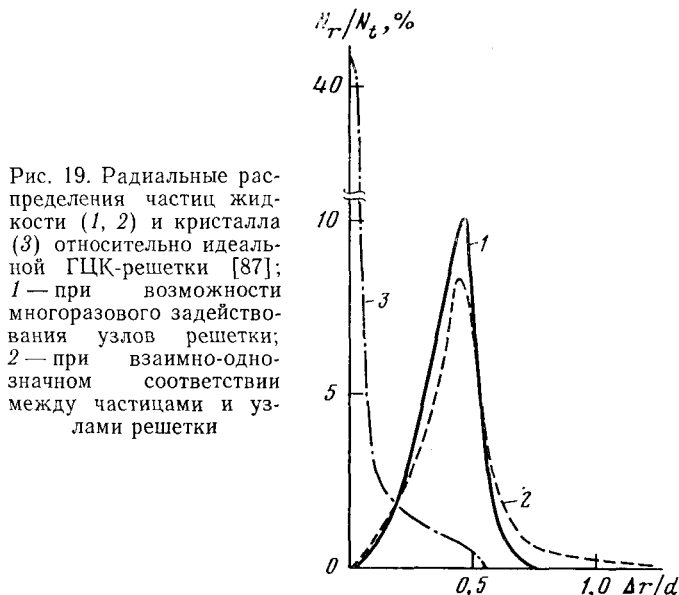


Рис. 19. Радиальные распределения частиц жидкости (1, 2) и кристалла (3) относительно идеальной ГЦК-решетки [87]; 1 — при возможности многократного задеирования узлов решетки; 2 — при взаимно-однозначном соответствии между частицами и узлами решетки

взаимно-однозначному отображению, простирается до расстояний, больших d . Доля частиц, которые для перехода к регулярной структуре следует передвинуть на расстояния, превышающие d , составляет $\sim 0,7\%$. Это означает, что невозможно получить кристалл из жидкости только за счет локальных перемещений атомов. Точно так же нельзя получить жидкость из кристалла путем случайных малых сдвигов частиц из узлов решетки (размытие решетки). Заметная часть атомов при данных переходах смещается на расстояние порядка межатомного.

Полученные методом МД результаты работ [57, 86, 87] не подтверждают квазикристаллической концепции в теории жидкого состояния. Об этом же свидетельствуют реально наблюдаемые лавинообразный характер явления кристаллизации и глубокое переохлаждение жидкостей. Жидкость имеет иную, чем кристалл, структуру ближнего порядка. Для возникновения в жидкости кристаллоподобного зародыша недостаточно «непрерывной» локальной перестройки атомов ближнего окружения типа однородной деформации. Подтверждается полученный при изучении случайных упаковок вывод о существенной роли симметрии пятого порядка. При наличии такой симметрии нельзя построить регулярный кристалл.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исчерпывающего ответа на вопрос, как устроена жидкость, пока не существует. Усилиями исследователей добываются новые знания, уточняются старые представления, формируется общая картина.

Жидкость, как плотная нерегулярная структура, более своеобразна, чем допускается квазикристаллическими представлениями. Для нее характерны более многочисленные и «свободные» локальные конфигурации по сравнению с упорядоченной регулярной структурой. Высокая подвижность частиц и присутствие небольших групп частиц (с локальной плотностью, превышающей кристаллическую) создают благоприятные условия для обмена энергией и молекулярных перестроек.

В обзоре [88] обращено внимание на структурный аспект химических превращений в конденсированной фазе. Автор видит главное ограничение скорости реакции в недостатке свободного объема для реагирующих атомов, в малой их подвижности. Величину энергии активации в этом смысле можно рассматривать как «обезличенный» и не всегда точный показатель структурно-динамических затруднений в химической кинетике. Разнообразие упаковок частиц в жидкости проявляется в избыточной энтропии состояния по сравнению с кристаллом. Адекватная теория элементарного химического акта должна строиться с учетом локальных структурно-динамических характеристик жидкости.

Новые интересные факты обнаружены при исследовании кинетики химических превращений при низких температурах [89]. Скорость реакций в жидкой фазе убывает с понижением температуры. Но при замораживании раствора она в некоторых случаях начинает весьма сильно возрастать, достигает максимума и вновь убывает при дальнейшем охлаждении системы. Такое поведение не является исключением; оно наблюдается для многих реакций типа замещения, разложения, окисления, полимеризации [89]. По-видимому, существенную роль в кинетике превращения играет фазовая неоднородность многокомпонентных систем. Благодаря ей создаются условия для высокой подвижности групп частиц. Авторы [89] связывают высокую подвижность с наличием локальных жидкоподобных областей («жидкой микрофазы») в гетерогенной замороженной системе. Новые факты требуют внимательного анализа структурно-динамических причин «аномального» химического поведения растворов в области гетерогенности и фазового превращения. Состояние переохлажденной жидкости допускает многочисленные локальные перегруппировки частиц на множестве конфигураций некристаллического типа. С понижением температуры чаще возникают очень плотные образования из нескольких молекул, что способствует протеканию химической реакции.

Структура простых жидкостей обладает известной универсальностью. Это находит свое отражение в существовании термодинамического подобия свойств веществ в жидком состоянии. Сильное отличие некоторых свойств металлических жидкостей от неметаллических обусловлено главным образом влиянием электронной подсистемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
2. Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978.
3. Эндрюс Т. О непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества. М.—Л.: Гостехиздат, 1933.
4. Больцман Л. Лекции по теории газов. Ред. Давыдов Б. И. М.: Гостехиздат, 1953.
5. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: Изд. АН УССР, 1956.
6. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
7. Бернал Дж., Кинг С. В кн.: Физика простых жидкостей. Ред. Темперли Г. и др. М.: Мир, 1971, с. 116.
8. Рашбрук Дж. В кн.: Физика простых жидкостей. Ред. Темперли Г. и др. М.: Мир, 1971, с. 30.
9. Yarnell J. L., Katz M. J., Wenzel R. G. Phys. Rev. A, 1973, v. 7, p. 2130.
10. Finney J. L. Proc. Roy. Soc., A, 1970, v. 319, p. 495.
11. Скофилд П. В кн.: Физика простых жидкостей. Ред. Темперли Г. и др. М.: Мир, 1971, с. 193.
12. Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости. М.: Металлургия, 1980.
13. Ашкрофт Н. Успехи физ. наук, 1970, т. 101, с. 519.
14. Скрипов В. П. Теплофизика высоких температур, 1981, т. 19, № 1, с. 85.
15. Oehme H., Richter H. Naturwissensch., 1966, B. 53, S. 16.
16. Skold K., Rowe J. M., Ostrowski G., Randolph P. D. Phys. Rev., A, 1972, v. 6, p. 1107.
17. Padureanu I., Rotarescu G. H., Rapeanu S., Dociu N., Graciu C., Jovic D. Rev. Roum. Phys., 1977, v. 22, p. 931.
18. Rahman A. Phys. Rev., A, 1964, v. 136, p. 405.
19. Rahman A. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2585.
20. Евсеев А. М., Френкель М. Я. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 1333.
21. Галашев А. Е. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Свердловск: УПИ им. С. М. Кирова, 1981.
22. Байдаков В. Г., Галашев А. Е., Скрипов В. П. Физ. низк. темп., 1976, т. 2, с. 957.
23. Bernal J. D. Nature, 1959, v. 183, p. 141. (см. перевод: Бернал Дж. Д. Успехи химии, 1961, т. 30, с. 1312).

24. Бернал Дж. Д. В сб.: Рост кристаллов. Ред. Шубников А. В., Шефталъ Н. Н. М.: Изд-во АН СССР, 1965, с. 149.
25. Кокстер Г. С. М. Введение в геометрию. Пер. с англ. М.: Наука, 1966.
26. Scott G. D. Nature, 1962, v. 194, p. 956.
27. Bernal J. D., Finney J. L. Disc. Faraday Soc., 1967, № 43, p. 62.
28. Barker J. A., Hoare M. R., Finney J. L. Nature, 1975, v. 257, p. 120.
29. Werfelmeier W. Z. Phys., 1937, B. 107, S. 332.
30. McGinty D. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 580.
31. Hoare M. R., Pal P. J. Cryst. Growth, 1972, v. 17, p. 77.
32. Briant C. L., Burton J. J. Phys. stat. sol. (b), 1978, v. 85, 393.
33. Barker J. A. J. Physique, 1977, v. 38, p. c2—37.
34. Gillet M. Surface Sci., 1977, v. 67, p. 139.
35. Морохов И. Д., Петунов В. П., Трусоев Л. И., Петрунин В. Ф. Успехи физ. наук, 1981, т. 133, с. 653.
36. Damgaard Kristensen W. и др. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4161.
37. Темперли Г. В кн.: Физика простых жидкостей. Ред. Темперли Г. и др. М.: Мир, 1971, с. 9.
38. Alder B. J., Wainwright T. E. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1439.
39. Alder B. J., Wainwright T. E. Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 359.
40. Вуд В. В кн.: Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования. Ред. Темперли Г. и др. М.: Мир, 1973, с. 275.
41. Ree F. H., Hoover W. G. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 939.
42. Woodcock L. V. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 731.
43. Hoover W. G., Ree F. H. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 3609.
44. Cowley E. R., Barker J. A. Ibid., 1980, v. 73, p. 3452.
45. Liebenberg D. H., Mills R. L., Bronson J. C. J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 741.
46. Hoover W. G., Gray S. G., Johnson K. W. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 1128.
47. Олдер Б., Хьюер У. В кн.: Физика простых жидкостей. Ред. Темперли Г. и др. М.: Мир, 1971, с. 81.
48. Cotterill R. M. J. и др. Phil. Mag., 1974, v. 30, p. 245.
49. Мелихов И. В. и др. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 637.
50. Dickey J. M., Paskin A. Phys. Letters, 1969, v. 30A, p. 209.
51. Байдаков В. Г., Галашев А. Е., Скрипов В. П. Физ. тв. тела, 1980, т. 22, с. 2681.
52. Rahman A., Mandell M. J., McTague J. P. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1564.
53. Mandell M. J., McTague J. P., Rahman A. Ibid., 1976, v. 64, p. 3699.
54. Mandell M. J., McTague J. P., Rahman A. Ibid., 1977, v. 66, p. 3070.
55. Hsu C. S., Rahman A. Ibid., 1979, v. 71, p. 4974.
56. Bennett C. H. J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 2727.
57. Галашев А. Е., Скрипов В. П. Физ. низк. темп., 1980, т. 6, с. 1106.
58. Sjölander A., Turski L. A. J. Phys. C: Solid State Physic, 1978, v. 11, p. 1973.
59. Schneider T., Brout R., Thomas H., Feder J. Phys. Rev. Letters, 1970, v. 25, p. 1423.
60. Borstnik B., Kaiser S., Azman A. J. Crystal Growth, 1973, v. 20, p. 169.
61. Borstnik B., Azman A. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 12, p. 620.
62. Гиббс Д. В. Термодинамические работы. М.—Л.: Гостехиздат, 1950.
63. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966.
64. Crawford R. K., Daniels W. B. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3171.
65. Скрипов В. П., Байдаков В. Г. Теплофизика выс. температур, 1972, т. 10, с. 1226.
66. Schneider T., Srinivasan G., Enz C. P. Phys. Rev., A, 1972, v. 5, p. 1528.
67. Schneider T. Ibid., A, 1971, v. 3, p. 2145.
68. Pathak K. N., Singwi K. S. Ibid., A, 1970, v. 2, p. 2427.
69. Буначенко А. Л. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1713.
70. Beresford R. H., Disc. Faraday Soc., 1967, № 43, p. 76.
71. Finney J. L. J. Comp. Phys., 1979, v. 32, p. 137.
72. Brostow W., Dussault J.-P., Fox B. L. Ibid., 1978, v. 29, p. 81.
73. Richards F. M. J. Mol. Biol., 1974, v. 82, p. 1.
74. Kiang T. Z. Astrophys., 1966, B. 64, S. 433.
75. Галашев А. Е. В кн.: Теплофизические исследования перегретых жидкостей. Ред. Буланов Н. В. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981, с. 72.
76. Finney J. L. Proc. Roy. Soc., A, 1970, v. 319, p. 479.
77. Tanemura M. и др. Prog. Theor. Phys., 1977, v. 58, p. 1079.
78. Tanemura M. и др. Ibid., 1978, v. 59, p. 323.
79. Hsu C. S., Rahman A. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 5234.
80. Finney J. L., Wallace J. J. Non-Cryst. Solids, 1981, v. 43, 165.
81. Baer S. Physica, 1977, v. 87A, p. 569.
82. Steffen B., Hosemann R. Phys. Rev., B, 1976, v. 13, p. 3232.
83. Баум Б. А. Металлические жидкости — проблемы и гипотезы. М.: Наука, 1979.
84. Хрущев Б. И. Структура жидких металлов. Ташкент: ФАН, 1970.
85. Полухин В. А., Ватолин Н. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 604.
86. Галашев А. Е., Скрипов В. П. Ж. структ. химии, 1980, т. 21, с. 46.
87. Скрипов В. П., Галашев А. Е. Кристаллография, 1982, т. 27, с. 961.
88. Буриштейн А. И. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 212.
89. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 793.

Отдел физико-технических проблем энергетики Уральского
научного центра АН СССР Свердловск