

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

В. В. Павлов

**КРИЗИС КЛАССИЧЕСКОЙ
КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ**

Монография

**Вузовское образование
Саратов • 2020**

УДК 544
ББК 24.5
П12

Автор:

Павлов В. В. — д-р хим. наук, проф. кафедры химии
Уральского государственного горного университета,
Заслуженный деятель науки

Рецензенты:

Красиков С. А. — д-р хим. наук, зав. лабораторией
пирометаллургических процессов института
металлургии УрО РАН;
Амдур А. М. — д-р техн. наук, зав. кафедрой химии
Уральского государственного горного университета.

Павлов, В. В.

П12 Кризис классической кинетической теории : монография / В. В. Павлов. — Саратов : Вузовское образование, 2020. — 433 с. — (Высшее образование). — Текст : электронный.

ISBN 978-5-4487-0709-4

В монографии показано, что в классической компьютерной модели не происходит затвердевание и не получаются кинетические свойства твердого тела, а также точечные фазовые переходы, эвтектические диаграммы плавления и др. При всех температурах получаются лишь свойства жидкости. Рассмотрены способы введения в компьютерную модель атомарных квантовых эффектов — «вымороженных» степеней свободы, квантового статистического притяжения и отталкивания атомов. При учете данных эффектов получаются реальная жесткость атомарных структур, разумная размытость переходов и реальные скорости процессов.

Книга предназначена для научных сотрудников и аспирантов, а также для дополнительного чтения студентов по курсу «Физическая химия».

Учебное электронное издание

© Павлов В. В., 2020

© Оригинал-макет, оформление.

ООО «Вузовское образование», 2020

Редактор *М.В. Половникова*
Технический редактор, компьютерная верстка *И.О. Игнатьева*
Корректор *Н.О. Пичугина*
Обложка *С.С. Сизиумовой*

Для создания электронного издания использовано:
Приложение pdf2swf из ПО Swftools, ПО IPRbooks Reader,
разработанное на основе Adobe Air

Подписано к использованию 13.04.2020. Объем данных 10 Мб.

Издание представлено в электронно-библиотечных системах
IPR BOOKS (www.iprbookshop.ru),
Библиокомплектатор (www.bibliocomplectator.ru)

Бесплатный звонок по России: **8-800-555-22-35**
Тел.: 8 (8452) 24-77-97, 8 (8452) 24-77-96

Отдел продаж и внедрения ЭБС:
доб. 206, 213, 144, 145
E-mail: sales@iprmedia.ru

Отдел комплектования ЭБС:
доб. 224, 227, 208
E-mail: mail@iprbookshop.ru

По вопросам приобретения издания обращаться:
доб. 208, 201, 222, 224
E-mail: izdat@iprmedia.ru, author@iprmedia.ru

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ И СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ КНИГИ.....	11
1.1. В традиционной молекулярной модели вещества вообще нет затвердевания и нет твердого тела	11
1.2. Затвердевание как нарастание жесткости структуры и энергий активации E , вызванное структурными взаимодействиями	21
1.3. Структурные взаимодействия $F_{ст}$, их зависимость от интенсивности атомарных квантовых эффектов	29
1.4. История вопроса	50
1.5. Традиционный взгляд: затвердевание — следствие упорядочения-кристаллизации в системе атомов-шариков	60
ГЛАВА 2. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ КАК ПЕРЕХОД АТОМАРНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ КЛАССИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ В КВАНТОВУЮ	81
2.1. Результаты моделирования	81
2.2. Активационные скачки и дрейфовое движение атомов	96
2.3. Затвердевание как следствие квантового вымораживания атомарных степеней свободы	101
2.4. Моделирование упорядочения-кристаллизации. Размытость перехода	113
2.5. Плавление и полиморфные превращения идут не атомами, а зернами или блоками	123
ГЛАВА 3. УПОРЯДОЧЕНИЕ-КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАК КВАНТОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА (БЭК) ЧАСТИЦ В ОДИНАКОВОЕ ОКРУЖЕНИЕ	136
3.1. Подобие кристаллизации и конденсации Бозе — Эйнштейна (БЭК) чистого вещества	136
3.2. Подобие диаграмм плавления и конденсации Бозе — Эйнштейна (БЭК) в двойной системе. «Однонаправленные влияния» примесей	147
3.3. Реальные диаграммы плавления двойных систем. Температурные и концентрационные фазовые переходы.....	161
3.4. Соединения-решетки в двойных системах. Полиморфные превращения. Размытость «температурных и концентрационных фазовых переходов»	165
3.5. Волновое (квантовое) движение частиц или их волновое взаимодействие	178
3.6. Квантовое волновое отталкивание частиц и кинетика процессов образования новых химических связей. Спекание. Реакции соединения	199
3.7. Плазменный пылевой кристалл	208

ГЛАВА 4. КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ, ЕЕ ЗЕНИСТАЯ ИЛИ БЛОКОВАЯ СТРУКТУРА	225
4.1. Введение. Традиционная модель и квазикристаллические свойства .	225
4.2. Опытные данные по наследованию жидкостью зернистой структуры расплавляемого поликристалла	238
4.3. Элементы дальнего порядка в жидкости. Предел прочности и модуль сдвига жидкости	252
4.4. Неоднородное течение зернами, блоками, в реальной жидкости и в твердом теле. Соотношение коэффициентов вязкости и диффузии...	261
4.5. Квазикристаллические свойства жидкости и генерация турбулентных пульсаций в гидродинамическом потоке.....	279
ГЛАВА 5. ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В ПЛЕНКАХ, КОЛЛОИДАХ И В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ	297
5.1. Дальнодействия в модели. Данные опыта по пленкам и коллоидам	297
5.2. Дальнодействия в твердом состоянии. Масштабный фактор прочности	306
5.3. Огранка, форма кристаллов. Эффект Ребин — Дера.....	315
5.4. Структурные дальнодействия при спекании и смачивании	320
ГЛАВА 6. КОРРЕЛЯЦИИ ПАРАМЕТРОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ, ЖЕСТКОСТИ СТРУКТУРЫ И СТЕПЕНИ КВАНТОВОСТИ АТОМАРНОЙ СИСТЕМЫ	337
6.1. Влияние интенсивности квантовых эффектов на температуру плавления	337
6.2. Основная закономерность интервала затвердевания $E = E_0 T^{-n}$	354
6.3. Компенсационные эффекты в интервале затвердевания	363
6.4. Компенсационные эффекты химических реакций. Размягчение внутримолекулярной структуры при нагреве. О химической форме движения материи	369
6.5. Точка стеклования стекол и кристаллических веществ. Максимумы стеклования.....	395
6.6. Особенности на политермах и структурные перестройки в жидкости. Осцилляции	407
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	422

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$T_k, T_{пл}, T_{ст}, T_{кр}$, — температуры кипения, плавления, стеклования, критического перехода.

τ_0 — период колебания атома.

τ — время релаксации структуры по Максвеллу.

η, D, χ — кинетические коэффициенты вязкости, диффузии, электропроводности.

$E_v, E_d, E_\varepsilon, E_x, E$ — энергии активации вязкости, диффузии, электропроводности, химической реакции; энергетические барьеры E , преодолеваемые в данных процессах.

$A_{ср}$ — средний атомный вес молекулы или соединения.

$U_{вз}, S_{вз}, G_{вз}$ — энергия и энтропия взаимодействия, термодинамический потенциал взаимодействия, разность реальных свойств и свойств идеального газа в том же объеме.

h, k, R — постоянные Планка, Больцмана, газовая постоянная.

$e^{E/RT}$ — экспонента, записывалась обычно в строчку, в виде $\exp(E/RT)$, как и многие другие формулы.

$F_{ст}$ — структурные взаимодействия, структурные силы.

ВВЕДЕНИЕ

Во введении и в первой главе рассмотрена история вопроса и его состояние [1–6] с учетом результатов двух предыдущих наших книг на эту тему [7, 8]. Кратко перечислены также основные положения материалов данной книги. Подробное рассмотрение этих положений — задача последующих глав.

Исходным пунктом работы стал тот факт, что в компьютерной атомарной модели вещества вообще не наступает затвердевание, не получается твердое тело. Не получается сама «твердость» или прочность. Метод молекулярной динамики с классическим движением атомов дает лишь незначительные энергии активации E , почти свободное безактивационное ($E \sim 0$) движение атомов, кинетические и механические свойства простой жидкости при всех температурах, также и в области твердого состояния. Такой же результат дают оценки методами традиционной классической кинетической теории. Получаются радикальные качественные, а также катастрофические количественные расхождения теории и модели с действительностью по скорости атомарных процессов, которые достигают, например, 20 порядков величины.

Чтобы получить твердое тело, нужно вводить в традиционную модель молекулярной динамики, в дополнение к обычным химическим связям, качественно иные структурные взаимодействия (или эффекты, силы) $F_{ст}$. В предлагаемой модели структурные силы $F_{ст}$ вводятся в виде доли α_0 «квантовомороженных» атомов, которые находятся на нулевом энергетическом уровне и до возбуждения (или до «размораживания») не могут смещаться из своего узла вследствие квантовых запретов. Такие силы $F_{ст}$ стабилизируют структуру, затрудняют смещение атомов из узлов решетки. В традиционной модели и в традиционной кинетической теории атомы беспрепятственно смещаются из узлов, поэтому нет жесткости структуры, нет энергетических барьеров E , структура текуча, движение атомов дрейфовое, нет затвердевания. При введении вымороженных атомов получают разумные значения энергий активации E вязкости, диффузии и др.

При расчете по теории теплоемкости Эйнштейна доля α_0 вымороженных атомов в кристаллических веществах при $T_{пл}$ получается не меньше примерно 10 % и приближается к 80–100 % у кристаллов легких легкоплавких веществ.

В начале XX в. выявлялись «катастрофы классической физики» по электронным свойствам: по спектру излучения, по устойчивости атома и др, шел переход от классической теории к квантовой для электронных свойств. Но и сейчас остается в основном классической теория практически важных атомарных

свойств — прочности, пластической деформации, диффузии, вязкости и др. Теперь выявляются подобные катастрофические расхождения этой классической теории с опытом уже и по атомарным свойствам твердого тела и реальной жидкости, по скорости реакций, по жесткости всех атомарных структур. Здесь также необходим, очевидно, переход от классической атомарной кинетической теории к квантовой.

Параметры затвердевания и температуры плавления твердых тел дают четкие корреляции с долей α_0 вымороженных атомов, рассчитанной по теориям теплоемкости Эйнштейна или Дебая, а также с другими показателями «степени квантовости» атомарной системы, т.е. с величиной квантового параметра $h\nu/kT$, с энтропией S , и в простейшем случае с атомным весом A ($h\nu$ — энергия кванта колебательного движения, ν — частота колебаний).

Если охлаждать жидкость от критической точки, затем от состояния перегретой простой жидкости до точки стеклования (без кристаллизации), то ее измеряемая энергия активации вязкости E непрерывно возрастает в десятки раз соответственно росту интенсивности квантовых эффектов и доли α_0 вымороженных атомов, в ряде случаев примерно пропорционально этой доле α_0 . Так, у воды при охлаждении от $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $-138\text{ }^\circ\text{C}$ E увеличивается от незначительной величины $E < RT$ до $E = 35 RT$.

При анализе жесткости внутримолекулярных структур и энергий активации химических реакций E_x выявляются такие же противоречия, получаются такие же выводы, как и при анализе жесткости структуры твердеющих жидкостей и кристаллов. Только легкие элементы с интенсивными квантовыми эффектами дают четко обособленные молекулы с жесткой структурой, высокие энергии активации E_x реакций и образуют химию межмолекулярных реакций в растворах. Тяжелые элементы без легких вообще практически не образуют молекул в жидкости.

Между атомами-бозонами действует квантовое «статистическое притяжение», которое приводит к конденсации Бозе — Эйнштейна (БЭК) в идеальном газе. Формулы для бозе-конденсации БЭК «удивительно похожи» на формулы реальной конденсации паров. Выявляются также далеко идущие аналогии между кристаллизацией и бозе-конденсацией (БЭК). Если конденсация Бозе — Эйнштейна (БЭК) является коллективным или лавинообразным переходом атомов на нулевой энергетический уровень, то кристаллизация — подобный переход атомов в одинаковое окружение с минимальной энергией. При классическом анализе оба перехода получаются размытыми, квантовое статистическое притяжение атомов-бозонов делает их коллективными, лавинообразными, «точечными», протекающими при одной температуре.

Квантовое статистическое притяжение атомов-бозонов действует лишь на *свои* атомы, на частицы данного компонента и не действует на *чужие* атомы других компонентов. Поэтому в двойных системах проявляется квантовое влияние идентичности (одинаковости) атомов, различное взаимодействие со *своими и с чужими* атомами при прочих равных условиях.

Так, добавка *любых* чужих атомов, любых примесей приводит к понижению температуры плавления вещества пропорционально криоскопической постоянной K . Любая примесь понижает температуру плавления воды $T_{пл}$ на $K = 1,86$ °С в расчете на моль/л примеси. При этом понижение $T_{пл}$ не зависит от энергии связей примеси, от размера ее частиц и других свойств и полностью определяется лишь тем, что эти частицы *чужие*, не идентичные молекулам основного компонента, воды.

На диаграмме плавления двухкомпонентной системы образуется глубокий эвтектический минимум температуры плавления, если компоненты *чужие*, и $T_{пл}$ почти не изменяется, если смешиваются *свои* частицы, например, изотопы одного элемента. Если два чужих компонента близки по энергиям связей, по $T_{пл}$, и др., то эвтектика может иметь температуры плавления, например, в 1,7 раза ниже, чем каждый из смешиваемых компонентов. Эвтектическая диаграмма плавления двойной системы подобна диаграмме базе-конденсации в смеси двух идеальных газов; на обеих диаграммах образуется глубокий «эвтектический» минимум температуры перехода.

Далее, *чужие* атомы почти не проникают в кристалл, хотя обычно неограниченно растворяются в его расплаве. Растворимость в кристаллическом состоянии часто на 1, 2, или даже на 3 порядка меньше, чем в жидкости, при тех же химических связях. Это обусловлено, очевидно, не химическими связями, но качественно иными структурными взаимодействиями $F_{ст}$. Жидкий раствор при кристаллизации распадается на два сорта почти чистых кристаллов (или зерен твердой эвтектики).

Сравнительно немногочисленные исключения из таких правил встречаются лишь в области тяжелых элементов, у которых менее интенсивны атомарные квантовые эффекты, обратно пропорциональные массе атомов. Здесь встречается неограниченная растворимость в кристаллическом состоянии и «сигарообразные» диаграммы плавления.

Многочисленные данные показывают, что упорядоченный и твердый участок структуры способствует упорядочению и затвердеванию соседних участков на больших расстояниях порядка нескольких микрон или 10^3 – 10^4 периодов решетки. Поэтому для согласия с опытом радиус дальнего действия структурных

сил $F_{ст}$ в модели нужно назначать на несколько порядков величины больше, чем у обычных химических связей, которые действуют в основном лишь на соседние атомы. Физической причиной такого дальнего действия структурных эффектов $F_{ст}$ может служить тот факт, что квантовое статистическое притяжение и квантовые запреты справедливы в пределах всей системы. Четкие корреляции с интенсивностью атомарных квантовых эффектов и дальнее действие являются основными отличительными особенностями структурных взаимодействий $F_{ст}$ от обычных химических связей.

Сейчас понятия «степень квантовости» и «квантовый кристалл» применяются преимущественно лишь к изотопам гелия. В предлагаемой модели жесткость всех кристаллических решеток обусловлена атомарными квантовыми эффектами, вымораживанием доли α_0 атомарных степеней свободы. В этом смысле все кристаллы квантовые.

Эксперименты на Международной Космической Станции недавно показали, что в условиях космического вакуума и невесомости микронные пылинки образуют «пылевой кристалл» с расстоянием между пылинками (или с «периодом решетки») до $R_0 = 500$ мкм. Это наглядно подтверждает тот факт, что кристаллическая решетка может образоваться вообще без химических связей, за счет одних лишь квантовых дальних действий.

Разумные результаты дает оценка расстояния между пылинками в пылевом кристалле по формуле $R_0 = N^2 h^2 / m(Ze)^2$ которая отличается от формулы Бора $R_0 = h^2 / me^2$ для радиуса атома водорода лишь наличием множителей N и Z , т.е. учетом того, что в пылинках не один, а много (N) атомов и много (Z) зарядов. Видимо, в «молекуле» из двух пылинок с противоположными зарядами $+Ze$ и $-Ze$ этим пылинкам не позволят сблизиться на расстояние меньше R_0 те же квантовые силы (эффекты), которые не позволяют электрону упасть на ядро.

Таким образом, действительно необходим переход к квантовой атомарной теории твердого тела, чтобы устранить выявляющиеся «катастрофы». Затвердевание, жесткость атомарных структур и реальные энергетические барьеры E получаются в модели, если ввести квантовое «вымораживание» доли α_0 атомов. Реальный очень дальний и очень строгий порядок в кристаллах, а также точечные переходы 1-го рода получается при учете квантового статистического притяжения атомов, которое обеспечивает также конденсацию Бозе — Эйнштейна в идеальном газе. Легкоплавкие эвтектики получаются при учете квантового принципа идентичности, т.е. различного взаимодействия одинаковых и неодинаковых атомов, *своих и чужих* частиц. Дальнее действие атомарных структурных эффектов понятно, если учесть, что квантовые запреты справедливы во всей системе.

ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ И СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ КНИГИ

1.1. В традиционной молекулярной модели вещества вообще нет затвердевания и нет твердого тела

В классической модели частицы свободно движутся и в твердом теле

В жидкости частицы свободно движутся, поэтому жидкость уступает всякой силе... В твердом теле частицы плотно сжаты и неподвижны... оно сохраняет форму.

И. Ньютон

Если не получается правильный результат, обычно ссылаются на неточность потенциалов взаимодействия; говорят, что мы еще многого не знаем об особенностях химических связей, и др. Но при чисто ионной связи притяжение частиц выражается точным законом Кулона. Вполне надежными представляются также потенциалы для ион-электронных взаимодействий в металлах, для дисперсионных взаимодействий в благородных газах. Потенциалы для более сложных взаимодействий дают качественно такие же результаты.

Все компьютерные эксперименты разных авторов в области твердого тела дали значения кинетических свойств (коэффициентов вязкости, диффузии, ионной электропроводности и др.), характерные для жидкости. В традиционной модели с классическим движением атомов нет затвердевания и нет твердого тела. Сохраняется текучесть структуры и дрейфовое движение частиц без активационных скачков и без преодоления значительных энергетических барьеров E . Никто не получил в модели вязкость больше, чем у подсолнечного масла ($\sim 10^0$ Па*с).

Реальная жесткость структуры твердого тела и реальные энергетические барьеры E получаются в модели, если считать неподвижными «квантово-вымороженные атомы», находящиеся на нулевом энергетическом уровне колебаний [8]. Причиной затвердевания является, очевидно, переход атомарной системы из классической области в квантовую, переход атомов от классического движения к квантовому, волновому. В твердом теле многие атомы неподвижны не потому, что они «тесно сжаты»; они неподвижны вследствие квантовых запретов.

В рамках традиционной кинетической теории или в традиционной компьютерной атомарной модели не удастся «честно» получить энергии актива-

ции E . Не удастся определить высоту E тех энергетических барьеров, которые атомы должны преодолеть при различных перегруппировках, при элементарных актах вязкого течения, диффузии и др. Это «...неразрешимая для современной теоретической физики **проблема вычисления** энергетических барьеров» [20].

В компьютерной модели нетрудно провести разные перегруппировки атомов и определить величину преодолеваемых энергетических барьеров E . Однако при обычных межатомных взаимодействиях, описанных в теории химической связи, в компьютерной модели вообще не получаются реальные высокие энергетические барьеры E . Теперь становится ясно, что проблема здесь не математическая, не обсуждаемая **проблема вычислений**¹ величин E ; в традиционной модели вообще нет значительных барьеров E , которые существенно влияют на движение частиц. Кинетические свойства остаются в модели «жидкостными» или соответствуют плотному газу и в области твердого тела, даже около абсолютного нуля, при $T \sim 0$.

Как известно, точные аналитические решения получаются лишь для системы двух взаимодействующих тел. Например, траектории движения двух ионов противоположного знака описываются практически теми же уравнениями, что и траектории двух притягивающихся небесных тел. Один ион может вращаться вокруг другого, как Земля вокруг Солнца. Уже для системы трех атомов (или трех небесных тел) требуется численное интегрирование уравнений движения. При увеличении числа атомов объем счета быстро возрастает и затем становится доступным лишь компьютеру. Системы, содержащие более 1 000 атомов в основной ячейке, обычно моделируют уже на суперкомпьютерах. Чтобы получить аналитические формулы, приходится вводить «сильные» упрощающие допущения.

Когда в прошлом предлагались те или иные модели затвердевания, то приходилось добавлять, что выполнить количественную проверку модели не позволяют вычислительные сложности. Компьютерное моделирование позволило преодолеть вычислительные сложности и стало мощным вычислительным средством кинетической теории. В частности, с помощью моделирования можно точно выявить те противоречия теории, о которых раньше можно было только строить предположения, только догадываться при работе аналитическими методами кинетической теории.

Вывод о том, что в традиционной кинетической теории вообще нет затвердевания, сначала был сделан нами на основе расчетов по аналитическим формулам кинетической теории [7]. Но быстро выяснилось, что не удастся убедить кол-

¹ Здесь и далее выделены характерные выражения и формулировки обсуждений и дискуссий.

лег с помощью таких оценок. Радикальные выводы на основе аналитических оценок легко поставить под сомнение, так как при выводе аналитических формул вводится ряд допущений. Для более уверенных выводов были выполнены компьютерные эксперименты по различным методикам; к настоящему времени нами выполнено уже более 100 таких компьютерных определений кинетических свойств в области твердого тела. Теперь можно уже не сомневаться в том, что в традиционной классической атомарной модели вещества вообще нет затвердевания.

В модели сохраняется динамика жестких сфер

К отмеченному противоречию современной кинетической теории и реальности привело длительное развитие взглядов на природу затвердевания. Как известно, еще в XIX в. была создана совершенная кинетическая теория газов (Максвелл, Больцман), а затем кинетическая теория околокритических состояний, включая перегретые жидкости (школа Ван-дер-Ваальса). В таких системах практически нет энергетических барьеров E . Кинетические свойства таких веществ сейчас наиболее понятны, так как здесь не возникают основные для нас вопросы о природе жесткости структуры, мерой которой можно считать измеряемые энергии активации E вязкости, диффузии и др., т.е. энергетические барьеры E , преодолеваемые при различных перегруппировках атомов.

В первом приближении атомы (или молекулы) газов и околокритических жидкостей можно считать твердыми шариками диаметром D и массой M , т.е. можно работать в рамках простейшей модели жестких сфер. По кинетическим свойствам этой модели получено много достаточно точных аналитических решений, которые в целом хорошо согласуются с опытными данными не только для плотных газов и околокритических состояний, но и для ряда реальных *простых* жидкостей, у которых вплоть до температуры кристаллизации практически нет жесткости структуры и E .

Кинетические коэффициенты вязкости, диффузии, теплопроводности, ионной электропроводности и др. в таких системах выражаются через величины D , M , а также через плотность упаковки частиц $\rho = V_0 / V$, т.е. через отношение собственного объема атомов-шариков V_0 к полному объему системы V . При постоянном давлении газа (например, 1 атм) или при постоянной плотности величины D , M , и температура T входят в формулы для кинетических коэффициентов с показателями степени от 0 и 0,5 до 1,5. Кинетические коэффициенты в такой теории мало зависят от температуры (не более чем пропорционально $T^{1,5}$)

и от природы вещества, то есть от размера частиц D и молекулярного веса M . Вязкость различных жидкостей около критической точки обычно имеет величину порядка 10^{-4} Па·с. При охлаждении от $T_{кр}$ в пределах области состояния простой жидкости вязкость повышается немного, обычно в пределах одного порядка величины.

В системе жестких сфер энергетических барьеров E нет по определению. Атомы-шарики взаимодействуют лишь в момент соударений, как шары бильярда; между соударениями они движутся свободно и равномерно. Перегруппировки частиц затруднены лишь соударениями, как и в газах.

В компьютерной модели с реальными взаимодействиями нетрудно «выключить» межатомное притяжение при постоянном объеме системы, оставить лишь силы межатомного отталкивания. Вместо выключенного межчастичного притяжения появляется большое давление порядка $P = (10^3 - 10^4)$ атмосфер, которое обеспечивает ту же плотность системы, как и притяжение частиц. Можно назвать эту величину P положительным давлением сил отталкивания P_o или отрицательным давлением сил притяжения P_n . В реальной жидкости или в кристалле они практически уравнивают друг друга, $P_o + P_n = 0$.

В потенциале Леннард — Джонса 5–12 и в потенциале Борна — Майера 1–14 энергия межатомного отталкивания обратно пропорциональна межатомному расстоянию соответственно в 12-й и в 14-й степени, т.е. изменяется очень быстро, почти как у жестких сфер. Далее можно заменить такое межатомное отталкивание в модели эквивалентным потенциалом жестких сфер так, что давление P в системе не изменится. Важный результат состоит в том, что при выключении притяжения и далее при замене реального отталкивания потенциалом жестких сфер динамика системы качественно не меняется, а структура и кинетические коэффициенты вязкости, диффузии и др. сохраняют примерно те же значения. Можно считать, что модель имеет кинетические свойства системы жестких сфер или свойства плотного газа при давлениях порядка $10^3 - 10^4$ атм. Реальные плотные газы при таких давлениях действительно показывают примерно такие же значения коэффициентов вязкости, диффузии и др., как и традиционная компьютерная модель кристалла или реальной жидкости.

Свойства плотных газов хорошо описываются уравнениями модели жестких сфер, так как интенсивность сил межчастичного притяжения невелика (вдали от критической точки). В основном уравнении Ван-дер-Ваальса $(V - b)(P + a/V^2) = RT$ межчастичное притяжение вносит в общее давление поправку $P_n = a/V^2$.

При любом характере межатомного взаимодействия имеются жесткие сердцевины атомов, непроницаемые при тепловой энергии kT , которые можно заме-

нить жесткими сферами, почти не изменяя динамику системы в модели. Эти жесткие сердцевины частиц, или жесткие сферы, и определяют в основном структуру и кинетические свойства атомарной системы в традиционной теории и в традиционной компьютерной модели. Межатомное (или межмолекулярное) притяжение в основном лишь обеспечивает достаточную плотность упаковки атомов-шариков. Поэтому понятен тот факт, что теория жестких сфер довольно хорошо описывает кинетические свойства реальных простых жидкостей, например, жидких металлов, сжиженных газов и др. [77, 78]. В этой области вязкость мала, нет значительных энергий активации E , и хорошее совпадение с экспериментом дают и другие варианты кинетической теории (например, теория коррелятивных функций), и компьютерное моделирование. Те состояния, где вязкость больше, чем у подсолнечного масла (10^0 Па*с) и значительны E , не описывают ни теория, ни компьютерная модель.

При традиционном подходе рост вязкости и затем затвердевание нужно объяснять обычными химическими связями, которые определяются строением внешних электронных оболочек частиц. Если правильный результат не получается, нужно вводить в модель новые потенциалы взаимодействия. К настоящему времени в моделировании опробовано много новых более сложных потенциалов, учитывающих направленность связи, трех- и многочастичные взаимодействия, осциллирующие силы, объемные взаимодействия типа энергии Ферми, и др. Насколько нам известно, все новые потенциалы дают качественно такую же динамику системы, как и ранее опробованные хорошо обоснованные и надежные потенциалы. Новые потенциалы по-прежнему описывают примерно лишь 2 порядка замедления атомарных процессов от критической точки $T_{кр}$, из 20 порядков, составляющих полное затвердевание.

Если мы обсуждаем очень большое изменение кинетических свойств при полном затвердевании, то можно не учитывать те поправки, которые дает переход от одних потенциалов к другим. Можно считать, что при обычных взаимодействиях динамика системы близка к хорошо изученной динамике жестких сфер, нет заметных энергетических барьеров E , нет затвердевания. Кинетические свойства модели близки к свойствам плотного газа при той же плотности, т.е. при давлениях порядка 10^3 – 10^4 атмосфер.

При понижении температуры или при увеличении плотности происходит упорядочение в системе атомов-шариков. При сферических взаимодействиях атомов система приближается к плотнейшей шаровой упаковке с координационным числом 12. При нагреве упорядоченная плотнейшая упаковка атомов-

шариков размывается, сменяется неупорядоченной плотной упаковкой, координационное число понижается от 12 до 9–11.

Раньше часто считали, что в результате такого упорядочения-кристаллизации в модели появляется дальний порядок, **жесткая кристаллическая решетка** и, соответственно высокие энергетические барьеры E , затрудняющие перегруппировки частиц. Простейшим случаем, или «атомом водорода» затвердевания считали кристаллизацию аргона, а простейшим твердым телом — кристаллический аргон с дисперсионными взаимодействиями атомов (Займан). Предполагалось, как и у Ньютона, что твердое тело отличается от газа лишь тем, что атомы-шарики в нем **«плотно сжаты»**, свободный объем мал, и что **«кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении»** (Я.И. Френкель, [5]).

Компьютерное моделирование вполне ясно показало, что обсуждаемое упорядочение атомов-шариков само по себе отнюдь не приводит к затвердеванию, не сопровождается большим изменением кинетических свойств. Это «чисто геометрический процесс, который можно провести даже с банками на полке».

Теперь ясно также, что в кристалле атомы совсем не столь **плотно сжаты**, как представляли ранее. Накоплено много данных по среднеквадратичному отклонению атомов от узлов решетки, по амплитуде тепловых колебаний. Амплитуда A свободных колебаний атомов около точки плавления часто составляет $0,2d$, 20 % периода решетки d , ($A \sim 0,2d$) согласно известному правилу Линдемана. Объем жестких сердцевин атомов, непроницаемых при энергии $kT_{пл}$, ($T_{пл}$ — температура плавления) примерно равен лишь половине всего объема кристалла. Свободный объем велик, и атомы-шарики в модели «кристалла» легко перегруппировываются. Получаются кинетические свойства плотного газа, но не кристалла.

Теперь ясно, что кристалл подобен не толпе, плотно сжатой в закрытом помещении, но скорее такой толпе, половина которой уже вышла из помещения. Атомы кристалла неподвижны не потому, что они плотно сжаты, но потому, что часть α_0 их квантово-выморожены и неподвижны в силу квантовых запретов.

Теперь понятно, что затвердевание — это переход атомарной системы из классической области в квантовую. Энергетические барьеры E , которые можно считать мерой жесткости структуры, возрастают при затвердевании соответственно интенсивности атомарных квантовых эффектов. Величины E коррелируют со «степенью квантовости» атомарной системы, с долей вымороженных атомов, в простейшем случае с атомным весом A .

Подробный анализ результатов компьютерного моделирования по затвердеванию — задача главы 2, анализ и обобщение опытных данных по кинетическим свойствам вещества при затвердевании — задача главы 6.

***Реальное полное затвердевание как замедление
атомарных процессов на 20 порядков величины, в 10^{20} раз***

Кинетические коэффициенты вязкости η , диффузии D , ионной электропроводности χ и другие в конденсированном состоянии (в жидкости и в твердом теле) поддаются измерению на интервале их изменения примерно на 20 порядков величины. Около критической температуры $T_{кр}$ и несколько ниже (например, до $T = 0,8 T_{кр}$) жидкости не имеют жесткости структуры; атомы или молекулы перегруппировываются практически свободно, или беспрепятственно, без преодоления заметных энергетических барьеров E . Кинетические свойства описываются уравнениями теории жестких сфер. Нет заметных энергий активации, $E \sim 0$, кинетические процессы наиболее быстрые. В таких жидкостях, как и в газах, кинетические свойства различных веществ близки, вязкость часто имеет величину порядка 10^{-4} Па·с, коэффициенты диффузии — порядка 10^{-3} см²/с [20].

Время τ релаксации напряжений и структуры по Максвеллу определяется вязкостью η и модулем упругости G , $\tau = \eta / G$, и при типичных значениях модуля G около 10^9 Па имеет в околоскритической области величину порядка периода колебания атома τ_0 , например, 10^{-13} с [20].

$$\tau = \eta / G = 10^{-4} / 10^9 \cong 10^{-13} \text{ } \rangle \cong \tau_0.$$

Можно считать, что период колебания $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с — характерное время τ процесса вязкого течения около критической температуры $T_{кр}$.

Так как коэффициент диффузии D здесь примерно равен 10^{-3} см²/с, то за период колебания (10^{-13} с) среднеквадратичное диффузионное смещение $(\Delta R)^2$, приходящееся на один атом, увеличивается примерно на радиус атома, $\Delta R = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см.

$$(\Delta R)^2 = 6Dt = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-13} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2.$$

Каждое колебание атома сопровождается значительным направленным его смещением на расстояние порядка радиуса R . За время периода колебания τ_0 про-

ходит значительная стадия диффузии. Время τ_0 можно считать характерным временем также и для процесса диффузии. За это же время τ_0 около критической температуры $T_{кр}$ и несколько ниже (например, до $T = 0,8T_{кр}$) успевают пройти также значительные стадии других атомарных процессов, например, ионного электропереноса и др. Поэтому период колебания τ_0 здесь можно считать характерным временем различных атомарных процессов, хотя для диффузии и электропроводности это понятие не имеет столь четкого определения, как время релаксации структуры и напряжений по Максвеллу. У ряда жидких металлов или благородных газов почти до температуры плавления энергии активации незаметны ($E \sim 0$), а процессы переноса остаются почти столь же быстрыми, как и в околокритических состояниях.

В закритической области, при $T > T_{кр}$, нет физической границы между плотным газом и жидкостью, и приходится договариваться о том, какие состояния отнести к газу, и какие к жидкости. Предлагается, в частности, исходить из отмеченной близости периода колебания и времени релаксации, и считать границей газа и жидкости условие равенства периода τ_0 колебания атома и времени релаксации структуры τ «в духе Максвелла и Я.И. Френкеля» [20]. Средняя длина свободного пробега атома от одного столкновения до другого (или амплитуда колебания) имеет здесь величину порядка его диаметра.

Если около критической температуры процессы наиболее быстрые, то при обычных условиях эксплуатации деталей и конструкций (например, около комнатных температур 298 К) атомарные процессы практически не идут. Так, если пройдет рекристаллизация, то закаленная сталь превратится в «отпущенную» и потеряет прочность; если пройдет релаксация напряжений, то деталь потеряет форму. Если в стекле начнется кристаллизация, оно потеряет прозрачность; если пройдет заметная стадия диффузии около пластинок или зерен эвтектики, изменится прочность сплава. Если пройдет спекание, две контактирующие детали соединятся в одну, и др. При обычных условиях эксплуатации деталей и конструкций такие процессы незаметны за весь срок эксплуатации, например, за 10 или 100 лет; именно поэтому материалы сохраняют эксплуатационные свойства. Подобные атомарные процессы незаметны и в таких деталях, которые работают при температуре несколько сотен градусов, например, в двигателях. Здесь характерное время процессов обычно также больше 10 или 100 лет.

В ряде случаев для повышения эффективности двигателей (например, в случае ракетных и авиационных двигателей) температуру повышают до таких предельных значений T_0 , при которых еще сохраняется прочность конструкции. Такую температуру T_0 называют пределом жаропрочности или жаростойкости ма-

териала. Практически эта предельная температура T_0 и определяется тем условием, что характерное время атомарных процессов должно быть больше периода эксплуатации, чтобы за время эксплуатации характеристики материала не слишком сильно изменялись. Ведутся обширные работы по повышению такого предела T_0 жаропрочности и жаростойкости материалов. Эффективность многих ракетных и авиационных двигателей за последние десятилетия повышалась во многом именно за счет разработки материалов с более высоким пределом температуры T_0 , при которой незаметны за время эксплуатации атомарные процессы рекристаллизации, диффузии и окисления, снижающие прочность материалов. При этом особенность ракетных двигателей состоит в том, что их период эксплуатации может составлять лишь несколько минут. Если время релаксации структуры τ по Максвеллу составляет несколько минут, то вязкость равна примерно 10^{12} Па·с, и вещество находится около точки стеклования.

Если около критической температуры $T_{кр}$ атомарные (или молекулярные) процессы в конденсированном веществе самые быстрые, то противоположный предел самых медленных процессов, доступных измерению, достигается около температуры T_0 , соответствующей примерно половине температуры плавления $T_{пл}$, $T_0 \cong 0,5T_{пл}$. Здесь характерное время τ релаксации структуры, вязкого течения, диффузии и др., превышает год, что и определяет естественный предел возможностей измерения. Измерять скорость еще более медленных процессов уже очень трудно. Когда при охлаждении характерное время процесса τ последовательно превышает час, день и т.д., опытные данные становятся все более редкими, и почти полностью исчезают при времени процесса больше года. Понятно лишь, что атомарные процессы почти не идут.

Так, в справочниках [10] по свойствам стекол имеется множество данных до температуры стеклования, где вязкость составляет 10^{12} Па·с, а время релаксации структуры $\tau = \eta / G$ имеет величину порядка 0,1 ч, 1/10 часа. На следующий порядок величины вязкости от 10^{12} до 10^{13} Па·с приходится уже намного меньше данных [10]. Значительно сложнее измерять скорость процессов, если их характерное время составляет час и более.

При тонких измерениях «ползучести» металлов фиксируется очень медленное течение со скоростью, например, порядка 10^{-7} % /с [21], что соответствует времени единичной (100 %-й) деформации 10^9 с, или 3 года, и т.д. Обсуждаемая нижняя граница измеряемых скоростей процессов размыта. Условно можно принять, что при полном затвердевании, доступном измерению, время процессов возрастает до года.

Наиболее низкие относительные температуры $T/T_{\text{пл}}$, при которых еще есть данные по коэффициентам самодиффузии, в справочнике [21] оказались у следующих элементов:

Таблица 1.1

Элементы с наиболее низкими относительными температурами

	Zr	Cd	Fe	W	U	Sn	Pb	Se
$T/T_{\text{пл}}$	0,46	0,49	0,56	0,61	0,61	0,64	0,64	0,64

Для других элементов данные [21] по коэффициентам самодиффузии обрываются при более высоких температурах. Предельно низкие измеряемые значения коэффициентов самодиффузии действительно поддаются измерению около температуры T_0 , близкой к половине температуры плавления $T_{\text{пл}}$. Аналогичный вывод получается по данным [9].

В стеклообразных образцах тех же веществ атомарные процессы «прекращаются» (т.е. становятся недоступными для измерений) при несколько более низких температурах по сравнению с кристаллическими образцами. Вязкое течение или пластическая деформация при небольших нагрузках становятся незаметными при более высоких температурах по сравнению с диффузией и электропроводностью. Более подробное рассмотрение этих фактов — цель главы 6.

Те стадии процессов, которые около критической температуры протекают за время периода колебания τ_0 ($\sim 10^{-13}$ с), при температуре полного затвердевания $T_0 \sim 0,5T_{\text{пл}}$ продолжают год и больше, то есть имеют время на 20 порядков величины больше. Больше года составляет время релаксации структуры по Максвеллу $\tau = \eta / G$. Год и более продолжается та стадия диффузионного процесса, в течение которой среднеквадратичное смещение $(\Delta R)^2$ каждого атома увеличивается на его радиус. При охлаждении от $T_{\text{кр}}$ до температуры полного затвердевания $T_0 \sim 0,5T_{\text{пл}}$ вязкость увеличивается примерно от 10^4 до 10^{16} Па·с, коэффициент диффузии убывает от 10^{-3} до 10^{-23} см²/с, ионная электропроводность — от 10^2 до 10^{-18} ом⁻¹ см⁻¹, и т. д.

Экстраполяция таких зависимостей на более низкие комнатные температуры (298 К) часто дает характерное время процессов порядка геологической эпохи. Так, в промышленных процессах порошковой металлургии спекание порошка железа часто занимает 4 часа при 1 000 °С и 0,4 часа около температуры

плавления 1 535 °С. Отсюда экстраполяция по экспоненте до 298 К дает время спекания 10^7 лет.

В геологии действительно удается проследить некоторые процессы с характерным временем, например, несколько миллионов лет. Так, слой песка в течение геологической эпохи спекается в камень песчаник, а слой глины — в глинистый сланец. Удастся также проследить некоторые реакции минералообразования или процессы диффузии с характерным временем порядка геологической эпохи. Геология может служить для физхимии источником данных по очень медленным процессам, скорость которых не поддается лабораторным измерениям. С учетом данных геологии можно проследить изменение времени процессов уже не на 20, а, например, на 27 порядков величины, от периода колебания атома до геологической эпохи.

Теоретически при дальнейшем охлаждении ниже комнатных температур время процессов, которое уже не поддается измерению, и дальше возрастает по экспоненте $\exp(E/RT)$, пока редкие перескоки атомов с преодолением барьера E не станут осуществляться уже не за счет энергии теплового движения RT , но за счет квантового туннельного эффекта. После этого скорость процессов перестанет зависеть от температуры.

1.2. Затвердевание как нарастание жесткости структуры и энергий активации E , вызванное структурными взаимодействиями

Кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении. После выхода нескольких человек появляется простор для движения, и мы получаем модель жидкости.

Я. И. Френкель

Если в традиционной теории и в традиционной компьютерной модели нет существенных энергий активации E , то в действительности такие энергетические барьеры являются главным фактором, определяющим кинетические свойства реальной жидкости, стекла и кристалла. Появление таких барьеров при определенном охлаждении жидкости, а затем их рост и определяет затвердевание. При стекловании жидкости рост E и замедление процессов при охлаждении идет непрерывно на всем интервале полного затвердевания. Если наступает кристаллизация, часть общего замедления процессов на 20 порядков величины проходит скачком.

Реальные кинетические коэффициенты вязкости η , диффузии D , ионной электропроводности χ и др. зависят от температуры по экспоненте, например,

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E / RT).$$

Чтобы описывать реальные экспоненциальные зависимости скорости процессов от температуры, часто просто постулируют те энергетические барьеры E , которые в традиционной теории не получаются последовательным расчетом. Можно считать, что на интервале полного затвердевания от $T_{кр}$ до $T_0 = T_{пл}/2$ теория описывает лишь предэкспоненциальные множители типа η_0 , изменяющиеся на 1–2 порядка величины. В предэкспоненциальные множители по различным теориям обычно входят масса атомов M , температура T , размер атома D , плотность упаковки V_0/V , как и в теории плотных газов или жестких сфер. Часто эти множители считаются постоянными. Основное содержание реального затвердевания — это появление и рост энергетических барьеров E , рост жесткости структуры.

Так, у перегретой воды при температуре выше 200 °С практически незаметны отклонения вязкости от формул традиционной теории [7, 8], незаметны энергии активации, $E < RT$ (в таком состоянии вода бывает в паровых котлах при давлении пара 16 атм). Около 0 °С энергия активации E вязкого течения воды, определенная по температурному коэффициенту вязкости, достигает уже величины $E = 10 RT$:

$$E / RT = (\Delta \ln \eta / \Delta \ln T) = 10.$$

Если при 200 °С (на 174 °С ниже $T_{кр}$) вода ведет себя как простая жидкость, то около 0 °С она проявляет уже целый комплекс «аномалий» или квазикристаллических свойств. Если воду переохлаждать ниже 0 °С, не допуская ее кристаллизации, то при температуре –138 °С достигается точка стеклования $T_{ст}$, состояние твердого «водного стекла» [66, 101]. Здесь вязкость достигает, по определению точки стеклования, величины 10^{12} Па·с, что на 15 порядков величины больше, чем при 200 °С. Увеличение вязкости на 15 порядков величины соответствует появлению энергетических барьеров E высотой $E = 35RT$:

$$E = (2,3 \cdot 15)RT = 35RT.$$

Можно считать, что у всех веществ энергия активации вязкости в точке стеклования составляет примерно $E = 35 \cdot RT$. На интервале от $200 \text{ }^\circ\text{C}$ до $-138 \text{ }^\circ\text{C}$ энергия активации вязкости воды непрерывно возрастает в десятки раз примерно пропорционально T^{-3} [8].

При температуре полного затвердевания T_0 атомарные процессы замедляются на 20 порядков величины по сравнению с околокритическим состоянием; здесь энергии активации E достигают величины $E = 46RT$. В традиционной компьютерной модели и в традиционных теориях E остается незначительной, ($E < RT$) вплоть до области около абсолютного нуля ($T \sim 0$).

Все непрерывное нарастание жесткости структуры и энергий активации ($E \sim T^{-3}$) при охлаждении воды от $200 \text{ }^\circ\text{C}$ до $-138 \text{ }^\circ\text{C}$ и далее до T_0 можно назвать затвердеванием структуры, хотя этим термином часто называют одну лишь кристаллизацию. При полном затвердевании на 20 порядков величины замедляются все атомарные процессы. Коэффициент вязкости часто возрастает уже при кристаллизации или стекловании примерно на 15 порядков величины. Такое затвердевание, рост E в десятки раз, является основным явлением в кинетических свойствах реальной жидкости, кристаллического вещества, стекла. В этом плане вся теория кинетических свойств конденсированного вещества — это в основном теория затвердевания, теория роста энергетических барьеров E , которые выражают жесткость структуры.

В литературе имеется множество определений кинетических свойств вещества методом компьютерного моделирования (часто методом молекулярной динамики) в области твердого тела, (например, [11]). При этом все полученные значения кинетических коэффициентов вязкости, диффузии, ионной электропроводности и других оказываются «жидкостными». Например, вязкость кристалла или стекла в модели оказывается ... меньше, чем у подсолнечного масла, нередко меньше, чем у воды, и, например, на 15 порядков величины меньше реальных значений.

Расхождение других кинетических коэффициентов в действительности и их значений в традиционной модели твердого тела также достигает 15–20 порядков величины. Тем не менее, это огромное расхождение обычно остается незамеченным или неосознанным. Распространено убеждение, что «кристаллы отлично моделируются». Такое своеобразное положение создается в разных областях исследования, когда новые данные резко противоречат давней, глубоко устоявшейся идеологии, когда назревает кризис идеологии, ее ломка. Такие явления много раз отмечены в истории науки. Точная кинетическая теория концентрируется на первых двух порядках величины изменения скорости процессов, начиная от кри-

тической температуры; здесь расхождения с действительностью незаметны. Медленные процессы при низких температурах в основном оставляются эмпирическому анализу технологов.

Обработка большого количества опытных данных [7] показала, что энергии активации нарастают при охлаждении пропорционально T^{-n} , причем часто показатель $n = 2$. На интервале от состояния простой жидкости до точки стеклования как энергии активации, так и доля «вымороженных» атомов возрастают в десятки раз. E увеличивается от незначительных величин до $E = 35RT$. В ряде компьютерных экспериментов получилось увеличение энергий активации E пропорционально доле α_0 вымороженных атомов, пребывающих на нулевом энергетическом уровне.

$$E \sim F_{ст} \sim \alpha_0 \sim T^{-n},$$

причем часто $n = 2$.

Жесткость структуры и энергетические барьеры E , преодолеваемые при перегруппировках частиц, в этом случае нарастают примерно пропорционально числу вымороженных атомов.

Жесткость G химической связи двух атомов выражают (как и жесткость пружины) производной от силы F , действующей по данной связи, по координате, по длине этой связи L

$$G = dF/dL = d^2U/dL^2.$$

Здесь U — энергия связи. На опыте жесткость связи часто определяют по частоте ν колебаний атомов по данной связи; частота ν пропорциональна $G^{0.5}$. Аналогично устойчивость атомарной структуры по отношению к перегруппировкам атомов (или жесткость структуры) определяют по частоте колебаний системы по координате перегруппировки. Пониженная устойчивость системы проявляется как появление малых частот или «мягких мод» в спектре колебаний данной системы по опытным данным или по результатам моделирования. При увеличении внешних воздействий в модели такие мягкие моды или пониженные частоты колебания переходят в мнимые частоты, что соответствует переходу от пониженной устойчивости системы к абсолютной неустойчивости, к самопроизвольному нарастанию отклонений в структуре от ее исходной конфигурации, к самопроизвольной ускоряющейся перегруппировке частиц [8].

Стадии затвердевания, нарастания вязкости

Можно считать, что полное затвердевание, доступное измерениям — это замедление атомарных процессов на 20 порядков величины. Такое замедление происходит при охлаждении от околосверхкритической температуры до температуры полного затвердевания T_0 , которая у кристаллических веществ составляет примерно половину температуры плавления, $T_0 \sim 0,5T_{пл}$. В формулах вида

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E / RT)$$

уменьшение скорости процесса течения (или рост вязкости η) на 20 порядков величины соответствует увеличению энергетических барьеров E от нуля до величины $E = 46RT$, так как $10^{20} = \exp 46 = \exp(E / RT)$ при $E = 46RT$.

В перегретой жидкости около температуры $T = 0,8T_{кр}$ почти каждое колебание атома (или молекулы) по соответствующей координате может сопровождаться направленным смещением на расстояние порядка радиуса атома, или перескоком в соседнюю «дырку». Поэтому даже понятие «колебания», как и понятие модуля G , становится здесь несколько условными, но используется [20]. При полном затвердевании вероятность перескока уменьшается в 10^{20} раз, среднее время оседлой жизни атома возрастает до года.

Если при охлаждении жидкости не происходит кристаллизация, если она стеклуется, превращается в стекло, то отмеченное изменение кинетических коэффициентов на 20 порядков величины и рост энергетических барьеров E от нуля до $E = 46RT$ происходит непрерывно и прослеживается более подробно по опытными данным. При кристаллизации значительная часть этого изменения (часто от 4 до 15 порядков величины из 20, [7, 8]) происходит скачком в точке плавления. Однако нередко и у кристаллизующихся веществ большая часть общего роста жесткости структуры и энергий активации E приходится не на скачок при кристаллизации, а на непрерывное увеличение E на интервалах температур до и после точки кристаллизации [8]. Здесь также видно, что отождествлять затвердевание с кристаллизацией неправильно. Для ряда свойств больше половины общего нарастания энергии активации ΔE , которое соответствует полному затвердеванию, ($\Delta E = 46 RT$) приходится не на скачок при кристаллизации, а на плавное изменение E на интервалах температуры до и после кристаллизации.

Исследователи, измеряющие и анализирующие вязкость, выделяют ряд характерных стадий затвердевания (или загустевания жидкости) при охлаждении, и, соответственно, ряд стадий размягчения и разжижения вещества при

нагреве. При полном затвердевании ($E > 46RT$) можно считать, что достигается состояние *«абсолютно твердого» или «абсолютно хрупкого» тела*. Здесь $\eta > 10^{16}$ Па·с, незаметны какие-либо атомарные процессы, при обычных нагрузках нет признаков вязкого течения или пластической деформации. Тело сохраняет форму, если внешняя нагрузка не превышает предел прочности. При сильном ударе такое тело лишь хрупко разрушается почти без признаков течения. Характерное время процессов здесь больше года. Обычное силикатное стекло соответствует такому состоянию примерно при температуре 350 °С и ниже.

Когда при нагреве вязкость кристалла или стекла понижается до величины 10^{12} Па·с, ($\tau \sim 0,1$ ч) становится возможной уже значительная пластическая деформация или вязкое течение твердого тела; наступает стадия *деформируемого твердого тела*. В вискозиметрии говорят, что здесь достигается *точка стеклования* $T_{ст.}$, или условная граница твердого тела и жидкости. У силикатного стекла эта точка лежит около 500 °С [67], у металлических стекол на основе железа — около 600 °С. Многие металлы в кристаллическом состоянии при деформации, при обработке металлов давлением, показывают около точки плавления примерно такую же «ньютоновскую» вязкость $\eta = f/v$. Здесь f — величина действующих сил, v — скорость деформации.

При дальнейшем нагреве и понижении вязкости до 10^7 Па·с достигается консистенция *«мягкий асфальт»*, или *«точка размягчения»*. При таком состоянии стеклодувы формируют изделия из стекла. Студенты хорошо воспринимают сведения о том, что этому состоянию соответствуют твердые конфеты-ириски.

При дальнейшем нагреве достигается состояние *густой мед, или точка проседания* (10^4 Па·с), затем вещество становится *как глицерин или подсолнечное масло* (10^0 Па·с) и далее *как вода* (10^{-3} Па·с). При дальнейшем повышении температуры T и достижении околоскритической области ($T = 0,8 \cdot T_{кр}$) вязкость понижается еще примерно на порядок величины, достигается состояние *перегретой простой жидкости*. Лишь здесь энергии активации E реальных жидкостей становятся незаметными, практически нулевыми, $E \sim 0$, характерное время процессов приближается к периоду колебания τ_0 . У воды такое состояние достигается при перегреве до 200 °С [7]. Лишь здесь полностью оправдывается положение Ньютона — «в жидкости частицы движутся свободно», т.е. без преодоления заметных энергетических барьеров E (таблица 1.1).

Другие кинетические коэффициенты — диффузии D , ионной электропроводности χ и др. изменяются соответственно изменениям вязкости η [68–71]. Известен ряд уравнений, связывающих изменения этих коэффициентов — форму-

лы Стокса — Эйнштейна, Нернста и др., а также более сложные эмпирические соотношения.

В прошлом выделяли лишь два состояния — твердое, в котором тело сохраняет форму и частицы неподвижны, и жидкость, которая свободно течет. Теперь накоплено множество данных, которые охватывают непрерывное изменение вязкости и других кинетических свойства на 20 порядков величины и, соответственно, ряд стадий затвердевания.

Таблица 1.2

**Характерные значения кинетических коэффициентов
вязкости η , самодиффузии D , ионной электропроводности χ ,
времени релаксации T и приведенной энергии активации
вязкости E/RT на разных стадиях затвердевания**

Состояние.	Lg η	lg D	lg χ	-lg T , с	$T = \eta/G$	E / RT
Абсолютно твердое тело, $T < 0.7 \cdot T_{ст}$	> 16	> 23	> 19	< -6.5	$T > 1$ года	> 46
Точка стеклования, $T_{ст}$	12	9	4	-3	($T \sim 0,1$ час)	35
Точка размягчения Мягкий асфальт	7	8	3	2	10^{-2} с	23
Точка проседания Густой мед	4	7	2	5	10^{-5} с	16
Глицерин подсолнечное масло	0	6	1	9	10^{-9} с	9
Вода, 25 °С	-3	5	0	12	10^{-12} с	2
Вода, 200 °С	-4	3	-	13	10^{-13} с	0

Замедление всех процессов при охлаждении вызвано общей причиной — ростом жесткости структуры. В жесткой структуре атомам нужно при любых перегруппировках преодолевать высокие энергетические барьеры E , чтобы отойти от узла решетки или сетки.

Приведенные в таблице величины коэффициентов самодиффузии и ионной электропроводности относятся к веществам, которые состоят из примерно равноценных атомов или ионов, например, к металлам или солям типа NaCl.

Теперь отлажено стеклование многих жидкостей, которые раньше считались «по природе кристаллизующимися». Выросла целая промышленность металлических стекол. Очевидно, при хорошей лабораторной технике все жидкости, независимо от характера химической связи в них, можно в принципе провести через все перечисленные состояния (густой мед, мягкий асфальт и др.) и застекловать. Хотя у многих жидкостей промежуточные состояния труднодоступны и весьма нестабильны, имеют малое время жизни, меньше 10^{-3} с иногда, возможно, даже меньше 10^{-6} с.

Перечисленные в таблице 1.1 стадии нарастания вязкости и соответствующие изменения других кинетических свойств, отмеченный рост барьеров E — это тот опытный материал, который должна описать кинетическая теория жидкости и твердого тела. Основное явление здесь — это затвердевание, которое при стекловании идет как непрерывное нарастание жесткости структуры и E пропорционально T^{-n} при охлаждении жидкости.

Как отмечено выше, на интервале температуры от $T_{кр}$ до T_0 , где происходит полное затвердевание, скорость атомарных процессов в реальных веществах уменьшается на 20 порядков величины. При учете данных геологии можно проследить изменение скорости процессов на 27 порядков величины по сравнению с областью около критической температуры. Компьютерные эксперименты и точная кинетическая теория дают на этом интервале замедление процессов примерно лишь на один порядок величины, реже на два порядка, как и в газах. Например, в модели NaCl с ионным взаимодействием или в модели железа с осциллирующим потенциалом, процессы мало замедляются и при охлаждении до комнатных температур, где реальные изменения часто занимают время порядка геологической эпохи. Скорость вязкого течения, диффузии и др. в модели мало изменяется и в том случае, когда назначается температура около абсолютного нуля, например, $T = 10$ К, или $T = 1$ К.

Если реальное вещество около T_0 доходит до состояния абсолютно твердого тела, то в традиционной кинетической теории и в традиционной компьютерной модели оно остается «как вода», вязкость его меньше вязкости подсолнечного масла (10^0 Па·с), и часто не больше, чем у воды (10^{-3} Па·с). Характерное время процессов в жидкости при консистенции подсолнечного масла составляет примерно наносекунду, 10^{-9} с (табл. 1.1).

В большом компьютерном эксперименте на ПК часто выполняется до 10^5 шагов счета компьютера. Это соответствует времени жизни моделируемой системы порядка 1 000 периодов колебания атома или 10^{-10} с. Моделировать процесс длительностью наносекунду (10^{-9} с), не позволяют уже технические возможности компьютера. Мощность обычного компьютера недостаточна, например, для моделирования заметной стадии вязкого течения, диффузии, релаксации

напряжений в жидкости с консистенцией подсолнечного масла. Технически невозможно на ПК получить в модели «затвердевание» или «загустевание» жидкости хотя бы до консистенции подсолнечного масла. Даже на суперкомпьютере не удастся дойти до состояния «густой мед». Но, насколько нам известно, моделирование на суперкомпьютерах не дало качественно иных результатов по сравнению с обычными ПК.

За моделируемое время (меньше наносекунды) в модели кристалла у разных авторов проходит множество процессов. Идет релаксация структуры и напряжений, спекание, растекание, значительные стадии диффузии, ионной электропроводности, течение-деформация образца, и др. Но в реальных кристаллах за это время ничего не происходит; характерное время перечисленных реальных процессов в полностью затвердевшем кристалле больше года. Поэтому уже сам факт протекания таких процессов в модели за время компьютерного эксперимента доказывает «жидкостное» поведение системы, отсутствие затвердевания. Если в МД-модели твердого тела удастся моделировать какой-то процесс, то это уже явно не твердое тело, а жидкость. Но несмотря на множество таких фактов это противоречие остается незамеченным. Здесь ясно видна наша *поразительная слепота* по отношению к тем новым фактам, которые явно противоречат глубоко укоренившейся идеологии.

1.3. Структурные взаимодействия Fст, их зависимость от интенсивности атомарных квантовых эффектов

Структурные взаимодействия атомов как следствие квантового вымораживания атомарных степеней свободы

Мы понимаем, почему жидкость жидкая, но не понимаем, почему кристалл твердый. Кроме химических связей, которые мы знаем, в кристалле явно действуют еще и какие-то качественно иные силы.

Из дискуссий

Традиционная кинетическая теория оперирует обычными межатомными взаимодействиями, описанными в электронной теории химической связи. Эти взаимодействия определяются строением внешних электронных оболочек атомов. Движение атомов считается классическим, рассчитывается по формулам механики Ньютона. Теперь ясно, что в такой модели нет кристаллического строгого дальнего порядка, нет затвердевания и твердого тела. Поэтому в современных

книгах по физике твердого тела обычно почти не упоминается сама твердость или прочность; сейчас предпочитают обходить эти исходные понятия теории твердого тела, так как при традиционном подходе они оказываются непонятными, неудобными для анализа. Кинетическая теория сосредотачивается на первых 2-х порядках величины изменения кинетических свойств, которые она может описать. Точная теория обычно «не замечает» последующие 18 порядков этих изменений, которые исследуются экспериментально и наиболее важны технически.

В теории теплоемкости Эйнштейна (или Дебая) часть атомов кристалла (не менее примерно 10 %) «квантово-выморожены», находятся на нулевом энергетическом уровне. При большой доле α_0 вымороженных атомов теплоемкость C вещества оказывается пониженной по сравнению с классическим значением $3R$ на грамм-атом. Доля α_0 стремится к 100 %, а теплоемкость C стремится к нулю в пределе $T \sim 0$. Формулы Эйнштейна и Дебая применяются (с определенными оговорками) и к жидкостям, особенно при использовании решеточных или дырочных моделей жидкости.

Если принять, что вымороженные атомы неподвижны в течение элементарных актов диффузии, вязкости и др., то в модели получаются разумные значения энергий активации E . Такие «примороженные к узлам решетки» атомы создают в модели как бы «скелет» или каркас жесткой кристаллической решетки. Так как вымороженные атомы имеют минимальную энергию, то, очевидно, они находятся в узлах решетки кристалла или сетки стекла, жидкости. В предлагаемой модели некоторые частицы как бы «приморожены» к своим узлам и полностью неподвижны. Это мешает и другим соседним атомам далеко отойти от своих узлов решетки.

Корреляция структурных сил с интенсивностью атомарных квантовых эффектов

Вы никогда не сумеете решить возникшую проблему, если сохраните то же мышление и тот же подход, который привел вас к этой проблеме.

А. Эйнштейн

В некоторых процессах энергии активации E не связаны с жесткостью структуры и определяются энергией разрываемых связей. Вполне понятны энергии активации в таких процессах, как испарение жидкости или диссоциация молекул (например, $H_2 = H + H$). При этом активация сводится к разрыву суще-

ствующих химических связей без образования новых. В процессе поглощается тепло, равное энергии разрываемых связей. Считается, что энергия активации E равна энергии разрываемых связей и равна теплоте процесса: $Q = U_{вз} = E$.

При диссоциации молекул в газе (например, $H_2 = 2H$) активация сводится к разрыву внутримолекулярной связи $H-H$, при испарении воды — к разрыву межмолекулярных связей. Константы равновесия и скорости таких процессов можно назвать константами, обусловленными обычными химическими связями. Энергия разрываемых связей обычно почти не зависит от температуры T , поэтому энергии активации E также остаются практически независимыми от T .

Имеется тенденция аналогично толковать и энергии активации других процессов, связанных с жесткостью структуры, примерно так же, как и вполне понятные величины E испарения или диссоциации молекул. В традиционных теориях энергии активации E часто объясняется тем, что при перегруппировке атомов (например, при диффузионном скачке атома из узла решетки в дырку) сначала разрываются или ослабляются старые межатомные связи, и лишь после преодоления энергетического барьера E , после прохождения максимума энергии, образуются новые связи с новыми соседями переместившихся атомов. Величина энергии активации E получается равной энергии разрываемых связей, или их части. Но энергия каждой отдельной связи и суммарная энергия взаимодействия мало изменяется с температурой, поэтому и энергии активации E при таком традиционном анализе получаются почти постоянными, не зависящими от температуры. В действительности величины E увеличиваются при охлаждении в десятки раз [16, 22], часто примерно пропорционально доле $\alpha(0)$ вымороженных атомов. Поэтому традиционное истолкование приводит к многочисленным расхождениям теории и эксперимента.

Вязкое течение или диффузия, в отличие от испарения или диссоциации молекул, не сопровождаются тепловым эффектом. Система «находит» такие варианты перегруппировки атомов, что ослабление одних связей сразу же почти полностью компенсируется усилением других связей, без образования значительных временных повышений энергии E . В модели кристалл течет так же легко, как жидкость или жидкий кристалл.

Моделировали [8] диффузионный скачок атома из своего узла решетки в соседнюю дырку. Такой перескок оказывается трудным, если перемещающийся атом с трудом «протискивается» через зазор между соседними атомами, которые удерживаются у своих узлов. Если таких структурных сил нет, то соседние атомы легко «расступаются» перед прыгающим, смещаются из своих узлов решетки, и скачок получается почти безпрепятственным, $E \sim 0$. Диффузионные

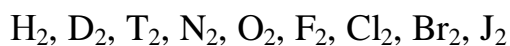
скачки или течение получаются в модели трудными, как в реальном твердом теле, только тогда, когда есть структурные силы, удерживающие атомы около своих узлов в решетке кристалла, например, если атомы квантово-выморожены и неподвижны.

Жесткость структуры и энергии активации E в некоторых наших компьютерных экспериментах нарастают при охлаждении примерно пропорционально доле α_0 вымороженных атомов, точнее — доле вымороженных степеней свободы по теориям теплоемкости Эйнштейна или Дебая. В других случаях энергии активации E изменялись быстрее, чем доля α_0 . Как расчетная доля вымороженных атомов α_0 , так и энергии активации E возрастают в интервале полного затвердевания (от околоскритической температуры до $T_0 \sim 0,5T_{пл}$) во много раз, от незначительных величин, не поддающихся определению ($E < RT$), до $E = 46RT$. При этом реальные измеряемые на опыте энергии активации E часто растут при охлаждении как T^{-n} , например, как $E \sim T^{-2}$ [7, 8].

В предыдущих книгах [7, 8] рассмотрено много корреляций опытных данных по интенсивности атомарных квантовых эффектов и параметров затвердевания. Выявляется четкая корреляция между ними. Так, температура плавления примерно в одинаковой мере определяется величиной атомарных квантовых эффектов и энергией обычных химических связей. В этой книге некоторые такие корреляции приведены в главе 6.

Выявляется зависимость приведенной температуры кристаллизации от интенсивности атомарных квантовых эффектов, от «степени квантовости» атомарной системы, от квантового параметра $h\nu/kT$, в простейшем случае — от среднего атомного веса $A_{ср}$. (Здесь $h\nu$ — энергия кванта колебательного движения). «Более квантовые» атомарные вещества, состоящие из легких атомов, имеют приведенную температуру плавления в 2–4 раза больше, чем вещества из тяжелых атомов и в 5–10 раз больше, чем температура упорядочения в модели. Атомарные квантовые эффекты выступают здесь как фактор, который при охлаждении приводит к более ранней кристаллизации-упорядочению, при более высокой температуре. Повышенная интенсивность атомарных квантовых эффектов способствует ранней кристаллизации и затвердеванию. Как уже отмечено выше, в космических пылевых кристаллах [196, 197] кристаллическая решетка образуется вообще без участия химических связей, без контакта пылинок, очевидно, за счет одних лишь квантовых эффектов.

У молекулярных кристаллов температура плавления более интенсивно зависит от атомного веса $A_{ср}$. Так, в ряду кристаллов из двухатомных молекул Э_2



температура плавления почти монотонно возрастает в 28 раз, от 14 К до 327 К, по мере увеличения атомного веса A от 1 у водорода до 127 у иода. При этом общая энергия связи $U_{\text{вз}}$ (энергия атомизации) таких кристаллов изменяется сравнительно немного (от 86 ккал до 25 ккал). Согласно традиционному подходу, примерно постоянной должна быть приведенная температура плавления $T_{\text{пл}}/U_{\text{вз}}$; в данном ряду веществ приведенная температура плавления дает более правильную корреляцию с атомным весом A и почти монотонно возрастает в 33 раза с увеличением A от 1 до 127.

Таблица 1.3

**Зависимость температуры плавления соединений
из двухатомных молекул X_2 от атомного веса A**

Элемент	H_2	D_2	T_2	N_2	O_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
A	1	2	3	14	16	19	35	80	127
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	14	19	21	63	55	53	173	266	387
$U_{\text{вз}}, \text{ккал}$	30	30	30	86	55	18	29	28	25
$T_{\text{пл}}/U_{\text{вз}}$	0,46	0,6	0,7	0,7	1,0	3	6	9	15

Лишь вещества из легких атомов образуют четко обособленные «жесткие» молекулы, которые слабо взаимодействуют с окружением, а их межмолекулярные реакции сопровождаются высокими энергиями активации химической реакции E_{x} . Тяжелые атомы не дают молекулярных жидкостей и межмолекулярных реакций, не образуют обособленных жестких молекул в растворах. Эта важная закономерность сейчас обычно остается незамеченной, как и многие другие закономерности, не согласующиеся с традиционной идеологией.

Из тяжелых атомов не образуются кристаллы с низкой температурой плавления, например, как у воды или углеводов, и не получают жидкости с низкой температурой кипения. Низкие температуры плавления и кипения при обычных значениях общей энергии связи $U_{\text{вз}}$ свидетельствуют об обособленных молекулах с малой энергией взаимодействия между молекулами. Общая энергии связи $U_{\text{вз}}$ молекулярных веществ (энергии атомизации) примерно такая же, как и у атомарных веществ, но ее основная часть приходится на внутримолекулярные взаимодействия. Молекулы слабо связаны друг с другом.

Таким образом, жесткость внутримолекулярных структур и величина энергетических барьеров E_x реакций четко коррелируют со степенью квантовости атомарной системы. Без участия легких атомов с большой «степенью квантовости» не образуются жесткие обособленные молекулы, молекулярные жидкости. Барьеры E процессов переноса увеличиваются при охлаждении жидкости в десятки раз соответственно росту интенсивности атомарных квантовых эффектов; в ряде случаев величины E нарастают примерно пропорционально доле α_0 замороженных атомов. Это приводит к интенсивным компенсационным эффектам КЭФ у структурных констант [8]. Таких эффектов нет у обычных констант, обусловленных обычными связями. Такие корреляции с высоким коэффициентом корреляции не бывают случайными; они ясно указывают на связь структурных взаимодействий с интенсивностью атомарных квантовых эффектов.

Аналогия бозе-конденсации и кристаллизации

Выявляются далеко идущие аналогии между кристаллизацией и квантовой конденсацией Бозе — Эйнштейна (БЭК). Анализ таких аналогий — задача главы 3.

При бозе-конденсации (БЭК) жидкого гелия его атомы концентрируются в одном состоянии движения под влиянием квантового статистического притяжения; отсюда сверхтекучесть He II. При кристаллизации атомы концентрируются в одинаковом геометрическом окружении, в одинаковых кристаллических ячейках структуры; отсюда дальний порядок кристалла. В классической модели, не учитывающей квантовые эффекты, размыты в широком интервале температуры оба рассматриваемых процесса, как концентрации атомов на низшем энергетическом уровне движения, так и их переход в одинаковые кристаллические ячейки структуры. Но оба процесса становятся «лавинообразными», приобретают характер реальных точечных или скачкообразных фазовых переходов, если ввести в модель квантовое статистическое притяжение, которое заставляет атомы концентрироваться в одном состоянии.

Кристаллизация и бозе-конденсация жидкого гелия идут практически при одной температуре 1,8 К, и оба процесса сводятся к переходу атомарной системы из классической области в квантовую. Бозе-конденсацию гелия (БЭК) отождествляют с переходом «нормальной» жидкости He I в состояние сверхтекучести He II.

Далее, в структурных взаимодействиях проявляется квантовое влияние того, идентичны ли, одинаковы ли взаимодействующие частицы, *свои они или чужие*. Так, добавка любой примеси, *любых чужих* частиц, независимо от их энерге-

тических характеристик, приводит к понижению температуры кристаллизации $T_{пл}$ чистой жидкости пропорционально криоскопической постоянной K ; например, у воды температура $T_{пл}$ понижается на $K = 1,86$ °С на единицу концентрации **любых чужих** частиц уже только потому, что они **чужие**. Аналогично добавка 1 % **любой** примеси к идеальному газу дает расчетное понижение температуры T_0 его бозе-конденсации (БЭК) на 0,66 % от T_0 .

Добавка **своих** частиц, например, добавка к чистому металлу изотопов того же элемента, не приводит к такому понижению $T_{пл}$. **Чужие** частицы почти «не пропускаются» в кристалл; растворимость любых примесей в кристаллическом веществе незначительна. Растворимость **своих** частиц обычно неограниченная. При смешивании двух различных, то есть **чужих** компонентов с примерно одинаковыми энергетическими характеристиками частиц получается легкоплавкая эвтектика с температурой плавления, например, в 1,7 раза ниже температуры плавления каждого чистого вещества. При смешивании **своих** частиц (например, изотопов) нет существенного понижения $T_{пл}$.

Немного исключений из этих правил встречается лишь в области тяжелых элементов, где атомарные квантовые эффекты менее интенсивны; там встречаются не эвтектические, а «сигарообразные» диаграммы плавления двухкомпонентных систем.

При этом эвтектические диаграммы плавления подобны диаграмме бозе-конденсации (БЭК) смеси двух идеальных газов. Почти одинаковым (например, в 1,7 раза) получается и понижение температуры перехода «в точки эвтектики» как при плавлении, так и при бозе-конденсации в двойной системе.

Примеси действуют **однонаправленно** не только на температуру плавления, но и на другие структурные свойства кристаллических веществ. Так, чистые металлы сравнительно мягкие, а добавка любых примесей повышает их прочность, а затем дает хрупкость. В жидкости примеси действуют «нормально», **разнонаправленно**; свойства жидкого раствора обычно близки к средней величине свойств компонентов.

Квантовый фактор различного влияния **своих и чужих** частиц проявляется в кристаллическом состоянии и не проявляется в жидкости, то есть в классической области. Это также свидетельствует о том, что в кристаллическом состоянии свойства определяется атомарными квантовыми эффектами.

Дальнодействие структурных сил

Конечно, какие-то явления как будто непонятны, но можно рассчитывать, что они получатся в модели при каких-то новых более сложных потенциалах взаимодействия.

Из дискуссии

Об особой природе структурных сил $F_{ст}$ свидетельствует также их большое дальнодействие на расстояниях 10^3 – 10^4 атомарных слоев и больше. Около упорядоченного и твердого участка структуры соседние участки проявляют повышенную жесткость и увеличенные энергетические барьеры E на расстояниях, например, 10^4 слоев. Обычные химические связи действуют в основном лишь на соседние атомы.

Термин *«структурные силы»* мы заимствуем из теории толстых пленок Б.В. Дерягина и др. [26, 155]. Если на поверхности кристалла расположена пленка жидкости, то ее структура, ее рентгенограмма и кинетические свойства жидкости в пленке обычно изменены на расстояниях до 1–10 мкм от поверхности кристалла, то есть на расстоянии 10^3 – 10^4 межмолекулярных расстояний или периодов решетки. Из кристалла как бы выступает дальнодействующее силовое поле таких структурных сил, которое изменяет вид структуры в пленке и жесткость структуры жидкости. Обычно увеличиваются энергии активации E диффузии, вязкости, увеличивается сама вязкость, и др. Свойства жидкости в пленке как бы приближаются к свойствам кристалла-подложки.

Обширные вычисления [26, 155] показали, что обычные химические связи, в частности, «ионно-электростатическая, молекулярная, адсорбционная и электронная компоненты химической связи» позволяют объяснить лишь тонкие пленки толщиной порядка нескольких нанометров, тогда как в действительности образуются толстые пленки с необычными свойствами толщиной 1–10 мкм, например, на 3–4 порядка больше, чем по теории. Поэтому и потребовалось ввести в теории пленок новый термин «дальнодействующие структурные (или поверхностные) силы». К счастью, этот вывод был принят и укоренился без таких острых конфронтационных дискуссий, к которым приводили многие другие отступления от традиционной теории. Б.В. Дерягин дальновидно опубликовал подобные результаты в соавторстве с самим Л.Д. Ландау и использовал самую смягченную терминологию. Однако это не способствовало, к сожалению, ясному пониманию сути изменений, которые нужно вводить в теорию.

Теперь ясно, что подобные силы необходимы не только для построения теории толстых пленок, но и для атомарной теории твердого тела. И в других вопросах при обобщении опытных данных нередко бывает сложно или невозможно объяснить явление какими-то особенностями известных обычных взаимодействий, описанных в теории химической связи. Тогда исследователи применяют термины «структурные свойства» и «структурные силы». Однако обычно дело не доходит до осознания и четкой формулировки того, что явно требуются такие структурные взаимодействия, которые качественно отличаются от обычных связей. Здесь требуется психологически сложный шаг — требуется признать, что опытные данные явно указывают на существование взаимодействий, качественно отличных от обычных химических связей, описанных в электронной квантовой теории связи. Психологически проще обойти или не замечать соответствующие данные опыта, или подыскивать для них какие-то «посильные пояснения». В подобных случаях, по выражению Р. Фейнмана, остается надеяться на то, что кому-то удастся «так проделать вычисления для сил связи, что получится правильный ответ» и в рамках обычных взаимодействий атомов. В предлагаемой модели структурные силы $F_{ст}$ обусловлены атомарными квантовыми эффектами, в частности, квантовым «вымораживанием» атомарных степеней свободы. Радиус дальнего действия R структурных эффектов (или сил $F_{ст}$) в пленках жидкости оказывается на 3–4 порядка величины больше, чем у обычных взаимодействий, которые в основном действуют лишь на соседние частицы. Физической основой такого дальнего действия может служить тот факт, что квантовое статистическое притяжение атомов-бозонов действует в пределах всей системы. Если же атом-фермион приобретает определенные квантовые числа, то тем самым он «запрещает» любому другому атому переход в то же состояние во всей системе. Правда, в квантовой теории остается неопределенным максимальный размер той «всей системы», в пределах которой справедливы квантовые запреты. Конкретная величина радиуса дальнего действия R квантовых запретов остается неопределенной. В опытных данных по дальнему действию структурных свойств выявляются конкретные значения такого радиуса R дальнего действия.

В твердом состоянии больше интенсивность атомарных квантовых эффектов и, соответственно, больше радиус дальнего действия структурных сил $F_{ст}$. Около поверхностей металл-газ или около межзеренных границ в металле кинетические и механические свойства твердого металла изменены также на расстояниях порядка 10 мкм, или даже 100 и 500 мкм, т.е. на расстояниях до 10^6 размера атома.

Тонкие нити стекла, проволочки металла, тонкие фольги проявляют повышенную удельную прочность. При измельчении зерна металла прочность обычно заметно повышается, уже начиная с размера зерна порядка $R = 500$ мкм. Это хорошо известные и широко используемые проявления «масштабного фактора прочности». На основе нитей стекла и углерода получают высокопрочные стеклопластики и углепластики для аппаратов космической техники.

В космических пылевых кристаллах структурные силы выстраивают пылинки в кристаллическую решетку также при расстояниях порядка $R = 500$ мкм между ними или порядка 10^6 размера атома [196, 197]. При этом нет контакта пылинок, нет химических связей, пылевой кристалл создается, очевидно, одними лишь квантовыми структурными дальнедействиями.

Свойства малых частиц коллоида также изменены по сравнению с более крупными частицами того же вещества во взвеси. Если измельчать частицы взвеси, при определенном размере частиц L свойства системы качественно изменяются, взвесь превращается в коллоид. Вода с крупинками кремневой кислоты превращается в силикатный клей, вода с крупинками желатина превращается в желе или в студень. В таких системах вся вода находится в состоянии структурированных вязких пленок, прилегающих к частицам твердого вещества; эти пленки воды перекрываются. Граничный размер частиц L (или толщина пленок воды между частицами коллоида) при таких переходах взвесь-коллоид называют коллоидным параметром.

Многочисленные опытные данные свидетельствуют о том, что радиус дальнедействия R стабилизирующих структуру эффектов велик по сравнению с радиусом действия обычных связей и имеет величину порядка коллоидного параметра L , $R \sim L \sim 1$ мкм, что на 3–4 порядка величины больше, чем у обычных химических взаимодействий. Обычные связи действуют в основном лишь на соседние атомы, на расстоянии порядка нанометра.

Если рассматриваются не только обычные водные коллоиды, а еще и аналогичные поликристаллические структуры, то там «коллоидный параметр» L достигает еще большей величины 10–100, даже 500 мкм. «Критические» значения величин R , L увеличиваются при переходе к более низким температурам и к более жестким структурам.

В поликристаллических веществах радиус дальнедействия структурных сил по порядку величины близок к минимальному размеру отдельного малого кристаллика, который еще полностью сохраняет точную решетку и огранку. Если переходить к все более мелким кристалликам, то при размере меньше R нарушается правильная огранка, вершины и углы между гранями сглаживаются, про-

исходит *глобуляция* [190] кристалликов, и соответственно изменяется решетка. Затем наступает и аморфизация структуры.

Структурные взаимодействия достигают нормальной величины в том случае, если они создаются действием достаточно большого числа частиц, если, например, в решетке кристаллика 10^{15} атомов и больше. Структурные силы, созданные действием соседних частиц в малом объеме, оказываются недостаточными для поддержания точной решетки и огранки. Малые наночастицы обычно имеют структуру, далекую от структуры больших объемов этого вещества, и от структуры «нормального» кристалла размером $R \sim L \sim 10$ мкм и больше.

Ю.И. Веснин называет *минимальным кристаллом* такой малый кристаллик, который еще сохраняет свойства больших кристаллов, сохраняет огранку и правильную решетку [137]. Большие кристаллы представляют как совокупность таких минимальных кристаллов, или блоков, которые часто разделены лишь цепочками краевых дислокаций. Отмечается далеко идущая аналогия такого малого кристаллика с молекулой [137]; применяется термин *надмолекула*. Ряд процессов идут не атомами или молекулами, а зернами или блоками. Элементарный акт такого процесса — преобразование зерна или соединение двух зерен (блоков) разных поликристаллов в один блок соединения, например, $Fe + Si = FeSi$. В.А. Алесковский называет подобные процессы *химией надмолекулярных соединений* [138], а блоки или зерна, участвующие в элементарных актах процесса, можно назвать *надмолекулами*.

Зерно или блок поликристалла, как и молекула, представляют собою участок правильной атомарной структуры с «правильным» полем сил $F_{ст}$. Вне пределов блока или молекулы поле сил $F_{ст}$ уже иное.

Если рассматривать поликристаллы с разным размером зерна, переходить к все более мелкозернистому поликристаллическому веществу, то при размере зерна меньше R нарушается правильная кристаллическая структура в пределах зерна. Если размер зерен меньше *минимального кристалла*, то решетка в пределах зерна становится неправильной, как и в малых кристалликах, а сами такие зерна становятся незаметными. Вся масса такого вещества будет состоять из переходных зон от одного неправильного зерна к другому без явно выраженных границ зерен. При измельчении зерна до величин меньше R поликристалл превращается в аморфное вещество, в стекло.

Если рассматривать водные взвеси с различным размером частиц, то при размере их меньше L не только взвесь переходит в коллоид, но нарушается и правильная кристаллическая решетка частиц. Так, можно приготовить взвесь мелких крупинок кристаллической кремневой кислоты в воде; при измельчении частиц

до размера меньше R получится силикатный клей, и при осаждении этого коллоида мы получим в осадке уже не исходное кристаллическое, а стеклообразное аморфное вещество.

Структура пленки жидкости и ее кинетические свойства на контакте с кристаллом изменяются полем кристалла на глубину порядка нескольких микрон от границы раздела, особенно при пониженных температурах. Видимо, примерно на такую же глубину от границы изменяются также структура и кинетические свойства кристалла. Обычно жидкость «размягчает» околоповерхностные слои кристалла, а поле кристалла увеличивает вязкость жидкости, приближает ее к твердому телу. Кристалл «отверждает» прилегающую жидкость, жидкость «разжижает» кристалл. В коллоидах при переходе к все меньшим размерам коллоидных частиц и пленок воды свойства жидкости и твердых частиц все более усредняются.

Так, крупинки алмаза с значительным размером D частиц, как во взвеси ($D > R$) являются эффективным материалом для «обдирки» трущихся поверхностей, для быстрого разрушения, снятия их поверхностных слоев. Наоборот, алмазная пыль с частицами коллоидных размеров ($D \ll R$) является эффективной присадкой к автомобильному моторному маслу и обеспечивает лучшее скольжение трущихся деталей, уменьшает износ двигателя. В таких фактах явно выражено различие в свойствах частиц с размером больше и меньше коллоидного параметра L или радиуса дальнего действия R структурных эффектов.

Сейчас для многих исследователей психологически сложно принять существование дальних действий, радиус действия которых на несколько порядков больше, чем у обычных химических связей. Неоднократно вспыхивали острые дискуссии по таким фактам. Теоретики, с одной стороны, соглашались, например, с тем, что в растворе коллоидные частицы «как будто действительно как-то чувствуют друг друга» [167], но тут же отказывались признать явление в целом.

Приверженцы традиционной теории часто сосредоточены на ее развитии и меньше внимания обращают на факты, не соответствующие теории. Их позиция, по выражению И.Е. Тамма, состоит в том, что «...есть изящная теория; опытные данные, вероятно, ошибочны, если они ей противоречат». В лучшем случае, считается, что такие факты ведут к очень ответственным выводам и поэтому подлежат множеству проверок и перепроверок. Это почти эквивалентно непризнанию таких фактов. Представляются странными, необычными или ошибочными факты, если они противоречат давней устоявшейся (даже древней) идеологии плотно сжатых атомов-шариков, связанных обычными химическими связями.

Подробное обсуждение опытных данных по структурным дальним действиям — задача главы 5.

Описание дальнего действия сил $F_{ст}$

Структурные взаимодействия вводили в компьютерную модель в виде доли α_0 «вымороженных» атомов, которые остаются неподвижными в течение элементарного акта диффузии, вязкости и др. Были опробованы также другие варианты введения в модель эффектов, стабилизирующих структуру, придающих ей жесткость. В одном варианте в традиционную модель добавляли небольшие силы притяжения $F_{ст}$ каждого атома к «своему» или ближайшему узлу решетки.

При введении доли α_0 «вымороженных» атомов мы полностью запрещаем этим атомам смещаться из узлов, но «разрешаем» свободно смещаться всем другим атомам. Было подобрано небольшое притяжение $F_{ст}$ всех атомов к узлам так, что затруднение перегруппировок этим притяжением будет эквивалентно полному запрету смещений части α_0 атомов. Применяли формулу:

$$F_{ст} = k \cdot \cos(4\pi\delta / d), \text{ при } \delta < d / 4. \quad (1.1)$$

Здесь $F_{ст}$ — величина силы притяжения рассматриваемого атома к «своему» узлу решетки. При росте отклонения δ от узла сила $F_{ст}$ притяжения атома к узлу сначала нарастает, потом убывает как $\sin(\delta/d)$ и затем, при $\delta > d$, считается нулевой; d — период решетки.

Такие силы $F_{ст}$ можно назвать **структурными, или взаимодействиями, стабилизирующими структуру**, придающими ей устойчивость к перегруппировкам атомов. Можно считать, что такое притяжение (1.1) атомов к узлам — это замена вымораживания атомов, эквивалентная по влиянию на стабильность структуры. Такой вариант часто более удобен для введения в программу моделирования.

Если структурные взаимодействия вводятся в форме сил $F_{ст}$ с потенциалом (1.1), то реальные значения энергии активации E получаются в модели в том случае, если энергия $U_{ст}$ таких структурных сил $F_{ст}$ имеет величину около теплоты плавления $Q_{пл}$ или около величины $RT_{пл}$. Модель дает разумный тепловой эффект затвердевания. При этом энергия «размораживания» атома (то есть его возбуждения, перевода с нулевого энергетического уровня на первый) равна $h\nu$ на одну степень свободы, или $3h\nu \sim RT_{пл}$ на атом, и по порядку величины также часто близка к теплоте плавления и к общей энергии $U_{ст}$ структурных взаимодействий. Здесь ν — частота колебаний, h — постоянная Планка.

При этом в общей энергии связи U (в энергии атомизации, в теплоте испарения) теплота плавления Q , как и энергия $U_{ст}$ структурных сил, составляют

лишь несколько процентов. Поэтому понятен тот факт, что определения многих термодинамических свойств в традиционной молекулярной модели обычно дают удовлетворительные результаты, хотя и не учитывают структурных взаимодействий.

Величина структурных сил в данной точке определяется средним отклонением δ от узлов, или средней «размытостью» структуры в большом окружающем объеме радиусом R порядка микрометра и больше, что соответствует участку структуры с числом частиц, например, 10^{12} – 10^{15} . Основная ячейка компьютерной модели часто содержит не более 10^3 частиц; в пределах основной ячейки интенсивность структурных взаимодействий будет практически постоянной, как это записано в формуле (1.1). На атомарную систему в модели как бы накладывается небольшое по энергии постоянное упорядочивающее поле, которое при температуре ниже $T_{пл}$ приводит к появлению правильной решетки.

Переход от решетки одного зерна к решетке другого зерна или переход от поверхностных слоев с особой структурой и жесткостью к «нормальным» объемным слоям проходят на расстояниях порядка R , например, микрометр, то есть 10^3 – 10^4 периодов решетки.

Чтобы описывать такие плавные изменения сил $F_{ст}$, учесть дальноедействие структурных сил, дополнили формулу (1.1) и приняли:

$$F_{ст} = k_0 \cdot \cos(4\pi\delta/d) / \delta_{ср}^{-3} \text{ при } \delta < d/4, \quad (1.2)$$

где $\delta_{ср} = \sum \delta_i \cdot R_i^{-3} / \sum R_i^{-3}$ при $R_i < R_\phi$.

Здесь среднее отклонение $\delta_{ср}$ атомов от узлов решетки вычисляется суммированием отклонений δ_i соседних атомов по большому объему с радиусом, равным физическому радиусу дальнегодействия структурных сил R_ϕ . Согласно (1.2), каждый атом вносит вклад δ_i в суммарное среднее отклонение $\delta_{ср}$ атомов от узлов решетки, и, тем самым, в создание (или в размытие) общего упорядочивающего структуру поля сил $F_{ст}$. С другой стороны, повышение интенсивности общего упорядочивающего решетку поля $F_{ст}$ препятствует атому далеко отклоняться от своего узла решетки, уменьшает δ_i . Переход к более строгому порядку с меньшими отклонениями частиц δ_i от узлов приводит к росту сил $F_{ст}$, что опять приводит к уменьшению δ_i и, соответственно, к новому росту сил $F_{ст}$.

В этом плане формула (1.2) подобна уравнениям теорий «среднего или самосогласованного поля», в частности, теории ферромагнетизма Кюри — Вейсса. В этой теории элементарный магнитный момент каждого атома вносит тем

большой вклад в общее магнитное поле M образца, чем точнее этот элементарный момент ориентирован по полю. Усиление поля приводит к более строгой ориентации атомов по полю, что в свою очередь, усиливает вклады атомов и общее поле M и обеспечивает рост M . Поэтому при пониженной температуре процесс упорядочения становится «лавинообразным». При температуре ниже «точки Кюри» магнитные моменты почти всех атомов выстраиваются по совместно созданному ими полю, и получается ферромагнетик.

В атомарной системе со структурными взаимодействиями (1.2) также будет своя «точка Кюри», температура плавления, ниже которой почти все атомы будут упорядочены, т.е. будут пребывать около своих узлов решетки при малых δ_i , и наступит строгое упорядочение, появится кристаллическая структура. Математически упорядочение-кристаллизация будет подобна магнитному упорядочению.

В атомарной системе с силами $F_{ст}$ (1.2) выше точки плавления будет нарушен строгий дальний порядок, интенсивность сил $F_{ст}$ уменьшится и будет быстро убывать при дальнейшем нагреве. Жесткость структур и энергетические барьеры E в модели также будут убывать при нагреве. Согласно опытным данным, величины E убывают пропорционально T^{-n} , часто как T^{-2} .

В то же время структурные взаимодействия $F_{ст}$, обеспечивающие дальний порядок, согласно формуле (1.2), не исчезнут полностью. Атомам будет энергетически несколько выгоднее все же находиться не очень далеко от узлов бывшей решетки; и в жидкости могут быть элементы размытого дальнего порядка. Это подтверждается опытными данными о «наследовании» жидкостью элементов структуры расплавляемого кристалла, а в ряде случаев — и зернистой структуры расплавляемого поликристалла. Такие данные рассмотрены в главе 4.

Наблюдаемый радиус дальнего действия R , т.е. реальный равновесный размер упорядоченных областей, может отличаться от физического радиуса $R_{ф}$, то есть от размера области, по которой ведется суммирование в формуле (1.2). Одни и те же физические взаимодействия при низких температурах способны упорядочивать более крупные области. Например, в силикатном клее при повышенных температурах требуется более глубокое измельчение частиц, чтобы жидкая взвесь превратилась в вязкий коллоид, началось бы повышение вязкости, и выявились бы другие коллоидные эффекты. В поликристаллических сплавах размерные эффекты начинаются уже при размере зерна 10–100 мкм, тогда как в водных растворах они обычно заметны лишь начиная с размера частиц 1 мкм и меньше.

По традиционным представлениям, механические свойства вещества изменяются скачком при переходе границы твердого тела с жидкостью, практически

в пределах одного монослоя. Теперь опытные данные по толстым пленкам свидетельствуют о том, что переходная зона занимает 10^3 – 10^4 , иногда даже 10^5 монослоев. Например, на границе вода-лед имеются слои с вязкостью как у воды, далее «как подсолнечное масло», густой мед, как мягкий асфальт, размягченное твердое тело и нормальный лед. Каждый такой слой может содержать, например, 10^3 молекулярных монослоев.

Дальнодействующие структурные силы способны «сцепить» атомы в кристалл, или в большие блоки, зерна в составе поликристаллического вещества. Если обычные превращения идут атомами, то структурные перестройки, как правило, идут зернами или блоками. Элементарный акт процесса — не скачок атома, а перестройка блока. Прямые эксперименты свидетельствуют о блоковом механизме полиморфных превращений, плавления-кристаллизации, намагничивания ферромагнетика, спекания, образования соединений — интерметаллидов, и др. По выражению Алесковского, здесь *химия надмолекулярных соединений*. Реагируют не атомы и молекулы, а *надмолекулы* — блоки, зерна. Блоками идут, очевидно, процессы течения не только кристалла, но и реальной жидкости; блоки перемещаются как целое при течении жидкости. Ряд фактов, которые сейчас непонятны, получают естественное объяснение, если допустить, что в жидкости может сохраняться зернистая структура плавящегося поликристалла (глава 4).

В целом опытные данные позволяют вполне однозначно отличить структурные свойства, процессы и структурные константы от обычных. В настоящее время это различие остается незамеченным или неосознанным, очевидно, лишь вследствие давления традиционной идеологии; мы «насильственно» объясняем особенностями обычных химических связей явления, обусловленные структурными эффектами $F_{ст}$. Отсюда обсуждаемые противоречия и трудности традиционной теории.

В частности коэффициенты вязкости, диффузии, а также другие константы, обусловленные структурными силами, дают интенсивные компенсационные эффекты (КЭФ). У таких констант изменения энергии активации E на 50–100 % компенсируются изменениями предэкспоненциального множителя. У констант, обусловленных обычными взаимодействиями, степень компенсации составляет лишь несколько процентов, КЭФ незначительны.

Таким образом, жесткость атомарных структур и энергии активации E обусловлены не обычными химическими связями, а качественно иными структурными силами (или эффектами) $F_{ст}$, которые обусловлены, очевидно, атомарными квантовыми эффектами и коррелируют со «степенью квантовости» атомарной системы. Структурные эффекты можно вводить в компьютерную модель в виде

доли квантово-вымороженных атомов. В самом первом (или в нулевом) приближении эти силы можно представлять также в виде притяжения атомов к узлам решетки $F_{ст}$ (1.2) с небольшой энергией порядка теплоты плавления. Затвердевший участок структуры способствует твердению соседних участков на больших расстояниях; в этом смысле радиус дальнего действия структурных сил превосходит дальнее действие химических связей, например, на 3–4 порядка величины, или даже на 6 порядков при низких температурах. Без таких структурных сил не получается в модели затвердевание, твердое тело, жесткие внутримолекулярные структуры, энергетические барьеры E .

Простая или безструктурная жидкость

У нас на все особенности структуры одно объяснение — направленность ковалентных связей! Это как мусорный ящик, куда сваливают все непонятное.

Из дискуссий

Традиционная теория не объясняет не только затвердевание и жесткость атомарных структур; обычно непонятными остаются и сами структуры. В модели при наиболее надежных сферически-симметричных потенциалах упорядочение-кристаллизация приводит к плотнейшей шаровой упаковке с координационным числом 12. Если учитывать направленные связи p -электронов, то можно понять образование некоторых решеток с преобладанием почти прямых углов между межатомными связями. Но в действительности имеется мало кристаллов с такими понятными решетками. Вместо этого существует множество структур со сложными, «странными», прихотливыми, непонятными, часто с «ажурными» решетками и с множеством фазовых переходов между ними.

У кремнезема SiO_2 найдено уже более 10 полиморфных модификаций; более 10 их и у обычного льда. У железа 4 таких модификации, у полония — 6, и т.д. Число известных решеток-соединений намного возрастает при переходе к двойным системам, и, тем более к тройным. В двойной системе $A-B$ часто выявляется, например, 5 решеток-соединений A_mB_n уже и при одной температуре. Говорят, что атомам в кристалле почему-то не сидится на месте, и они часто перестраивают решетку при изменении температуры, давления, при изменении концентрации примесей, размера кристалликов. Много новых структур найдено в экспериментах по наночастицам, а также в опытах по переохлаждению жидко-

стей, в том числе об наружены экзотические квазикристаллы [142] с дальним порядком, но без трансляционной симметрии, с «запрещенными» в кристаллографии осями симметрии пятого порядка. В политипических кристаллах некоторые особенности структуры повторяются с интервалом, например, 100 или 500 периодов решетки. Для объяснения такого непонятного многообразия решеток и превращений между ними явно недостаточно и обычной ссылки на ковалентные направленные связи. Чтобы получить подобные необычные решетки в предлагаемой модели со структурными силами $F_{ст}$ (1.2), нужно, очевидно, принять, что решетка центров притяжения этих сил $F_{ст}$ может иметь геометрию необычных реальных решеток.

В образовании атомарных структур всегда участвует короткодействующее межатомное отталкивание. Структуры, которые образуются под действием одного лишь отталкивания атомов-шариков, или структуры системы жестких сфер, хорошо изучены как аналитически, так и в различных моделях. Можно сказать, что у жидкости и у кристалла всегда есть мотив структуры системы жестких сфер. В компьютерной модели со сферически-симметричными взаимодействиями такое отталкивание и является практически единственным мотивом структуры. Структура почти не изменяется, если «выключают» межатомное притяжение при постоянной плотности, оставляют только отталкивание жестких сфер. Межатомное притяжение при данной плотности само по себе мало влияет на структуру. Много экспериментов по этим структурам выполнено не только с компьютерными, но также с пузырьковыми и шариковыми моделями. Дж. Бернал моделировал такие структуры, насыпая много небольших шарикоподшипников в какую-то емкость.

Ближе к реальности те структуры, которые образуются в модели с движущимися твердыми шариками. В аппаратах розыгрыша лото подобные шарики приводятся в движение механическими толчками извне. Можно насыпать в аппарат столько шариков, что в неподвижном состоянии они заполнят его примерно наполовину; затем при движении они образуют однородную плотную массу движущихся и сталкивающихся шариков с плотностью, например, 50 % или 55 % от плотности плотнейшей шаровой упаковки. Первый случай (50 %) в теории жестких сфер соответствует жидкости, а второй — кристаллу в точке плавления. Если из такой модели кристалла с плотностью 55 % выпустить несколько шаров, как это делается в таких аппаратах, то должна получиться модель плавления.

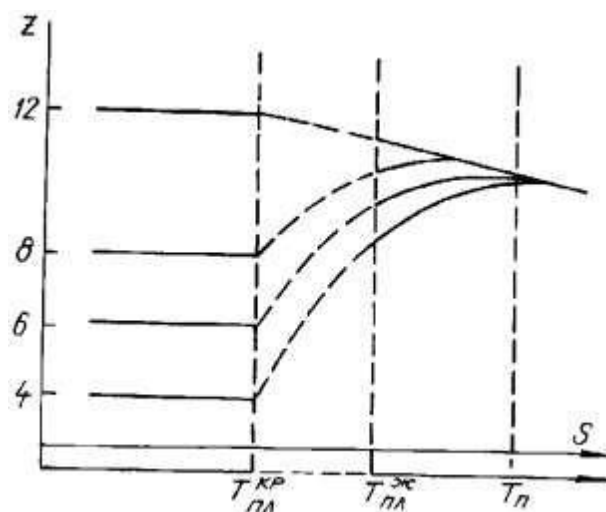


Рис. 1.1. Схема изменения координационных чисел при охлаждении перегретой простой жидкости и кристаллизации. При температуре $T_{пл}$ перехода простой жидкости в реальную координационное число Z жидкости начинает убывать и приближаться к Z кристалла (к 8,6 или к 4)

Так как шары в аппаратах лото движутся и сталкиваются, как бы «совершают тепловое движение», то такая модель ближе соответствует реальному веществу, чем насыпка неподвижных шаров в модели Бернала. На такой модели можно, очевидно, убедиться в том, что упорядочение системы при ее уплотнении ее до 55 % не приведет к затвердеванию, не даст свойства прочного кристаллического вещества. Масса движущихся шариков в аппарате при «кристаллической плотности» 55 % будет перемешиваться, «течь» почти так же, как при жидкостной плотности 50 %.

Структура жестких (или мягких) сфер часто рассматривается как исходная, очевидная, само собой разумеющаяся, общеизвестная. Если проявляется только этот тривиальный мотив структуры, то систему можно назвать **безструктурной**, в ней незаметно влияние структурных сил $F_{ст}$. В плотном газе или в перегретой простой жидкости, где нет жесткости структуры и нет энергий активации E , обычно проявляется лишь этот тривиальный мотив структуры.

При низких температурах в массе жестких сфер образуется плотнейшая шаровая упаковка с координационным числом 12; при плавлении и нагреве жидкости структура размывается, координационное число Z понижается от 12 до 10–11 и далее, рис. 1.1, верхняя кривая.

В теории и в модели кристаллизация обычно рассматривается как переход к плотнейшей шаровой упаковке с координационным числом $Z = 12$. Но реаль-

ные решетки редко соответствуют плотнейшей шаровой упаковке, часто имеют пониженное координационное число меньше 12; так, у ОЦК-железа $Z = 8$, у алмаза $Z = 4$, у графита $Z = 3$. При более низких температурах в кристаллическом состоянии выявляется уже огромное разнообразие нетривиальных, непонятных структур и множество точечных переходов между ними. Известно, что часто встречаются определенные последовательности решеток.

Сейчас трудно ожидать, что из современной квантовой теории атомарных систем удастся получить геометрические особенности структурных сил и, соответственно, понять нетривиальные мотивы структуры и последовательность многочисленных перестроек решеток. Скорее обобщение данных по таким перестройкам решеток позволит сделать выводы о геометрии самих квантовых эффектов. Пока приходится считать, что при полиморфном превращении притяжение к одним узлам сменяется притяжением атомов к другим узлам изменяющейся решетки.

При охлаждении перегретой простой жидкости ее вязкость становится уже заметно больше тех значений, которые дает традиционная кинетическая теория и традиционная компьютерная модель (у воды — при температуре ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Вместе с появлением повышенной вязкости, определенной жесткости структуры и заметных энергий активации E часто начинает понижаться координационное число Z жидкости от нормальной величины $Z = (10-11)$ к пониженным значениям, характерным для кристаллов данного вещества, рис. 1.1. Говорят, что в жидкости при охлаждении начинают уже проявляться те структурные силы, которые затем ниже $T_{пл}$ приведут к образованию кристаллических решеток с малыми Z . Нетривиальные мотивы структуры реальной жидкости и кристалла сходны, взаимосвязаны. Квазикристаллические особенности жидкости часто более явно выражены сразу после расплавления. В некоторых жидкостях выявляются и размытые перестройки структуры, напоминающие полиморфные превращения в кристаллическом состоянии.

Особые мотивы структуры с малыми числами Z (8, 6, 4, 3) явно видны в кристалле и в размытом виде прослеживаются в жидкости, рис 1.1. Можно считать их проявлением квазикристаллических свойств реальной (непростой) жидкости с повышенной вязкостью.

Сходство рентгенограмм органических жидкостей и кристаллов констатировал, как известно, ещё Г. Стюарт [30]. Возникло представление о кластерах или сиботаксисах, т.е. о динамических группах молекул с некоторым ориентационным и позиционным упорядочением, подобным кристаллическому. Так как анализировали органические жидкости, то в духе традиционного подхода пред-

ставлялось естественным объяснить появление сиботаксисов несферичностью молекул и направленностью связи. Однако В.И. Данилов констатировал затем сходство рентгенограмм жидкости и кристалла и для металлов [127]; расплав «наследует» нетривиальные особенности структуры расплавляемого кристаллического металла, непонятные при анализе на основе обычных химических связей. К настоящему времени накоплено много данных по такой наследственности. При этом мы не можем приписать направленность связи «хорошим» металлам со сферически-симметричными облаками внешних s -электронов или атомам благородных газов. Между тем они проходят те же изменения структуры и затвердевают по тем же закономерностям, как и элементы с направленными p - и d -электронами; они также проходят превращения типа ОЦК-ГЦК и др.

Таким образом, при незначительных квантовых эффектах обычные химические связи обеспечивают лишь определенную плотность конденсированного вещества. Атомарные жидкости со сферически-симметричными взаимодействиями около критической температуры являются простыми и безструктурными, т.е. проявляют лишь тривиальный мотив структуры системы жестких сфер. При охлаждении вместе с повышенной вязкостью, жесткостью структуры и барьерами E , в жидкости появляются и нетривиальные мотивы структуры. Затем наступает кристаллизация и далее обычно еще несколько раз изменяется тип решетки при полиморфных превращениях, что обусловлено структурными взаимодействиями $F_{ст}$.

1.4. История вопроса

***Что такое затвердевание. Традиционное толкование:
затвердевание — это кристаллизация-упорядочение***

Исследовать надо то, что как-то понятно, где наметился успех. А если все равно непонятно, то зачем время тратить?

Из дискуссии

Сейчас затвердевание часто отождествляют с «кристаллизацией», т.е. с упорядочением в традиционной модели атомов-шариков, особенно после того, как рентгенография показала четкое отличие структуры кристалла от структуры жидкости.

По первоначальному или буквальному смыслу слова затвердевание — появление твердости, переход легко текущей жидкости в прочное твердое тело. Затвердевание — это очень большое изменение механических и кинетических свойств вещества вследствие роста жесткости атомарной структуры, роста энергетических барьеров E . До появления рентгенографии (1912 г.) это был основной подход [54], а одной из главных целей теории считался расчет прочности, твердости материалов, очень важный практически. Однако на пути построения такой атомарной теории затвердевания возникли очень большие трудности, и, соответственно, это направление стало привлекать все меньше внимания. Теперь компьютерные эксперименты ясно показали, что механическое и кинетическое затвердевание вообще невозможно «честно» получить в рамках традиционной теории, при обычных взаимодействиях атомов. Поэтому в книге по физике твердого тела сейчас нередко почти не упоминается само исходное понятие твердости или прочности; из теории твердого тела выпадает само исходное понятие «твердость». Считается, что если прошло упорядочение-кристаллизация, то наступило и затвердевание.

Трактовать затвердевание как результат упорядочения-кристаллизации явно недостаточно; в настоящее время это видно уже из того, что при переходе обычной жидкости в жидкий кристалл определенный дальний порядок устанавливается без затвердевания. С другой стороны, при переохлаждении и стекловании жидкости затвердевание происходит без появления признаков дальнего порядка, вообще почти без изменения атомарной структуры.

Когда какие-то явления «упорно не поддаются» теории, то со временем им уделяется все меньше внимания, и для этих явлений обычно нет и хороших обобщений соответствующих опытных данных. Согласно А. Эйнштейну, «будем ли мы наблюдать данное явление, зависит от того, какой теорией мы пользуемся». Хотя теория затвердевания, как и вся атомарная кинетическая теория жидкости, стекла, кристалла, очень важны практически, хотя затвердевание — это совершенно очевидное, распространенное, даже повседневное явление, сейчас требуется значительная кропотливая работа по сбору и обобщению данных, чтобы представить общую схему изменения кинетических свойств и нарастания барьеров E , (или жесткости атомарных структур) при охлаждении. Сейчас нелегко количественно выразить то реальное изменение свойств, которое должна описать корректная атомарная теория затвердевания. Требуется значительная работа, чтобы представить те количественные параметры затвердевания, которые должна описать последовательная кинетическая теория конденсированного состояния вещества, т.е. теория реальных жидкостей и твердых тел. Обзор результатов такой работы — цель главы 6.

Например, механические свойства кристаллического вещества характеризуют обычно величиной предела прочности, а механические свойства жидкости — величиной вязкости. В этом смысле жидкость и кристалл — качественно разные, несопоставимые состояния, и невозможно ответить на вопрос — каково количественное изменение свойств при затвердевании?

Традиционная идеология: затвердевание — следствие упорядочения и плотного сжатия атомов-шариков в кристалле

Традиционную теорию надо применять для того, чтобы вычислять предэкспоненциальные множители. Основной фактор затвердевания — энергия активации E — привносится квантовыми эффектами.

Из дискуссии

Сейчас распространено мнение, что основные вопросы атомарной теории кристалла давно и вполне решены, и вполне понятны причины его прочности, дальнего порядка. Лишь при более подробном анализе имеющихся подходов выясняется, что эта проблема «относится к числу сложнейших». Здесь «не существует не только последовательной теории, но нет даже некоторой общепризнан-

ной идеологии» [56], что «никто не рассчитал последовательно прочность металла» (Займан) и другие отличительные свойства кристаллов.

Рассмотрим историю вопроса о затвердевании, развитие тех взглядов, которые привели к существующей парадоксальной ситуации, когда множество определений кинетических свойств кристалла в модели дают лишь свойства простой жидкости.

Очень давно, (даже с древности) формировалась идеология, согласно которой атомы можно представить в виде твердых шариков, и причиной затвердевания можно считать уплотнение и упорядочение в системе классических атомов-шариков. Согласно Ньютону, в твердом теле «частицы неподвижны» потому, что они *плотно сжаты*, а в жидкости они *свободно движутся*, поэтому жидкость уступает всякой силе. Эти взгляды Ньютона развивал его последователь Р. Бошкович [1, 17]. Согласно Я.И. Френкелю «кристалл подобен толпе, *плотно сжатой* в закрытом помещении; после выхода нескольких человек появляется простор для движения, и мы получаем модель жидкости» [5].

Еще атомисты Древнего мира говорили о том, что атомы-шарики, «разъединяясь и складываясь в различных сочетаниях, образуют все вещи» [1, 17], как твердые, так и жидкие.

Согласно М.В. Ломоносову [36] жидкость свободно течет потому, что атомные цепочки в ней могут двигаться, не задевая другие цепочки. Затвердевание происходит вследствие уплотнения структуры рис. 1.2, роста числа «прикосновений» (роста координационного числа Z) и «частицы крепкий союз твердости обретают, потеряв жидкость». Ломоносову удалось также закристаллизовать ртуть и показать, что в твердом состоянии ее «можно ковать обухом»², т.е. твердая ртуть проявляет механические свойства пластичного металла. Кристаллизация ртути подтверждала универсальность затвердевания.

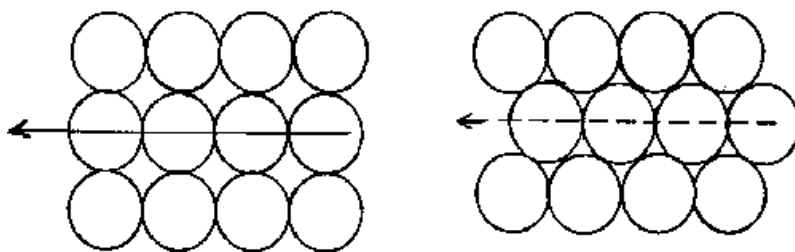


Рис. 1.2. Схема плавления-кристаллизации по М.В. Ломоносову.

Затвердевание соответствует превращению структуры типа «простой куб» (жидкость) в гранецентрированный куб (кристалл)

² Вероятно, в лаборатории М.В. Ломоносова был почти единственный способ испытать механические свойства полученного твердого шарика кристаллической ртути — это возможность расплющить его ударом топора — «обухом».

В кинетической теории газов и жидкостей около критической точки идеология атомов-шариков привела к хорошим результатам. Идеологии часто самоукрепляются со временем, если не встречаются резко противоречащих им фактов. Сейчас ясно, что в случае твердого состояния необходима ее ломка, учет атомарных квантовых эффектов. Но такая ломка устоявшейся идеологии очень затруднительна психологически.

Теория разреженных газов, теория Ван-дер-Ваальса

Будете ли вы наблюдать данное явление, зависит от того, какой теорией вы пользуетесь.

А. Эйнштейн

Идеология жестких атомов-шариков (или теория жестких сфер) позволила в XIX в. построить совершенную теорию разреженных газов (Больцман, Максвелл и др.). Затем в теории Ван-дер-Ваальса практически та же идеология с добавкой межчастичного притяжения позволила описать испарение, а также кинетические свойства перегретых (или «простых») жидкостей.

Кинетические свойства многих «хороших» металлов и благородных газов удовлетворительно описывались такой теорией почти во всем интервале жидкого состояния, почти до температуры кристаллизации $T_{пл}$. Лишь в последнее время, в связи с интенсивным изучением жидкостей, около точки плавления и у этих жидкостей выявляется много явных отклонений от простой традиционной теории.

Жидкости, описывавшиеся традиционной теорией (практически — теорией жестких сфер) стали считать *простыми*, а их кристаллизацию — основным случаем, «атомом водорода» всей теории затвердевания. Предполагалось, что эти свойства простых жидкостей обеспечиваются сферически — симметричными взаимодействиями в них, например, кулоновскими взаимодействиями ионов или дисперсионными силами в благородных газах, с потенциалами Леннарда — Джонса, Борна — Майера и др.

Изменение кинетических коэффициентов от околочитических состояний до температуры кристаллизации у простых жидкостей не превышает один-два порядка величины, и не выявляются значительные энергии активации E . Здесь удовлетворительно согласуются традиционная теория, компьютерная модель и действительность.

В простых жидкостях выполняется формула Стокса — Эйнштейна традиционной теории $D = kT/6\pi R\eta$, которая связывает коэффициенты диффузии D

и вязкости η , показывает, что подвижность частиц жидкости одинакова в вязком течении и в диффузионном процессе. Подобная формула Нернста показывает, что такая же подвижность проявляется и в процессе ионного электропереноса. В твердом теле формулы Стокса — Эйнштейна, Нернста и др. не выполняются, как и другие закономерности традиционной теории; получаются большие ошибки, например, на 10 порядков.

У простых жидкостей большие расхождения теории или модели с действительностью начинаются лишь в труднодоступной области переохлажденной жидкости; поэтому эти расхождения не привлекали внимания. Правда, многие жидкости и выше точки плавления показывали намного более высокую вязкость, и более медленную диффузию, чем по традиционной теории. Смолы и силикатные системы нередко вообще не удается закристаллизовать, они затвердевают в аморфном состоянии, непрерывно увеличивая вязкость при охлаждении. Такие жидкости называли *непростыми*, как бы *нехорошими*, трудными для теории, в отличие от *хороших* жидких металлов. Вязкие жидкости рассматривали как своего рода досадные исключения из теории. Такие свойства часто объясняли направленными ковалентными связями. Разрабатывалось представление о каркасах из жестких ковалентных связей в структуре жидкости, которые и придают ей жесткость.

Кинетические свойства околокритических состояний, а также свойства простых жидкостей, как и свойства разреженных газов, также удовлетворительно рассчитываются через параметры M , D , T в системе жестких атомов-шариков. Эти яркие успехи теории жестких сфер произвели столь большое впечатление, что и сейчас предпринимается много попыток аналогично решить проблемы кинетических свойств как реальной вязкой жидкости, так и кристалла, показать, что кристалл «подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении», и др. Очень трудно продвигается понимание того, что для описания прочности кристалла и высокой вязкости стекол нужна иная идеология.

В химической кинетике эмпирический закон Аррениуса еще в XIX в. показал, что скорость реакции зависит от температуры по экспоненте $\exp(E/RT)$ соответственно больцмановскому распределению частиц по энергии. Появилось понятие об энергии активации реакции E . У жидкостей с повышенной вязкостью, а также у твердых тел кинетические свойства примерно столь же интенсивно зависят от температуры, как и скорость реакций. Для их описания вводили эмпирические формулы с энергиями активации E , подобные закону Аррениуса.

Успешно развивалась атомарная теория термодинамических свойств жидкости и кристалла. Для расчета термодинамических свойств обычно достаточно

традиционная модель атомов-шариков с обычными взаимодействиями. По методу Маделунга рассчитывается, например, энергия ионной решетки; «правило радиусов» позволяет понять ряд закономерностей изменения типа решетки ионных кристаллов. Из межатомных сил успешно определяются модули упругости, сжимаемость кристаллических веществ различной природы; рассчитывается спектр колебаний, затем теоретическая прочность кристалла и др. Многие термодинамические свойства твердого состояния (в отличие от кинетических свойств) успешно вычисляются и в современных компьютерных моделях, на основе современных потенциалов.

Теперь понятно, что дополнительные эффекты, стабилизирующие структуру, или структурные силы $F_{ст}$, имеют энергию $U_{ст}$ величиной порядка теплоты плавления. Их энергия $U_{ст}$ невелика, составляет лишь несколько процентов полной энергии химического взаимодействия атомов. То, что особенности этих эффектов не учитывались, мало сказывалось на энергетическом балансе вещества, на теории термодинамических свойств в первом приближении. Однако при стекловании образуются максимумы теплоемкости; для их последовательного объяснения все же необходимы структурные взаимодействия $F_{ст}$, так как атомарная структура и, соответственно, обычные связи при стекловании практически не изменяются. Отсюда споры о том, является ли стеклование фазовым переходом? Имеет ли оно «свою» компоненту взаимодействий?

В целом ситуация в атомарной (или молекулярной) кинетической теории в начале XX в. воспринималась как ряд блестящих успехов. Эта теория была научной основой важнейших технических достижений того времени — двигателей внутреннего сгорания, паровых машин, зарождающейся авиации. Еще почти неизвестны были электроны и другие элементарные частицы, не было квантовой теории. Естественно, атомарная кинетическая теория была передним краем естествознания, ею занимались виднейшие ученые того времени, что видно уже из упоминавшихся имен.

Кинетическая теория занимала важное место даже в философии и в общественном мышлении, часто воспринималась обществом как главная концепция всего естествознания. Ряд политических течений и партий (например, партия анархистов в России), даже официально объявляли кинетическую теорию естественно-научной основой своей идеологии. Лишь позже, к моменту выхода книги «Материализм и эмпириокритицизм» (1909 г.) внимание общества уже стало переключатся на зарождающуюся квантовую теорию, на революцию в физике и др.

Столь высокий авторитет и престиж кинетической теории еще и сейчас мешает осознать, что накопилось уже множество фактов, которые ей противоречат,

и что традиционную идеологию необходимо радикально изменять. Поэтому и сейчас экспериментаторам часто очень трудно добиться от теоретиков признания тех данных опыта, которым посвящена в основном эта книга, и которые невозможно примирить с классической теорией.

Нарастание противоречий теории в XX в.

Интересно изучать черные дыры, сверхновые звезды, соударения частиц на сверхвысоких энергиях. А твердость, прочность — это старо.

Из дискуссии

Развитие кинетической теории в XX в. было совсем не таким успешным, как в XIX веке. Когда потребовалось переходить к описанию веществ с большей плотностью, с жесткостью структуры и с энергиями активации E , возникли трудности. Значительно продвинуться в этом направлении не удалось и до настоящего времени. Далее в течение всего XX в. теория не дала новых ярких результатов, но выявлялись все новые противоречия. Поэтому кинетическая теория занимала в науке все более скромное место. Шли упорные и ожесточенные, но малопродуктивные дискуссии сторонников квазигазовых и квазикристаллических теорий жидкости, споры экспериментаторов и теоретиков, физиков и «технологов» (или металлургов) по квазикристаллическим свойствам жидкости.

В XX в. быстро прогрессировали и выдвигались на передний план теории электронных и ядерных процессов, которые с самого начала были квантовыми и поэтому не были отягощены старой классической идеологией. Классической атомарной кинетической теории еще предстоит, очевидно, пройти трудную ломку идеологии, чтобы стать квантовой, осознать и преодолеть свои внутренние «катастрофы классической физики» и снять отмеченные накопленные противоречия.

В XX веке было потрачено много сил на то, чтобы традиционными методами продвинуться в более низкотемпературные и более плотные состояния [77, 78] в основном за счет более мощной математики. Кинетические свойства более плотных состояний описывали в последующем теорией жестких сфер Чепмена — Энскога и современными вариантами теории жестких и мягких сфер, например, в теории Е.И. Харькова [78]. В настоящее время разработаны совершенные методы аналитического расчета кинетических коэффициентов в модели жестких или мягких сфер.

Аналогичные результаты дают концепции с более сложными потенциалами, современные квазигазовые теории жидкости [4]. Таковы теории коррелятивных функций, концепция И. Фишера [37]. Уравнения Перкус — Йевики, Боголюбова, Борна — Грина позволяют связать структуру и взаимодействия, получить кинетические коэффициенты и потенциал $\phi(r)$ по дифракционным данным из радиальной функции распределения $g(r)$. Совокупность таких концепций можно назвать современной точной традиционной кинетической теорией конденсированного состояния.

В этих концепциях, как и в традиционных компьютерных моделях, нет жесткости структуры и нет энергий активации E . В модели атомы кристалла свободно смещаются из исходных положений, из «узлов решетки». В реальных кристаллах и жидкостях для такого смещения требуется преодолеть энергетический барьер E . Поэтому для наших целей традиционные концепции остаются только теориями предэкспоненциального множителя η_0 для реальных формул вида:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp (E / RT).$$

Без энергий активации E можно описать изменение кинетических коэффициентов только на один, редко — на два порядка величины, начиная от околокритических состояний. В традиционной теории, как и в компьютерных моделях, скорость процессов убывает при охлаждении пропорционально температуре в степени 1–2, качественно так же, как и в разреженных газах. В действительности скорость процессов V нередко пропорциональна температуре T в степени 50–100, т.е.:

$$V = kT^m,$$

где $m = E/RT = (50–100)$.

Скорость реальных процессов изменяется при охлаждении намного интенсивнее, чем в традиционной теории или в традиционной компьютерной модели. Когда опытные данные представляются в дифференциальных координатах, практически строятся графики $m - \ln \eta$. В [7] определены порядка тысячи значений m . Анализ зависимости показателя m от температуры — задача главы 6.

Возможности количественных расчетов при компьютерном моделировании значительно больше, чем в аналитических методах. Молекулярную дина-

мику на основе той же традиционной молекулярной модели можно рассматривать как мощный вычислительный метод современной кинетической теории.

От кинетической теории ожидали также решения важных *проблем прочности* материалов, которые определяют эффективность множества машин, конструкций, сооружений. Но малоуспешными оказались попытки установить связь прочности кристаллических тел с энергией обычных межатомных взаимодействий в данных материалах, с энергией кристаллической решетки. Прочность твердых тел сильно зависит от особенностей структуры (т.е. от структурных сил), поэтому сильно изменяется в зависимости от предыстории образца, от способа его получения и обработки, хотя эти факторы часто почти не влияют на энергию связи. Так, создание космической техники стало практически возможным лишь после разработки новых легких и очень прочных материалов, с необычной структурой, таких, как углепластики и стеклопластики. Сейчас популярно упрочнение материалов введением в них наноструктур. Прочность таких композитов обусловлена необычной структурой. Но энергия связи в подобных сверхпрочных материалах имеет обычное значение. Сейчас отмеченные возможности увеличения прочности объясняют лишь эмпирически или полуэмпирически.

В целом история кинетической теории в XX в. похожа на «цепь грустных и неудачных попыток» решать новые задачи для реальной жидкости и твердого тела на основе старой идеологии классических твердых атомов-шариков, которые «плотно сжаты». Эта идеология дала блестящие результаты в XIX в. для разреженных газов и околоскритических состояний. Теперь постепенно, медленно и трудно приходит осознание того, что такая идеология непригодна для пониженных температур и более плотных упаковок атомов. Здесь появляется новый фактор — жесткость структуры и энергетические барьеры E , обусловленные качественно иными структурными силами и $F_{ст}$, квантовыми эффектами.

Кинетическая теория, при всех ее недостатках, остается основой нашего мышления на атомарном уровне, базой для анализа атомарных свойств вещества, наиболее важных практически. Накопленный здесь обширный материал описан и осмыслен методами этой теории. Сейчас нет другой идеологии, которая могла бы заменить здесь кинетическую теорию. Сейчас многие авторы столкнулись уже с тем, что в компьютерной модели явно не получаются реальные кинетические свойства. Возникает недоверие к методам компьютерного моделирования, встречается скептическое отношение к компьютерным моделям в целом. Материалы этой книги также иногда воспринимаются как попытка раскритиковать метод компьютерного моделирования атомарных систем, *бросить тень* на эти методики. Но в действительности моделирование является лишь более мощным вы-

числительным средством кинетической теории, оно **виновно** лишь в том, что в компьютерной модели вполне ясно выявляются те противоречия, которые трудно столь же ясно выявить методами аналитической теории.

Математизация исследований

Когда за теорию относительности
взялись математики, я сам перестал ее
понимать.

А. Эйнштейн

Когда выявляются факты, противоречащие нашей идеологии, часто ответственным за противоречия считается математический аппарат теории. Психологически легче примириться с несовершенством используемой математики, труднее согласиться на ломку глубоко укоренившейся давней идеологии, с помощью которой мы объяснили много конкретных явлений.

Раньше считали, что требуется лишь разработать более совершенные методы расчета кинетических свойств для плотных систем жестких сфер. В других случаях считали, что нужно лишь уточнить законы межатомных взаимодействий в электронной квантовой теории химической связи. Нужно лишь получить новые более совершенные потенциалы межатомного взаимодействия, лишь преодолеть вычислительные сложности. Теперь ясно, что проблемы здесь не математические, нужно изменить физические представления о причинах затвердевания. Атомарную кинетическую теорию реальных жидкостей и твердых тел нужно строить на иной идеологии, нужно вводить в теорию качественно иной фактор, учитывающий атомарные квантовые эффекты. Говорят, что, вероятно, мы многого не знаем о характере реальных химических связей. Возможно, в квантовой электронной теории связи и для таких систем можно получить какие-то такие компоненты взаимодействий, которые и обеспечат затвердевание, и т.д.

Сложными методами квантовой теории химической связи разрабатываются все новые и все более сложные потенциалы взаимодействия. Но динамика в модели не изменяется качественно, если «выключить» межатомное притяжение при той же плотности, а затем заменить межатомное отталкивание эквивалентным потенциалом жестких сфер. Новые потенциалы описывают все те же 2 порядка величины изменения скорости процессов, но не позволяют понять последующие 18 порядков величины реального полного затвердевания. Остаются непонятными и причины появления энергетических барьеров, энергий активации E . Новые по-

тенциалы дают лишь некоторые поправки к кинетическим свойствам. Если мы обсуждаем очень большое изменение скорости атомарных процессов на 20 порядков величины, эти поправки можно не учитывать.

Далее, затвердевание — явление общее; все атомарные структуры твердеют при достижении достаточной плотности структуры и определенной интенсивности атомарных квантовых эффектов. Теорию затвердевания нельзя основать на каких-то особенностях взаимодействий, которые присущи лишь некоторым веществам. Причиной затвердевания может быть такое общее свойство всех атомарных систем, как нарастание квантовых эффектов при охлаждении. Под давлением принципиальных противоречий происходит «математизация» не только кинетической теории, но и других теорий. Иногда в подобных случаях вычисления становятся столь сложными, а полученные уравнения столь труднообозримыми, что «теория становится чисто математической и пока мало что дает» [53].

В [53] подобная математизация отмечена в теории турбулентности, а Р. Фейнманом — в теории ферромагнетизма [12]. Психологию таких ситуаций точно выразил Р. Фейнман: «... говорят, что за все как-то ответственна сложность ситуации и что есть надежда, что кому-то, кто сумеет проделать вычисления для более сложного случая, удастся получить правильный ответ!» ([12], т. 7, с. 163). Так как обычно эти противоречия остаются незамеченными, то авторитетные свидетельства нобелевского лауреата Р. Фейнмана здесь весьма важны.

1.5. Традиционный взгляд: затвердевание — следствие упорядочения-кристаллизации в системе атомов-шариков

В реальных кристаллах атомы совсем не столь плотно сжаты

Теория об этом ничего не может сказать, кроме как «не может быть!», а так сказать не позволяют опытные данные. Поэтому теоретики старательно не замечают эти явления.

Из дискуссии

Теперь уже вполне ясно, что атомы в кристалле совсем не столь плотно сжаты, как представляли раньше. Теперь имеются обширные таблицы опытных данных по среднеквадратичному отклонению Δ атомов от узлов решетки и по величине амплитуды $A = 2 \cdot \Delta$ тепловых колебаний. Согласно известному правилу Линдемана, около точки плавления среднее отклонение атома Δ от узла состав-

ляет 0,1 периода решетки D , а амплитуда колебаний A равна $0,2 D$. Но если $A = 0,2 D$, то при сжатии такой упаковки атомов до соприкосновения их жестких сердцевин, период решетки уменьшился бы до $0,8 \cdot D$. Объем плотной упаковки V_0 составляет $0,8^3 = 0,512$ или лишь около половины реального объема V кристалла. Плотность упаковки ρ равна:

$$\rho = V_0 / V = (1 - 0,2)^3 = 0,512.$$

Кристалл подобен не плотно сжатой толпе, но такой толпе, почти половина которой уже вышла из помещения. Если, согласно Френкелю, «после выхода нескольких человек ... получается модель жидкости», то после выхода половины толпы мы получим уже модель среды с весьма малой вязкостью, практически плотный газ. Согласно предлагаемой модели, реальную жесткость структуры обеспечивает не сжатие атомов, а их квантовое вымораживание, или «вымораживание» части атомов к своим узлам решетки. Чтобы сместить такой «вымороженный» атом из узла, необходимо его возбудить, сообщить ему энергию $nh\nu$, т.е. перевести атом с нулевого на более высокий n -й энергетический уровень.

В такой модели «половина людей уже вышла из плотно сжатой толпы», однако, например, 30 % оставшихся «выморожены», заменены неподвижными статуями, так что и остальные 70 % почти не могут перегруппироваться, совершают лишь колебания. Подвижным или «невымороженным» атомам трудно двигаться между «вымороженными», неподвижными. Качественно такие же значения плотности упаковки получаются для кристаллов и в теории жестких сфер. В современной теории жестких сфер Е. И. Харькова при кристаллизации плотность упаковки возрастает, например, от 50 % до 55 % [78]. Здесь структура кристалла также весьма далека от плотного сжатия жестких сердцевин атомов, от 100 %-ной плотности. Подобное увеличение плотности упаковки (от 50 % до 55 %) вызывает по расчету или в модели возрастание вязкости, например в 1,5 раза, но в действительности часто вязкость возрастает при кристаллизации на 15 порядков величины, от 10^{-3} до 10^{12} Па·с.

Из опытных данных по среднеквадратичным отклонениям атомов Δ , полученных различными методиками, следует, что значения Δ могут достигать 0,2 и больше у кристаллов из легких веществ со слабыми взаимодействиями (Ne, Ar, H₂, He и др.). При $\Delta = 0,2$ амплитуда колебаний A составит $A = 0,4D$, а собственный объем V_0 частиц (или объем их плотной упаковки) будет иметь величину порядка:

$$\rho = V_0 / V = (1-A)^3 = (1-0,4)^3 \sim 0,2,$$

т.е. лишь 20 % полного объема V . Хотя до 80 % объема свободно, тем не менее, сохраняется жесткая кристаллическая решетка и твердость. В «квантовых кристаллах» гелия [13] даже амплитуда A нулевых колебаний приближается к периоду решетки D , $A \sim D$, объем жестких сердцевин атомов составляет лишь небольшую часть всего объема кристалла. В космических «пылевых кристаллах» [196, 197] определенная жесткость структуры сохраняется даже в том случае, когда твердое вещество пылинок составляет, например, лишь 10^{-3} , или даже 10^{-6} всего объема.

Свободный объем во многих кристаллах больше, чем в некоторых тяжелых плотных газах при высоком давлении. Ясно поэтому, что прочность кристалла нельзя представлять как прочность плотной упаковки жестких атомов-шариков, что кристалл подобен плотно сжатой толпе.

Сейчас в ряде случаев опытные данные позволяют проследить поведение плотного газа или жидкости до давлений порядка 10^6 атм; до таких давлений исследуется кристаллизация³. Такое высокое давление дает очень плотную упаковку атомов или молекул газа, намного более плотную по сравнению с обычной упаковкой в стеклах или в кристаллах. Тем не менее, даже такое давление и такая плотность сами по себе не обеспечивают свойства твердого тела, затвердевание.

Постулирование энергий активации

Если физики шутят по данной проблеме, то, значит, они ее уже хорошо поняли, или хотя бы привыкли к ней. В квантовой теории первые 50 лет было не до шуток, преобладало тяжелое недоумение.

Из дискуссии

«К фундаментальному изменению» представлений о причинах жесткости структуры кристалла привело появление рентгенографии (1912 г.) [54]. Один из основателей рентгенографии, сам У. Брегг рассказывал, «как были удивлены пионеры рентгенографии, когда оказалось, что практически все твердые тела явля-

³ В центре Земли давление составляет несколько миллионов атмосфер; отмечаются особые механические и реологические свойства вещества земного ядра по прохождению сейсмических волн.

ются кристаллическими» [54]. Почти все твердые материалы давали рентгенограмму в виде очень тонких четких линий или малых «рефлексов» — «зайчиков», т.е. отражений излучения от кристаллографических плоскостей. Это показало, что в кристалле существует очень строгий и очень дальний порядок в размещении атомов.

Раньше кристаллическим называли лишь вещество в виде правильных хорошо ограненных кристаллов; термин «кристаллический» означало «ограниченный». Термин «кристалл» произошел, видимо, от названия горного хрусталя, который находят в виде красивых правильных кристаллов с хорошей огранкой. Куски металла или горных пород, металлоизделия не называли кристаллическими, так как в них обычно не видны ограненные кристаллы. Но все эти вещества давали рентгенограммы в виде тонких четких линий.

Правильный монокристалл размером 2–4 см может содержать примерно моль вещества, около 10^{24} атомов, по 10^8 атомов по каждому ребру кристалла. Рентгенограмма свидетельствует о том, что все эти 10^{24} ячеек структуры получаются трансляцией одной исходной ячейки, все ячейки упакованы по единой схеме. Единый порядок упаковки атомов простирается не на атомарные, как в жидкости, но на макроскопические расстояния, например, на несколько сантиметров, на 10^8 периодов решетки.

Это позволило считать просто опытным фактом пребывание частиц (или центров их колебаний) точно в узлах решетки, и дало возможность не обсуждать основной для нас сложный вопрос о силах, удерживающих частицы в этих узлах. «Жесткую кристаллическую решетку» на основе обычных химических связей стали признавать просто опытным фактом, доказанным рентгенографией.

Плавление часто представляли как «обвал» кристаллической решетки [5], системы плотно сжатых атомов-шариков, в которой накопилось слишком много дырок. Примерно так обрушивается каменная кладка, из которой выпало слишком много камней. Однако в аналитических теориях (например, в модели Изинга и др.) не удалось получить точечное или скачкообразное упорядочение при охлаждении или разрушение, «обвал» решетки при нагреве. Сейчас становится ясно, что при «честном» анализе в традиционной компьютерной модели получается не обвал, не реальное точечное, но лишь очень размытое по температуре постепенное упорядочение или разупорядочение структуры.

Сначала атомы (а позднее центры их колебаний) в решетке считали полностью неподвижными, как и Ньютон. Но затем накопились данные о диффузии, ионном электропереносе в кристаллах, и др. Кристаллические вещества могут примерно столь же быстро испаряться, как и жидкости. Некоторые кристаллы

могут даже «кипеть» на воздухе, как, например, кристаллическая углекислота CO_2 или «сухой лед». Пришлось признать подвижность атомов в кристалле, часто на очевидном примере быстрого испарения. Сначала это воспринималось как трудная и глубокая перестройка мышления. Даже в 1943 г. Я.И. Френкель начинает свою классическую книгу ([5], с. 9) с большого параграфа «испарение кристаллических тел» и подробно обосновывает то, что неверно сводить движение атомов в кристалле к одним лишь тепловым колебаниям; это ясно видно по большим скоростям испарения кристаллов. Если сначала постулировали неподвижность атомов в кристалле, то теперь стали постулировать большие энергии активации E и, соответственно, медленную диффузию, ионную электропроводность и др.

Создаваемая теория процессов переноса в кристаллах стала теорией дефектов кристаллической решетки. Основная часть атомов, как и прежде, считалась «неподвижной». Лишь атомы, соседние с дыркой (или с дислокацией) считаются способными совершать активационные диффузионные скачки в дырку, если их энергия достаточна для преодоления высокого энергетического барьера E . Это позволило не совершать радикального разрыва с ньютоновским представлением о неподвижных атомах твердого тела.

Пластическую деформацию представляли как перескоки дислокаций. Но не оправдалось представление о том, что наиболее правильные решетки дадут наибольшую прочность, близкую к теоретической. Самые правильные структуры тщательно отожженных монокристаллов оказались, наоборот, очень мягкими [171] и пластичными; они даже проявляют *сверхпластичность* [152]. Наоборот, накопление дефектов решетки при ковке, штамповке, при измельчении зерна, стекловании и др. приводит к упрочнению материала.

Вязкие жидкости, стеклование

Оппонентов не столько убеждают,
сколько подавляют.

А. Фурсов

Основным, или наиболее ясным случаем затвердевания, «атомом водорода» всей теории, считается превращение простой жидкости в кристаллическое вещество в результате упорядочения-кристаллизации при постоянной температуре плавления.

Но далее потребовалось принять во внимание высоковязкие жидкости типа силикатов, смол или полимеров. Традиционная теория и традиционная классиче-

ская компьютерная модель способны описать лишь вязкость порядка вязкости воды; однако накопилось много данных о жидкостях, которые уже выше точки плавления имеют намного большую вязкость. Так, сахароза или глюкоза около температуры кристаллизации имеют вязкость примерно как «густой мед», B_2O_3 — почти как «мягкий асфальт», а чистый «жидкий» кремнезем SiO_2 выше $T_{пл}$ является более «твердым», чем многие кристаллические вещества, и имеет вязкость примерно на 13 порядков больше, чем вода, и на 13 порядков больше, чем получается по формулам традиционной теории.

При охлаждении ниже точки плавления вязкие жидкости кристаллизуются медленно, и легко стеклуются, превращаются в аморфное твердое тело. Некоторые вещества вообще не удается закристаллизовать. Такие особенности обычно объясняют несферичностью межчастичных взаимодействий, жесткими ковалентными направленными связями. Направленные связи привлекали также и для объяснения жесткости кристаллических решеток; если внешние электронные оболочки были сферически-симметричными, то ссылались на направленность электронных p -облаков во внутренних оболочках [104].

Считали, что вязкие жидкости — это своего рода досадные исключения из общего правила; такое «ненормальное» поведение вызвано «жесткими ковалентными направленными связями», которые способны образовать сетку, каркас из таких связей и в итоге образовать вязкую жидкость и стекло. Так, превращение мягкого каучука в твердую резину объясняется тем, что при вулканизации в структуру проникают атомы серы, которые «сшивают» нити полимеров в сетки. Говорили, что простые (или «нормальные, хорошие») жидкости со сферически-симметричными взаимодействиями являются *по природе* маловязкими и твердеют лишь через упорядочение-кристаллизацию. Жидкости с ковалентными направленными связями являются *по природе* высоковязкими и стеклующимися.

Эту концепцию пришлось пересмотреть, когда было освоено быстрое переохлаждение металлов и получение металлических стекол. Выяснилось, что жидкие металлы, которые считали «по природе простыми и кристаллизующимися», можно, переохлаждая, провести через вязкие, высоковязкие состояния и застекловать. Металлические сплавы были впервые получены в аморфном состоянии в 1960 г. группой Дювеза [25, 22] Это было воспринято как столь странный курьез, что в первой публикации профессор Дювез предпочел «спрятаться» за своими студентами, выставив их вперед. Потребовалось много времени, чтобы прошло длительное трудное недоумение, которое вызывали сначала металлические стекла. Здесь еще раз наглядно видно, насколько трудно воспринимаются

и усваиваются те данные, которые не согласуются с устоявшейся традиционной идеологией.

Сейчас к металлическим стеклам привыкли; эти стекла находят все новые применения и производятся тысячами тонн. Сейчас понятно, что в принципе любую жидкость можно застекловать; нет жидкостей, *по природе* маловязких и кристаллизующихся. При достаточно совершенной лабораторной технике любую жидкость можно провести через все стадии затвердевания от «как вода», «подсолнечное масло», «густой мед», до «мягкий асфальт» и до аморфного твердого тела. Можно проследить изменение вязкости и других кинетических свойств на всем интервале 20 порядков величины, который доступен измерениям. Такие длинные кривые вязкость-температура различных жидкостей качественно одинаковы. Наши представления о том, является ли данная жидкость маловязкой или высоковязкой, обусловлены тем, на каком интервале такой длинной кривой мы «встречаем» эту жидкость, где имеются опытные данные. Все жидкости соответствуют традиционной теории, и являются в этом смысле простыми, на определенном небольшом интервале повышения вязкости (например, один порядок величины), начиная от критической температуры. Все становятся непростыми, дают отклонения от теории и «аномалии», проявляют нетривиальные мотивы структуры и квазикристаллические свойства на последующих интервалах роста вязкости вплоть до 20-го порядка.

По мере того, как исследования становятся более тщательными, многие жидкости, считавшиеся простыми вплоть до точки плавления, переводятся в разряд непростых. Вода уже давно из «простых» была переведена в «непростые» жидкости, а теперь объявлена даже «самой необычной субстанцией на Земле». Много «аномалий», важных для металлургии, выявлено у «простого» в прошлом жидкого железа и его сплавов. Выявляются отклонения от традиционной теории даже и у жидкого аргона, который долго считался образцом простой жидкости, и на котором надеялись найти самый ясный случай затвердевания-кристаллизации и «простейшее твердое тело» (Займан). В связи с этими надеждами аргону посвящен ряд специальных международных программ исследований.

Сейчас ясно, что все атомарные структуры, упорядоченные и аморфные (а также внутримолекулярные), независимо от характера химической связи, уклоняются от традиционной теории и твердеют при достижении определенных термодинамических параметров. При достаточно низкой приведенной температуре $RT/U_{вз}$ и достаточно высокой доле α вымороженных атомов все структуры твердые. Упорядочение само по себе, без изменения отмеченных параметров, отнюдь не приводит к затвердеванию; в компьютерной модели получается скорее

жидкий кристалл. Чтобы получить в модели реальное затвердевание, нужно в дополнение к обычным связям вводить качественно иные структурные взаимодействия, например, типа F_{ct} (1.2). Направленные взаимодействия не дают реального затвердевания.

Направленные связи образуются вытянутыми электронными облаками p - или d -электронов, не образуются сферическими облаками s -электронов; они характерны для определенных групп элементов Периодической системы. Между тем жидкости с высокой вязкостью около точки плавления не образуются тяжелыми элементами любых групп, а образуются лишь легкими атомами, с повышенной степенью квантовости. Таковы, например, углеводороды, бораты, силикаты. Те особенности, которые традиционно объясняют направленными связями, в рамках предлагаемой модели следует объяснять повышенной интенсивностью атомарных квантовых эффектов, наличием легких атомов, повышенной долей вымороженных атомов.

Квазикристаллические свойства жидкости

— Что же происходит в действительности, и как это можно объяснить?

— Вот изящная теория. Эксперименты же, вероятно, ошибочны, если они ей противоречат...

И.Е. Тамм о двух подходах в теории

В XX в. сформировались два резко различных направления кинетической теории; один исходил из традиционной идеологии и был достаточно строгим в рамках этой идеологии. Второй, более эмпирический подход, исходил из практически важных опытных данных, которые необходимо было хотя бы полумэмпирически описывать и анализировать для понимания технологий. Первый подход сосредотачивался на быстрых процессах с характерным временем порядка 10^0 – 10^3 периодов колебания атома, на первых двух-трех порядках изменения скорости процессов, начиная от критической температуры, где оправдывается традиционная идеология. Лишь такие быстрые процессы поддаются традиционному аналитическому описанию и моделированию. Во втором подходе часто рассматривались медленные процессы, например, со временем порядка нескольких часов или даже года. Такие процессы соответствуют последним участкам большого интервала характерного времени и скорости процессов в 20 порядков, доступных измерению. Дискуссии исследователей этих двух направлений

называли спорами теоретиков и экспериментаторов, физиков и металлургов, и др.

Пока экспериментаторы (или «технологи», «металловеды», «металлурги») занимались, например, прочностью материалов или их жаростойкостью, жаропрочностью, у них почти не было точек соприкосновения с исследователями точной традиционной кинетической теории. Споры и ожесточенные дискуссии начались, когда для улучшения технологий потребовалось экспериментально изучать квазикристаллические свойства жидкостей, когда экспериментаторы-технологи вышли в область интересов физики жидкостей.

Так, в металлургии были обнаружены и вошли в практику исследований (а также в заводскую практику) такие воздействия на жидкий металл, которые с точки зрения традиционной теории не должны давать какой-либо эффект. Например, обработка жидкой стали ультразвуком или перегрев его выше 1 640 °С позволяют получить более мелкозернистый слиток; это непонятно в традиционной теории. Исследователи-металлурги обнаружили в жидком железе около 1 640 °С «полиморфное превращение типа ОЦК-ГЦК», после которого сильно изменялось качество стальных слитков. Если жидкий металл проходил это превращение, или, как говорят, «проходил термовременную обработку», то из него затем получалась мелкозернистая сталь с улучшенными механическими свойствами.

В традиционной теории полиморфные превращения — это скачкообразные изменения типа кристаллической решетки; в жидкости нет решетки и подобные превращения невозможны, поэтому начались острые дискуссии. В 1985 г, казалось, что *физики вообще разгромили металлургов*⁴ по вопросу об этом «фазовом переходе» в жидком железе. Журнал «Известия вузов. Черная металлургия» в течение года опубликовал много статей за и против этого перехода. Некоторые исследователи жидких металлов после 1985 г. 10–15 лет не публиковали свои дифракционные данные об изменениях структуры, а также об изменениях кинетических свойствах расплава при 1 640 °С, *чтобы не сердить физиков*. Но затем все свелось лишь к некоторому смягчению терминологии металлургов, к снятию таких терминов, как «фазовый переход» «полиморфное превращение в жидкости» «структурная перестройка в жидкости». Сейчас и эти термины снова восстанавливаются, причем начинают широко применяться и специалистами физики жидкости.

⁴ Конечно, правильнее было бы говорить не о «физиках» вообще, а только о приверженцах традиционной кинетической теории.

Время τ релаксации структуры по Максвеллу $\tau = \eta/G$ для расплавов на основе железа составляет примерно 10^{-12} с; по традиционным представлениям, расплав должен почти мгновенно «забывать» о внешних воздействиях. Между тем жидкая сталь, перегретая выше 1640 °С, или «озвученная» ультразвуком, «помнит» об этих воздействиях, например, несколько часов [24], и при кристаллизации дает мелкозернистый слиток с улучшенными механическими свойствами.

Вызывали споры данные о том, что жидкие сплавы, которые согласно диаграмме состояния являются гомогенными, часто дают частичное расслоение при центрифугировании. Сейчас ясно, что такое расслоение можно получить и просто при отстаивании расплава. В жидком сплаве Pb-Sn тяжелый свинец постепенно тонет, а легкое олово всплывает, примерно как капельки молочного жира в молоке. Расплав «отстаивается» примерно как молоко. Такие явления становятся понятными, если допустить, что при плавлении эвтектики в жидкости могут сохраняться зерна почти чистых компонентов, составляющие эвтектику.

Такие квазикристаллические свойства жидкости примечательны тем, что они широко обсуждены; по ним много дискутировали. К сожалению, не получили подобного обсуждения и остаются неосознанными многие другие расхождения теории и действительности.

Согласно традиционным взглядам, кристаллическое вещество имеет ряд отличительных свойств, которые связаны с дальним порядком, и которые жидкость не может иметь даже в зародышевом виде, даже с очень малой интенсивностью. К таким отличительным свойствам кристалла относятся прочность, дальний порядок, зернистая структура, полиморфные превращения, т.е. переходы от одного типа решетки к другому и др. Между тем, все эти свойства сейчас уже найдены экспериментально у жидкостей в той или иной форме. Их называют квазикристаллическими.

В предлагаемой модели отличительные свойства кристалла обусловлены атомарными квантовыми эффектами [13]. При плавлении уменьшаются квантовые эффекты, в том числе убывает доля вымороженных атомов, но не исчезает полностью. Поэтому естественно и сохранение у жидкости всего комплекса обсуждаемых свойств в ослабленном виде.

Физик-теоретик Я.И. Френкель [5, 59] исходил из данных опыта, и поэтому в ряде вопросов оказался на стороне «экспериментаторов». Он отметил близость свойств и структуры жидкости и кристалла около точки плавления и постулировал активационный механизм движения частиц жидкости, значительные энергии активации E , как и в кристалле. В его теории допускались квазикристаллические свойства жидкости. Его выводы охотно принимали «технологи», «ме-

таллурги» и др., но они *не нашли должного отклика* у коллег-физиков, так как их не удавалось последовательно истолковать в рамках традиционной теории.

Так, в традиционной модели не удается «честно» получить активационные скачки частиц в жидкости и большие реальные энергии активации E . Появившийся метод компьютерного моделирования — метод молекулярной динамики — строился на основе традиционной идеологии и стал мощным вычислительным средством традиционной кинетической теории. Естественно, метод молекулярной динамики дал дрейфовое движение частиц жидкости без активационных скачков. Это было воспринято как победа сторонников традиционных или квазигазовых теорий над «блестящими фантазиями Я.И. Френкеля» [38]. Но теперь вполне ясно, что молекулярная динамика дает дрейфовое движение также и для упорядоченной («кристаллической») структуры, и не дает затвердевания. Чтобы приблизиться к реальности, нужно ввести в теорию структурные силы, дополнительные эффекты, повышающие стабильность структуры, обеспечивающие ее жесткость, например, квантово-«вымороженные» атомы. В жидкости также есть небольшие атомарные квантовые эффекты, и, соответственно некоторое количество «вымороженных» атомов. Поэтому и в модели жидкости появляются небольшие энергетические барьеры E , которые нужно преодолевать при перегруппировках частиц. Появляется активационное движение и в стекле, и в жидкости. Без структурных сил не получаются в компьютерной модели не только квазикристаллические свойства жидкости, но не получаются и сами отличительные свойства кристалла.

Сейчас ряд обсуждений этой темы сводится к вопросу о том, в какой мере нужно *реабилитировать* Я.И. Френкеля? Какие его положения стоит все же признать? (см., например, [20, 62, 117]). По нашему мнению, Френкеля нужно признать намного полнее, чем это делается сейчас, а затем еще пойти по этому пути значительно дальше самого Я.И. Френкеля. Нужно признать не только элементы кристаллической структуры в жидкости, а также ее квазикристаллические свойства. Нужно признать еще и обеспечивающие квазикристаллическую структуру не обычные, но качественно иные, очень дальнедействующие структурные взаимодействия $F_{СТ}$, которые сообщают структуре жесткость, стабильность и коррелируют с квантовыми эффектами, со «степенью квантовости» атомарной системы.

Новое явление последних десятилетий состоит в том, что сейчас некоторые квазикристаллические свойства выявляются уже не только «технологами», но и экспериментальными методами физики жидкостей. Так, «ярким проявлением твердоподобных свойств жидкости явилось открытие фазовых превращений в расплавах» [20] в 1996 и в 2002 гг. Но это практически то же самое явление,

как фазовый переход ОЦК-ГЦК в жидком железе, за который еще в отмеченной дискуссии 1985 г. физики *разгромили* металлургов. Раньше такие превращения обнаруживались лишь в технологических исследованиях и обычно не замечались или «опровергались» теоретиками. Книга А. Н. Уразовского [116] по полиморфизму жидкостей вышла еще в 1958 г. У сложных молекул органических веществ такие превращения можно пытаться объяснять изомерными переходами и другими перестройками внутри большой молекулы.

Сейчас в физике жидкостей применяется воздействие на жидкость высокочастотных возмущений — при рассеянии нейтронов, рентгеновском рассеянии, и др., при частотах вплоть до максимально возможных (дебаевских) значений порядка 10^{13} Гц с характерным временем единичного воздействия порядка периода колебания атома τ_0 [76]. Это позволило выявить упругость сдвига, близкую к твердотельной, даже у жидкостей с малой вязкостью. Но у реальных жидкостей (вода и др.) экспериментально выявляется некоторая упругость сдвига и прочность даже при очень медленных механических воздействиях [8].

В последнее время тщательно изучен ряд особенностей и аномалий воды, влияния на ее свойства различных воздействий, в связи с анализом биохимических влияний специальных разновидностей воды. Здесь выявилось столь много квазикристаллических эффектов, что профессор Воейков В.Л. назвал воду «самой необычной субстанцией на Земле». Обсуждение квазикристаллических свойств жидкостей, анализ дискуссий теоретиков и экспериментаторов, — задача главы 4.

О современном состоянии теории

Из теории твердого тела как-то незаметно выпала сама твердость. Остались электронные свойства, дефекты структуры, рентгенограммы, немного коэффициентов диффузии...

Из дискуссий

Исследования и исследователи, как известно, концентрируются в тех областях, где получают новые яркие результаты, в «точках роста» науки; мало-перспективные области покидаются. Когда на пути построения молекулярной механо-математической атомарной модели вещества выяснились отмеченные затруднения, эта область стала малоперспективной, и здесь постепенно наметился определенный застой. В современной науке данная область занимает все более скромное место и часто не пользуется вниманием виднейших ученых. В XVIII и

XIX вв. этими вопросами занимались крупнейшие ученые — Ньютон, Максвелл, Больцман, Кельвин. В настоящее время «большая наука» намного больше интересуется электронными и ядерными свойствами. И это несмотря на то, что атомарная теория «потенциально ... самая богатая приложениями область физики» [17]. Действительно, общая стоимость аппаратов, реакторов, сооружений, зданий, механизмов, эффективность которых определяется нашим пониманием атомарных кинетических и механических свойств материалов, намного превосходит стоимость электронных и ядерных устройств. А успехи создания элементов электронных и ядерных устройств также часто определяются тем, насколько хорошо мы понимаем атомарные свойства вещества.

В современной книге по физике твердого тела обычно преобладает обсуждение структур, дефектов решетки, а также электронные теории. Почти не упоминается сама «твердость», прочность или жесткость решетки. Так, в распространенной книге Ч. Киттеля [42] механическим и атомарным кинетическим свойствам отведены лишь последние 25 страниц из 715, причем изложение сводится к краткому пересказу теории дислокаций. Создается парадоксальная ситуация, когда физика твердого тела и физика жидкости перестают обсуждать свои «исходные» или «основополагающие» свойства. Почти не обсуждаются собственно «твердость» твердого тела и «жидкотекучесть» или вязкость реальной (непростой) жидкости. Почти не обсуждается собственно прочность твердого тела и повышенная вязкость реальных жидкостей. Обсуждаются в основном структуры, по которым рентгенография накопила много материалов. Эти данные легче обобщать, анализировать, не впадая в противоречие с традиционной идеологией. Можно констатировать определенный застой или кризис атомарной кинетической теории твердого тела [42–44], ее отставание от физики электронных или ядерных свойств.

В прошлом одной из важнейших задач теории твердого тела представлялись расчеты на прочность, очень важные практически. Например, важно определить, какова должна быть толщина стен зданий, какое необходимо сечение канатов, чтобы они выдержали подвесной мост, и др. [32–35]. Однако оказалось трудно связать прочность с атомарными характеристиками, трудно ввести ее в атомарную теорию. Сейчас стало вполне ясно, что в традиционной атомарной теории твердого тела вообще нет прочности, нет твердого тела. Поэтому прочность и твердость уже давно уходят из физики твердого тела.

В последние десятилетия подобным же образом из публикаций по компьютерному моделированию «уходят» коэффициенты вязкости и диффузии твердого тела. В ранних работах по компьютерному МД-моделированию имеется много определений вязкости; лишь позднее был осознан тот факт, что в модели твердого тела получаются значения вязкости меньше, чем у подсолнечного масла, иногда даже меньше, чем у воды (например, [23]), и, например, на 15 порядков величины меньше реальной вязкости твердого тела. Затем было осознано это расхождение вязкости в МД-модели с реальностью на 15–20 порядков величины, и МД-значения вязкости практически перестали публиковать. Часто публиковали лишь значения коэффициентов диффузии в модели без коэффициентов вязкости, хотя в методике Кубо [14] коэффициенты вязкости и диффузии рассчитываются одним блоком МД-программы.

Теперь становится понятно, что качественно такое же расхождение модели с действительностью, как по вязкости, выявляется и по коэффициентам диффузии D твердого тела, если перейти в область полного затвердевания, около температуры $T_0 = T_{пл}/2$. Расхождение на 15–20 порядков величины по величинам D наступает лишь при более низких температурах по сравнению с вязкостью, поэтому оно осознано позднее. Сейчас публикуется все меньше уже и определенных коэффициентов D методом молекулярной динамики в области твердого состояния.

Как отметил А. Эйнштейн, наблюдаем ли мы какое-то явление, зависит от того, какой теорией мы пользуемся. Далее, видимо, станет ясно, что характерное время всех атомарных процессов в модели также меньше реального, например, на 15 порядков величины. Поэтому, вероятно, в будущем мы последовательно «перестанем наблюдать» и процессы упорядочения, спекания, релаксации напряжений и др. в МД-модели твердого тела, когда станет ясно, что скорости этих процессов также явно не описываются в традиционной модели, как и вязкость. Из точной традиционной теории вслед за твердостью, прочностью, коэффициентами вязкости, диффузии последовательно «выпадут» все отличительные свойства твердого тела (подробнее см. главу 2). Теперь иногда специалисты моделирования лишь как бы вскользь неохотно признают, что по кинетическим коэффициентам «возможны расхождения с действительностью на несколько порядков величины из-за большой разницы пространственно-временных масштабов МД-модели и реальных объектов» [52].

Подобным образом, по выражению Р. Фейнмана, «более 100 лет назад были отставлены наукой в сторону» основные вопросы теории турбулентности, когда выяснилось, что их явно не удастся решить при традиционном подходе. Обычно

отмеченные противоречия не обсуждают или обходят, из-за этого трудно понять состояние вопроса. Поэтому очень ценны авторитетные свидетельства Р. Фейнмана, который четко сформулировал ряд таких противоречий [12]. Ниже, в частности, обсуждаются его высказывания применительно к «совершенно непонятному» механизму течения в кристаллах (раздел 4.4), применительно к теории ферромагнетизма, теории турбулентности (раздел 4.5), и др. Многие такие проблемы давно «отставлены наукой в сторону» [12], когда выяснилось, что невозможно их понять на основе традиционных представлений.

Идеология

Когда мы встречаем что-то совсем новое, неожиданное, наступает какая-то парапсихология.

А. Градский

В эпоху наибольших успехов классической кинетической теории, около 1900 г., ее престиж и авторитет были очень высокими. Даже политические партии объявляли кинетическую теорию естественно-научной основой своей идеологии (например, [49]). Поэтому даже и теперь **язык не поворачивается** признать, что она явно противоречит фактам. Мы **стыдливо отводим глаза** от таких противоречий. Как отмечено выше, никто не признает, что в традиционной компьютерной модели вообще нет затвердевания и нет твердого тела. Давление давно и прочно устоявшейся идеологии не позволяет это сделать.

Почти в каждом разделе этой книги обсуждаются большие массивы данных, которые явно противоречат традиционной теории. Но обычно исследователи предпочитают обходить, не замечать такие факты, или же подыскивать им **поисильные пояснения**. В лучшем случае подобные факты рассматриваются как **несколько странные или непонятные, необычные, ненормальные**.

Многие «необычные» факты в действительности являются проявлениями квазикристаллических свойств жидкости. «Обычными» признаются факты, соответствующие традиционной классической теории.

В публицистике часто говорят о политизированных или идеологизированных оценках, о предвзятых суждениях. Здесь мы в научной теории встречаем явно идеологизированные оценки фактов, противоречащих традиционным взглядам.

Теперь уже вполне понятно, что для продвижения вперед в атомарной кинетике необходима глубокая перестройка в самой идеологии, в основах представлений о причинах жесткости атомарных структур и о затвердевании. Такая ломка

назревает уже целое столетие. Из истории науки известно, что в подобных случаях ускоренное продвижение вперед начинается лишь после подобной ломки идеологии. Требуется много времени и сил, чтобы перестроить наши знания в рамки новой идеологии. Привычная устоявшаяся идеология дорога нам, и мы отнюдь не склонны легко соглашаться с тем, чтобы ее ломали; мы готовы «бороться за идею». Как уже отмечено, подобная ломка нашей глубоко устоявшейся идеологии (как научной, так и социальной, религиозной и др.) — это трудный болезненный процесс.

Так, смена религии, как добровольная, так и вынужденная, нередко давала человеку болезненную психическую травму на всю жизнь, как измена своему богу. В науке мы также нередко готовы скорее терпеть (или обходить, замалчивать) явные противоречия, готовы скорее строить многочисленные *посильные объяснения* таких противоречий, но не менять идеологию. Неоднократно отмечено, что «противоречия в истории науки часты, и ученые почти всегда преодолевали их тем, что обходили молчанием» [1], сохраняя идеологию неизменной.

Даже такие великие теории, как механика Ньютона (около 1700 г.) или квантовая механика после 1900 г., далеко не сразу были приняты, хотя они появились уже в совершенном виде, с точными формулами. В обоих случаях потребовалось примерно полстолетия и смена поколения ученых, прежде чем к этим теориям «привыкли» и, соответственно, они начали давать обильные новые результаты, ценные изобретения.

Традиционная кинетическая теория и традиционная компьютерная модель основаны на вере в то, что все обсуждаемые явления можно и нужно понять в рамках модели классических атомов-шариков с обычными взаимодействиями, описанными в теории химической связи. Это «нулевой постулат» молекулярно-кинетической теории; это положение давно уже представляется *самоочевидным и общеизвестным*. Давно подразумевается, что оно «и так всем известно» и не нуждается не только в обосновании, но и в упоминании. Обычно это положение и не формулируется, «остается в подсознании».

Давно считается, что затвердевание наступает вследствие плотного сжатия атомов-шариков, что кристаллизация отражает геометрическое упорядочение таких шариков при уплотнении системы, и др. Специалисты компьютерного моделирования обычно считают своей задачей отнюдь не проверку этих *«очевидных»* положений, но лишь их наглядную демонстрацию, иллюстрацию или конкретизацию в модели. Представляется, что главная задача моделирования в том и состоит, чтобы наглядно и возможно ярко иллюстрировать такие «очевидные» положения традиционной теории картинками компьютерной модели. Отсюда

твердая уверенность в том, что моделирование вполне подтверждает традиционные представления, несмотря на катастрофические расхождения данных модели и опыта.

Требуется проделать значительную работу, чтобы убедиться в том, что в действительности «прочность кристалла никогда не была получена последовательным расчетом» (Займан) из межатомных взаимодействий; тем более никогда не была последовательно получена высокая вязкость реальной жидкости или её энергия активации. Для упорядочения кристаллизации «не только нет некоторой законченной теории, но нет даже и какой-то общепринятой идеологии» (Стишов), и т.д.

В России интерес к кризисам идеологии, к процессам ее ломки резко вырос после драматической ломки социальной идеологии в 1980-х и 1990-х гг. [45]. В современной конституции РФ записано, что у страны сейчас нет идеологии.

Идеология служит стержнем, на который «нанизываются» наши конкретные знания. В отсутствие идеологии они рассыпаются в бесформенную кучу, что приводит к резкому дискомфорту; данная область науки теряет основную объединяющую идею. По выражению А. Фурсова, наступает *детеоретизация* науки, научное знание переходит в *эмпирическое*. Научный факт отличается от эмпирического тем, что он включен в определенную теоретическую систему. В результате детеоретизации объяснения переходят в описания. Единая область знаний, целостность, распадается на много независимых и не связанных дисциплин, превращается в *мозаику*. В нашей области такая мозаичность исследований проявляется, например, в том упомянутом факте, что качественно одинаковые аномалии воды и жидкой стали исследуются независимо, описываются в разных терминах, сводятся к особенностям разных химических связей. Одинаковым остается лишь то, что анализ тех и других аномалий подвергается жестким нападкам приверженцев традиционной теории, в рамках которой такие аномалии невозможны.

Мы готовы проделать большую работу ради того, чтобы избежать надвигающейся ломки идеологии, как-то объяснить накапливающиеся противоречия в рамках привычной идеологии, или «сгладить», даже «завуалировать» эти противоречия, и хотя бы насильственно, с натяжками свести в систему известные факты. Было предпринято много попыток дать квантовой теории хотя бы не столь радикальный вид, сделать ее «более приемлемой» для нашего привычного классического мышления.

Мы ценим свою привычную идеологию, свои глубинные убеждения, и всем не склонны согласиться с их ломкой. В каждом новом массиве данных мы обычно сознаем то, что соответствует нашей идеологии. То, что идеологии не соответствует, обычно «не наблюдают», по выражению Эйнштейна. В других случаях эти данные воспринимаются как «странные» или непонятные. Исследователи психологии научного исследования не раз отмечали нашу подобную *поразительную слепоту* по отношению к фактам, противоречащим нашей *упрямой и бескомпромиссной* вере в традиционную теорию [45]. С этим столкнулся, например, А.И. Солженицын (на примерах из социологии): «Это совершенно определённо, что не всё, входящее в наши уши, вступает дальше в сознание — слишком неподходящее к нашему настроению теряется то ли в ушах, то ли дальше». Психологической стороне восприятия и анализа данных посвящена большая часть первой главы в [8] и заключительная глава в [73].

Чтобы защитить нашу идеологию, мы готовы немало трудиться даже для того, чтобы как то «опровергнуть» неудобные факты. Если опровергнуть не удастся, применяется также *осторожное замалчивание* таких фактов. «Острые вопросы выталкиваются из науки» (А Фурсов). Так, специалисты компьютерного моделирования перестали публиковать и обсуждать результаты определения коэффициентов вязкости, в области твердого тела, когда был осознан тот факт, что модель дает для них жидкостные значения.

Идеологические споры отличаются ожесточенностью. После религиозных диспутов в прошлом не раз один из участников добивался казни своего оппонента. Так, погибли на костре Ян Гус, протопоп Аввакум в России, Джордано Бруно и др. В упомянутых спорах по «полиморфному превращению в жидком железе» также приходилось менять регламент конференции или семинара, принимать другие меры, чтобы форма этих споров не вышла далеко за рамки нормальных научных дискуссий.

Иногда говорят, что идеология — это *коллективное бессознательное*. Это те аксиомы, которые лежат в основе наших рассуждений, но не формулируются, не называются, потому что они *и так давно всем известны*. Эти исходные пункты наших заключений часто остаются не только не названными, но и не осознанными. Главная проблема в понимании идеологического спора часто в том и состоит, чтобы перевести эти истоки нашей логики из *бессознательного в сознание* (почти по Фрейду), докопаться до неназываемых и неосознанных истоков спора, чтобы понять причины взаимной враждебности оппонентов.

Обычно понять эти истоки расхождений не удастся, поэтому предмет для научного обсуждения не выявляется, и остается лишь подавлять оппонента. «Оп-

понентов не столько переубеждают, сколько подавляют» (А. Фурсов). Так, в упомянутых дискуссиях по «фазовому переходу» в жидком железе дискуссии концентрировались на дефектах методик измерения, на недостаточной чистоте и воспроизводимости экспериментов, на огрехах в теоретическом истолковании результатов, переходили в состязания по убедительности или язвительности речи. Теория здесь приводит к совсем иным выводам по сравнению с экспериментом, и «даже замечательный теоретик допускает такие ошибки, каких никогда бы не допустил практик» (А. Фурсов). В данном случае практик профессионально отвечает за качество конечного металла, которое получается в результате воздействий на этот металл еще в жидком состоянии. Практик анализирует множество накопленных конкретных фактов о последствиях таких воздействий, которые не удастся понять на основе одной лишь существующей теории.

Отмеченные многолетние ожесточенные дискуссии теоретиков и экспериментаторов вызваны противоречиями между глубоко укоренившимися традиционными представлениями и новыми опытными данными. Действительно, такие дискуссии возникают между исследователями, обобщающими новые данные, и теоретиками, которые исходят из традиционной молекулярной модели, в которой эти явления невозможны (как и затвердевание). Поэтому теоретики «не признают» новые факты, «пока не будет создана убедительная молекулярная модель» (Займан), объясняющая эти факты. Конечно, приверженцы традиционной теории признают только те модели, которые соответствуют этой традиционной теории. Поэтому невозможно договориться по фактам, противоречащим этой теории. Экспериментаторы *открывают* такие факты, теоретики их *закрывают*.

В других случаях позиция теоретика формулируется в более мягкой форме: «Пока не будут выяснены пути теоретического объяснения картины микро-неоднородности в больших объёмах, представление о таких областях, основывающееся главным образом на косвенных доказательствах, остаётся лишь более или менее вероятной гипотезой» [27]. Закономерности ломки идеологии, особенности протекания таких кризисов [45] оказываются подобными в разных областях — в социальном общественном мышлении, в религии, в естествознании.

В [73] нам пришлось анализировать назревающую ломку традиционной идеологии в металлургии, в процессах получения металла. Черный металл, сталь и многие цветные металлы до сих пор получают в основном продувкой кусков топлива и рудной компоненты, то есть тем процессом, который еще 6 тыс. лет назад отладили «пещерные металлурги».

Эта древняя схема сейчас приводит к целому ряду явных *несообразностей или врожденных пороков* металлургии, которые вполне очевидны при

физико-химическом анализе. Действительно, сырье для получения металла (руды и уголь) сейчас приходится измельчать, размалывать для обогащения, а затем снова спекать в прочные куски. В результате окускованное топливо (кокс) стоит в 2–6 раз дороже эквивалентного исходного угля. Рудная компонента сырья в результате окускования также становится намного дороже исходного порошка концентрата.

Далее, черный металл сейчас сначала приходится переуглероживать, получать в домне чугуна, а затем выполнять обратный процесс, выжигать лишний углерод из металла. Дорогой сталеплавильный передел нужен в основном для того, чтобы устранить «перебор» домны, переуглероживание металла.

Применяемая древняя схема неизбежно приводит также к неполному сжиганию топлива при получении металла, и, соответственно, к его перерасходу в 2–3 раза.

При физико-химическом анализе вполне очевидно, что целесообразна металлургия порошков, взвешенных в потоке газа. Эффективность этой схемы ясно показана в автогенной плавке меди, когда порошок рудного концентрата вдувается в факел горения, а также при вдувании угольной пыли в домну и др. Так можно устранить отмеченные «несообразности» основных металлургических процессов. Однако идеология металлургии, очень укоренившаяся столетиями (даже тысячелетиями), видимо, еще долго не позволит перейти от древней металлургии кусков к металлургии порошков в основных процессах. Металлурги убеждены, что *домна устоит тысячелетия*, что существующие способы вполне естественны, даже почти единственно возможные, хотя, возможно, и содержат некоторые *кажущиеся нелогичности*. Поэтому переход к более эффективной металлургии без несообразностей произойдет, видимо, очень нескоро.

Современные процессы основаны обычно на фундаментальных силах: электростатических, магнитных, гравитационных, на квантовых эффектах. Для таких сил за последние три столетия найдены понятные точные общие законы. Изменения сил при изменении параметров процесса достаточно точно определяются расчетом, поэтому современные процессы быстро совершенствуются. Быстроразвитие компьютеров и объем их памяти увеличиваются, например, в 10 раз за каждые 10 лет.

Древние процессы часто основаны на иных, трудно предсказуемых силах, и поэтому их совершенствование затруднено. Так, сход материалов в домне определяется малопонятными силами трения в плавящихся, спекающихся и продуваемых массах кусков, поэтому процесс качественно не изменяется все 6 тысяч лет своей истории. Доменный процесс капризен, часто сопровождается нарушениями

хода печи, зависаниями и обрушениями шихты и др. На таких капризах процесса и сосредоточены обычно ученые-доменщики. Хотя сейчас они уже включают в свои книги обширные разделы физико-химического анализа, главными для них часто остаются малопонятные «повадки» печи. Они отнюдь не склонны прислушиваться к выводам физхимиков, которые обычно остаются для доменщиков лишь *бумажными металлургами*.

Подобным образом в геологии долго было распространено убеждение, что «геология — это нечто совсем особое», «настоящий геолог должен не формулами, а печенкой чувствовать, где тут кварцевая жила». Часто считалось также, что наука о жизни тоже что-то совсем особое, и в биологии неуместны физико-химические методы анализа и формулы физхимии, скорее уместно «живое чувство», подход поэтов или романистов. Такие корпоративные подходы и традиции сильно затрудняют внедрение анализа методами точных наук.

ГЛАВА 2. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ КАК ПЕРЕХОД АТОМАРНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ КЛАССИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ В КВАНТОВУЮ

2.1. Результаты моделирования

Если за время моделирования в модели кристалла хотя бы что-то происходит, то это уже явно не кристалл, а жидкость. В реальном кристалле за это время ничего не происходит.

Из дискуссии

Когда в прошлом утверждали, что «кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении», или «в твердом теле частицы плотно сжаты и неподвижны», то приходилось добавлять, что получить количественные результаты из этого представления не позволяют математические сложности. Как уже отмечено выше, компьютеры позволили преодолеть такие вычислительные сложности. В компьютерном эксперименте можно без дополнительных допущений определить кинетические свойства вещества, если известен закон взаимодействия его атомов или молекул.

Так, точно известны силы межчастичного притяжения при чисто ионной связи — электростатические или кулоновские взаимодействия ионов. В целом ионное взаимодействие часто описывают потенциалом Борна — Майера 1–14. Считается, что если сформировать в компьютерной модели систему сферических ионов Na^+ и Cl^- соответствующего радиуса, расставить их по узлам идеальной решетки, назначить кулоновское взаимодействие, то при классическом движении частиц мы получим свойства твердого кристалла NaCl с простой кубической решеткой (такая решетка оказывается плотнейшей при соотношении радиусов 0,41). Кулоновское притяжение стягивает такие шарики-ионы в плотную решетку, и, соответственно, обеспечивает прочность кристалла.

Кроме кулоновского взаимодействия с потенциалом 1–14, хорошо изучено также дисперсионное взаимодействие атомов нейтральных газов, которое описывается потенциалом Леннард — Джонса 6–12. Согласно Займану, «простейшее твердое тело — это, по-видимому, кристаллический аргон, атомы которого связаны Ван-дер-Ваальсовыми силами». Аргон — один из самых распространенных объектов моделирования. Считается вполне надежным также осцилли-

рующий потенциал для межионного взаимодействия в металлах. Считается, что эти взаимодействия также обеспечивают плотную и жесткую решетку соответствующих кристаллов.

В компьютерных моделях применяются не только перечисленные надежные и хорошо известные взаимодействия, но опробованы и многочисленные усложнения, такие как направленность и насыщенность взаимодействий соответственно ковалентной связи, непарные, трех- и многочастичные взаимодействия, объемные взаимодействия типа энергии Ферми электронного газа в металлах, и т.д. Однако в дальнейшем выясняется, что такие усложнения потенциала не меняют ситуацию качественно. Обычно эти дополнения дают лишь некоторые поправки к результатам для перечисленных надежных и хорошо известных взаимодействий. Чтобы получить твердое тело, необходимо вводить в программу моделирования качественно иные эффекты, например, «квантовое вымораживание» атомов или структурные силы $F_{ст}$ типа (1.2).

Затвердевание — явление общее; все атомарные структуры твердые, если «степень квантовости» атомарной системы достаточно велика, доля вымороженных атомов больше 10 %, и приведенная температура $RT/U_{вз}$ не выше 0,02. Поэтому теорию затвердевания нельзя строить на какой-то одной особенности связи, характерной для определенной группы веществ, например, на направленности ковалентных связей. Основой теории затвердевания может служить такое общее свойство, как нарастание атомарных квантовых эффектов при охлаждении.

Чтобы убедиться в том, что в традиционной молекулярной модели «вещество» при всех температурах имеет кинетические свойства простой жидкости, и, действительно, нет описанного реального затвердевания, нами было проделано более сотни компьютерных экспериментов по различным методикам, начиная с 1970-х гг. [15, 16]. Выполняли прямое моделирование вязкого или пластического течения, ионного электропереноса, релаксации механических напряжений, релаксации формы системы, упорядочения (кристаллизации) и других процессов.

Определяли спектры колебаний атомарных систем и выявляли «мягкие моды» свидетельствующие о пониженной (или отрицательной) стабильности структуры к определенным перегруппировкам атомов. Моделировали элементарные акты процессов. Использовали, в частности, наиболее надежные потенциалы — кулоновское взаимодействие 1-14 чисто ионной связи, потенциал 6-12 Леннарда — Джонса для аргона, и др. Как обычно, убеждались в том, что результаты существенно не изменяются при варьировании числа частиц, величины шага счета, граничных условий, или при некотором варьировании параметров потенциала. Систематизированные таблицы результатов приведены в первичных публика-

циях, а затем в монографиях [7, 8], см. также [83]. Здесь некоторые результаты приведены в таблице 2.1 и на рис 2.1 и 2.2. Можно сделать следующие выводы.

А. Все полученные значения вязкости в области твердого состояния имеют величину порядка 10^{-4} или 10^{-3} Па·с. По классификации вискозиметристов это соответствует состояниям «как перегретая вода» выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в околоскритической области, 10^{-4} Па·с) или «как обычная вода» при комнатных температурах (10^{-3} Па·с). Это на 15 порядков величины меньше минимальных значений вязкости твердого состояния (10^{12} Па·с). Такой же консистенции «как вода» соответствуют и значения коэффициентов диффузии и электропроводности, а также время релаксации структуры и других процессов. При температурах твердого состояния в модели получаются свойства жидкости, затвердевания нет, таблица 2.1.

Б. В компьютерных экспериментах по релаксации напряжений они часто убывали в 2 раза в течение нескольких сотен шагов счета, т.е. за время порядка периода τ_0 колебания атомов. Время τ релаксации напряжений

$$\tau = \eta / G = \tau_0$$

(или характерное время вязкого течения) близко к периоду колебания атомов τ_0 , что соответствует состоянию перегретой или околоскритической жидкости, а также плотному газу. В модели за период колебания атома (например, за пикосекунду, 10^{-12} с) проходят процессы, которые в реальных твердых телах продолжаются год и более.

Компьютерный эксперимент обычно содержит не более 10^5 шагов счета. Чтобы достаточно точно просчитать период колебания атомов системы, требуется порядка 100 шагов счета. Если выбрать шаг счета больше $0.01 \tau_0$, то появляются уже существенные ошибки счета. Компьютерный эксперимент соответствует времени жизни системы не более 1 000 периодов колебания атомов или 10^{-10} с. Такое характерное время процессов соответствуют вязкости $\eta = G \cdot \tau = 10^9 \cdot 10^{-10} = 10^{-1}$ Па·с. Это менее вязкости глицерина или подсолнечного масла (10^0 Па·с, таблица 1.1). Следовательно, обычный компьютерный эксперимент не дает даже технических возможностей просчитать время жизни системы в наносекунду (10^{-9} с) и, соответственно, проследить сравнительно медленный процесс, соответствующий релаксации структуры в жидкости с несколько повышенной вязкостью. Технически невозможно моделировать «затвердевание» (точнее — загустевание жидкости) хотя бы до консистенции подсолнечного масла. Чтобы просчитать время жизни системы в наносекунду, (10^{-9} с) соответствующее времени релаксации структуры при вязкости подсолнечного масла,

требуются уже суперкомпьютеры. Однако даже на суперкомпьютерах, насколько нам известно, не достигнуто время жизни системы в 10 миллисекунд (10^{-5} с), что соответствует вязкости 10^4 Па·с, то есть состоянию «густой мед».

Таблица 2.1

**Результаты определений кинетических коэффициентов
вязкости, диффузии и ионной электропроводности
методом молекулярной динамики**

№	Вещество	Потенциал	T/Tm	$\eta \cdot 10^3$, Па·с	$D \cdot 10^5$, см ² /с	χ , S/см
1	Ar	6–12	0,24	5,3	0,53	–
2	Ar	6–12	0,24	4,2	0,46	–
3	Ar	6–12	1,20	0,35	0,57	–
4	Ar	4–8	0,12	0,13	0,10	–
5	NaCl	1–10	0,42	9,40	–	–
6	Pb	Осциллирующий	0,40	8,60	4,20	–
7	Fe	Осциллирующий	0,40	7,40	3,40	–
8	Оксид	Ион-ковалентный	0,40	5,00	–	–
9	Ar	6–12	0,24	6,00	–	–
10	Ar	6–12	1,40	0,32	–	–
11	Ar	4–8	0,24	0,10	–	–
12	Ar	Жестких сфер	0,24	0,15	–	–
13	Ar	6–12	0,24	3,40	0,39	–
14	Ar	6–12	0,80	2,40	0,73	–
15	Ar	6–12	0,24	3,70	0,67	–
16	NaCl	1–10	0,23	–	15,00	0,80
17	NaCl	1–10	0,23	–	8,00	1,40
18	NaCl	1–10	0,60	–	–	3,00
19	NaCl	1–10	0,60	–	–	0,20
20	Оксид	Ион-ковалентный	0,40	–	6,00	2,40
21	Оксид	1–10	0,60	–	2,00	0,23
22	Оксид	6–12	0,24	1,40	–	–

Практически во всем изученном интервале температур и у нас, и у других авторов получается изменение характерного времени (или скорости процессов) примерно лишь на порядок величины, редко на два порядка. Но при реальном полном затвердевании процессы замедляются на 20 порядков величины, а их характерное время возрастает от периода колебания атома до года и более.

Сейчас компьютерное моделирование широко распространено, и в литературе имеется множество результатов, аналогичных тем, которые приведены в таблице 2.1. В моделях разных авторов протекает множество различных процессов в области твердого состояния. Это означает, что модели соответствуют не твердому телу, а консистенции вещества с вязкостью меньше, чем у подсолнечного масла. В моделях менее чем за наносекунду проходят процессы, которые в реальных твердых телах продолжаются, например, год и более.

Модель обычно проявляет кинетику перегретой простой жидкости или плотного газа; в ней идет почти свободное, то есть безактивационное ($E \sim 0$) движение частиц. Нет «затвердевания» хотя бы до консистенции подсолнечного масла.

Температурная зависимость скорости процессов

Моделируем кристалл, вязкую жидкость, стекло, а получается все равно плотный газ.

Из дискуссии

Количественно температурную зависимость коэффициентов вязкости η , диффузии D и др. удобно характеризовать безразмерным температурным коэффициентом m , например,

$$m = d \ln D / d \ln T = E_D / RT.$$

Если зависимость описывается степенной функцией $D = D_0 \cdot T^n$, то коэффициент m равен показателю степени; если зависимость описывают экспонентой, то m равен отношению E_D / RT , т.е. приведенной (или безразмерной) величине энергии активации.

У разреженных газов температурный коэффициент m для различных процессов переноса изменяется от 0,5 до 1,5. Например, для коэффициента диффузии D получается $m = 1,5$; коэффициент диффузии пропорционален температуре в степени 1,5:

$$D = D_0 \cdot T^{1,5}.$$

Если околоскритическая температура больше температуры T_0 полного затвердевания в 5 раз, то коэффициент диффузии в газе изменяется на этом интервале в 11 раз ($5^{1,5} = 11$), т.е. примерно на порядок величины.

Следовательно, скорость процессов, или кинетические коэффициенты в компьютерной модели изменяются в интервале затвердевания примерно так же, на порядок величины, как и в газах. Температурная зависимость скорости процессов в модели получается примерно столь же слабой, как в разреженных газах, где нет жесткости структуры и энергетических барьеров E .

В наших компьютерных экспериментах температуру изменяли от закритических значений и почти до абсолютного нуля; скорость процессов и кинетические коэффициенты изменялись при этом примерно лишь на порядок величины. Качественно таковы и результаты других авторов. Скорость процессов и кинетические коэффициенты при любом охлаждении изменяются не больше, чем на 2 порядка величины.

У реальных веществ температурная зависимость кинетических коэффициентов намного интенсивнее, коэффициенты m больше. Так как полное затвердевание — это замедление процессов в 10^{20} раз, то при температуре T_0 $m = E/RT = 20 \cdot 2,3 = 46$. Встречаются значения температурных коэффициентов порядка 100 [7, 8]. Если в модели скорость процессов изменяется пропорционально температуре в степени меньше 2, то в реальных веществах встречается изменение скорости процессов пропорционально температуре в степени (50–100). Например, консистенция «мягкий асфальт», то есть вязкость 10^7 Па·с, достигается обычными стеклами около 500 °С, а точка стеклования, или состояние твердого тела (10^{12} Па·с) — при 350 °С. Здесь вязкость изменяется на 5 порядков величины при изменении абсолютной температуры T от 773 К до 623 К, в 1,2 раза. Температурный коэффициент вязкости m составляет здесь:

$$m = \ln(10^5) / \ln(1,2) \cong 60.$$

Таким образом, из температурной зависимости скорости процессов также видно, что в модели процессы идут практически безактивационно, $E \sim 0$, тогда как реальные процессы имеют высокие энергии активации, до $E = 50RT$ и более. Величины E можно считать мерой жесткости структуры. В модели структура свободно растекается, для перегруппировок атомов в реальном веществе требуется преодолевать высокие энергетические барьеры, например, $E = 46RT$ при температуре T_0 . Основная задача теории затвердевания — выяснить причины появления и роста барьеров E и жесткости структуры при охлаждении.

Молекулярный механизм процесса наиболее ясно виден в плоской системе и при небольшом числе атомов, а также при температурах около абсолютного нуля, когда почти нет тепловых колебаний. Таковы системы, показанные на рис. 2.1, 2.2.

Здесь представлены результаты моделирования затекания поры, растяжения стержня и спекания микрокристаллов. Видно, что даже около абсолютного нуля «решетка» легко и быстро перестраивается. В объемных системах и при большем числе частиц процессы протекают качественно так же.

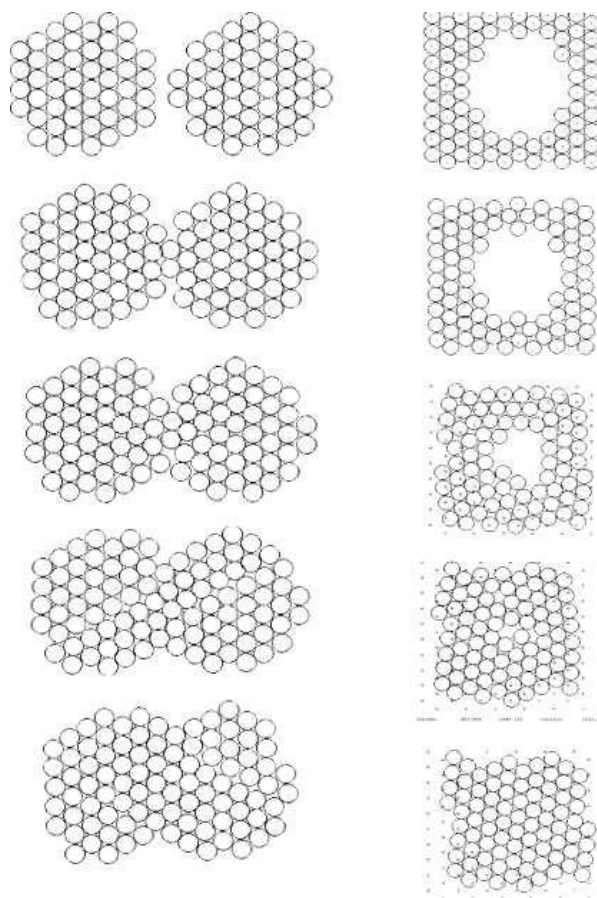


Рис. 2.1. Спекание микрокристалликов и затекание поры при $T \sim 0 \text{ } ^\circ\text{K}$

Предельно низкие температуры, $T \sim 0$

Получаем в модели плотный газ, но упорно убеждаем себя и других, что это кристалл.

Из дискуссии

Показательны результаты моделирования в пределе $T \sim 0$, что обычно достигается переходом к релаксационной процедуре. Реальные атомарные процессы здесь вообще практически не идут, не завершаются даже за время геологической эпохи. Экспоненциальный множитель $\exp(-E/RT)$ в формулах для скорости каждого процесса стремится к нулю.

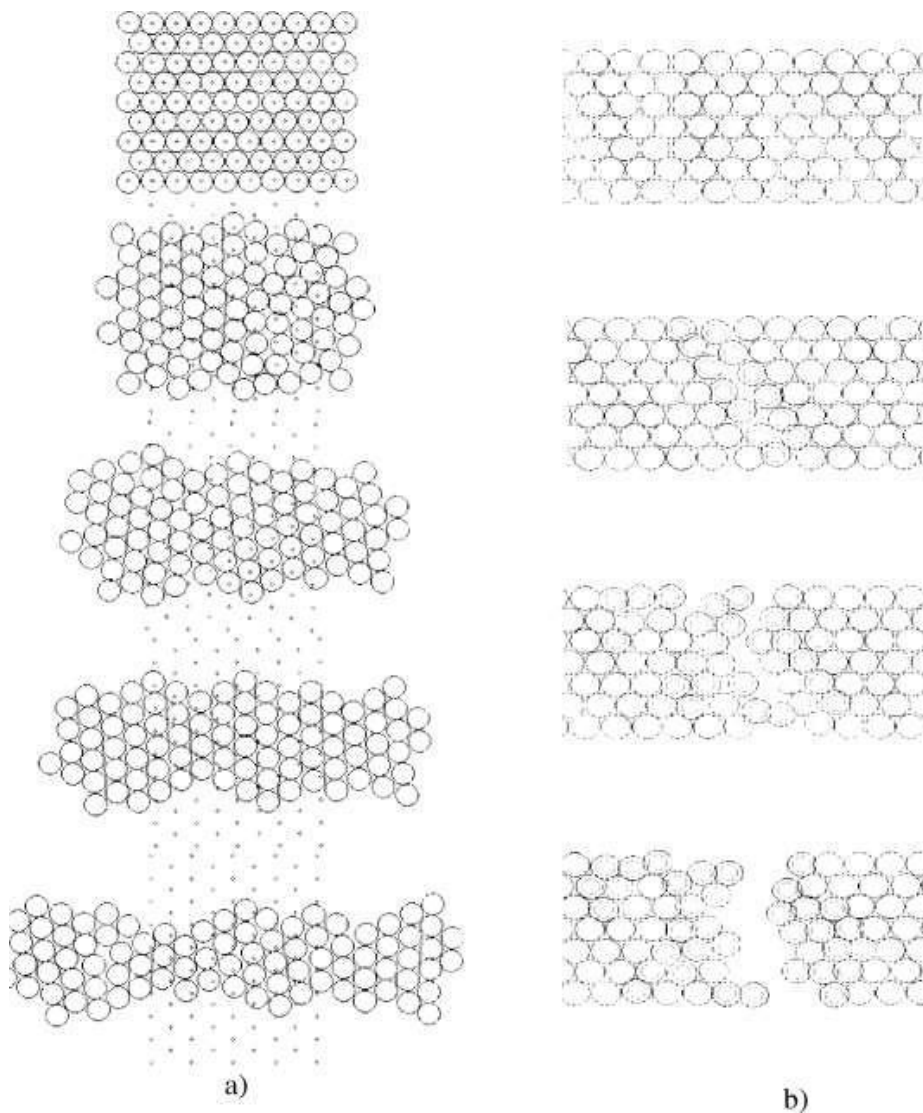


Рис. 2.2. Вязкое, «жидкостное» растяжение стержня в традиционной модели и хрупкое разрушение при введении «вымороженных» атомов, $T \sim 0^0\text{K}$

Характерное время каждого реального процесса в деталях и конструкциях больше периода эксплуатации, больше 10 или 100 лет.

Однако в «модели стекла», в неупорядоченной структуре быстро протекало упорядочение («кристаллизация») например, за 10^{-10} с. Подвижность частиц и коэффициенты диффузии D , текучести $1/\eta$ почти не уменьшались или даже возрастали при охлаждении, а упорядочение протекало быстрее из-за того, что при $T \sim 0$ машинное время почти не тратится на обсчет тепловых колебаний частиц. При релаксационной процедуре тепловые колебания исчезают, и остаются лишь направленные смещения частиц, соответствующие упорядочению. Перестройки структуры при $T \sim 0$ свидетельствуют о почти нулевой энергии активации $E \sim 0$ такого процесса. Если используется не потенциал жестких сфер, а более реальные взаимодействия, то, очевидно, при перегруппировках частиц все же преодолеваются какие-то малые или «остаточные» энергетические барьеры E . Но чтобы выявить и измерить столь малые E , требуется моделирование со значительно большей точностью счета, чем это делается сейчас.

При прямом моделировании вязкого течения или пластической деформации, ионной электропроводности, релаксации напряжений и др. желательнее вести процессы в модели при достаточно малых действующих силах — механических напряжениях, напряженности электрического поля и др., хотя для этого может потребоваться большой объем счета. При слишком больших силах часто нет надежных данных о реальных процессах, можно попасть, например, в область разрушения твердого тела при моделировании деформации, или в область электрического «пробоя» при электропереносе. Целесообразно моделировать такие процессы при возможно малых силах. В этом плане предпочтительно моделирование «самопроизвольных» процессов, которые идут без внешних сил. Например, упорядочение-кристаллизация, спекание, затекание поры в кристалле идут самопроизвольно.

В реальных веществах около абсолютного нуля велика интенсивность атомарных квантовых эффектов. Теплоемкость стремится к нулю, почти все атомарные степени свободы «выморожены», почти все атомы находятся на низшем нулевом уровне колебательного движения. В традиционной классической компьютерной модели квантовые эффекты не учитываются. Очевидно, это и является причиной катастрофических расхождений скорости процессов в модели и в действительности на 20 порядков величины и больше.

Данные других авторов

Никто не получил в модели «затвердевание» хотя бы до консистенции подсолнечного масла.

Из дискуссии

Литературные данные разных авторов также вполне ясно показывают, что в традиционной компьютерной модели нет затвердевания. Обзор данных ранних работ по определению кинетических свойств методом молекулярной динамики выполнен в [8].

Например, в [72] на интервале стеклования ряда металлов коэффициенты диффузии в модели изменялись в 8–12 раз. В [94] получено уменьшение коэффициента самодиффузии алюминия в 4,5 раза при кристаллизации и ещё на 2 порядка величины при дальнейшем «охлаждении» модели до очень низкой температуры $T = 0,1T_{пл}$. Это одно из наибольших изменений скорости какого-либо процесса переноса, полученных в модели. Получить изменение скорости процессов более трех порядков величины в современной МД-модели на ПК невозможно технически.

В [72] на интервале затвердевания (стеклования) для ряда металлов получены в модели температурные коэффициенты m диффузии

$$m = d \ln D / d \ln T$$

величиной от 1,83 до 2,0, т.е. примерно такие же, как у газов, у которых этот температурный коэффициент равен 1,5, и $D = D_0 \cdot T^{1,5}$. Такая слабая зависимость скорости процесса от температуры характерна лишь для безактивационных процессов, когда движение частиц свободное, не преодолеваются энергетические барьеры E , в частности, в газах.

В [95] коэффициент самодиффузии аргона изменялся в пределах одного порядка величины при охлаждении от температуры плавления до $T = 0,2T_{пл}$, что соответствует закономерностям простой жидкости или газов. Для рубидия подобный результат получен в [96, 97] при охлаждении от жидкого состояния вплоть до области около абсолютного нуля, $T = 0,01T_{пл}$. Коэффициент диффузии изменился в модели в 30 раз. При $T = 5K$ $D = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Вязкость η «кристаллического» рубидия в модели соответствует простой жидкости: несколько ниже точки плавления $\eta = 0,58 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, что меньше вязкости воды. При гелиевых температурах $T = 5K$ вязкость составила $14,6 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

В 80-е гг. на Ученом совете института металлургии ИМ УрО РАН подробно обсуждались в этом плане диссертационные работы [85–89], а также обобщающие работы [90, 91] с аналогичными результатами.

В ряде работ течение или пластическая деформация твердого тела моделируются с другими целями, но можно определить вязкость $\eta = \tau/\dot{\epsilon}$ по приведённым данным о величине напряжений τ , возникающих в процессе течения, и о скорости сдвига $\dot{\epsilon}$. Так, в работе [92] моделировали растяжение плоского монокристалла аргона с целью получить хрупкое разрушение кристалла, распространение хрупкой трещины. Признаки хрупкого разрушения не выявились, пластическое удлинение до разрушения получилось даже больше, чем у наиболее пластичных реальных материалов, в модели не образуется жесткая атомарная структура. Расчёт вязкости $\eta = \tau/\dot{\epsilon}$ по данным, приведённым в [92, 8], даёт «жидкостное» значение $\eta \cdot 10^{-2}$ Па·с.

В работе [93] в микрокапельке аргона из 256 частиц образовывали микрополость в центре, «удалив» несколько десятков частиц. Полость «захлопывалась» или «заплывала» за время порядка 10^{-12} с, что соответствует скорости деформации порядка 10^{12} с⁻¹ и вязкости 10^{-3} Па·с; это практически совпадает с вязкостью воды. Результат мало изменялся при переходе от температуры 90К ($T = 1,1T_{пл}$) к 70, 55, 40, и 20 К. Последнее значение температуры соответствует 0,24 температуры плавления, значительно ниже области полного затвердевания $T = 0,5T_{пл}$, где в реальных веществах атомарные процессы замедляются уже в 10^{20} раз.

При реальном полном затвердевании (то есть при охлаждении до температуры $T = 0,5T_{пл}$), атомарные процессы замедляются примерно на 20 порядков величины. Во всех перечисленных компьютерных экспериментах на аналогичном температурном интервале процессы замедлялись, а коэффициенты вязкости и диффузии изменялись не более чем на 2 порядка величины.

Компьютерные эксперименты дают аналогичное расхождение с действительностью и по времени упорядочения-кристаллизации. Многие данные свидетельствуют о том, что стеклообразное состояние в модели неустойчиво и способно к быстрой кристаллизации, например, за время $t = 10^{-12}$ с. Реальные стёкла устойчивы, не кристаллизуются за много лет.

Достаточно полное упорядочение или кристаллизацию получили Шу и Раман [98]. Модель жидкости дважды последовательно «охлаждали» до абсолютного нуля $T = 0$ занулением скоростей частиц. После этого температура снова несколько возрастала за счёт энергии, выделяющейся при релаксации структуры. В интервале между 9 000 и 10 500 шагов счёта модель перешла скачком в доста-

точно упорядоченное состояние, идентифицированное авторами как ГЦК — решётка.

Это вполне согласуется с тем фактом, что при занулении после каждого шага упорядочение достигалось в наших экспериментах за несколько тысяч или даже несколько сотен шагов счета [8]. Среднее смещение частиц за время упорядочения в [8] составило около 0,8 периода решётки.

Традиционная модель, в отличие от реальных веществ, наиболее быстро упорядочивается или «кристаллизуется» именно около абсолютного нуля, $T \sim 0$. Этот факт остается еще неосознанным, как и другие несоответствия модели и действительности.

Примерно такие же скачкообразные изменения свойств получены в [88, 89] при выдержке модели переохлаждённого расплава, и констатирована «нестабильность низкотемпературных состояний»; в [87] и в [99] отмечена их «значительная неустойчивость». Но обычно остаётся ещё неосознанной абсолютная неустойчивость стеклообразных состояний в модели, тот факт, что они могут упорядочиваться (или «кристаллизоваться») при абсолютном нуле, безактивационно и очень быстро, за несколько тысяч или даже несколько сотен шагов счета. Часто пытаются моделировать кристаллизацию при температурах порядка $0,8 T_{пл}$, где максимальную скорость имеет реальная кристаллизация. В этом случае машинное время расходуется на обшёт интенсивных тепловых колебаний и за 10^4 шагов обычно не удаётся получить явного упорядочения. При этой температуре для получения кристалла нужен более длительный счёт.

Данные компьютерных экспериментов последнего времени (например, [52]), отличаются тем, что обычно не публикуются результаты определений вязкости в области твердого состояния. Многими специалистами моделирования теперь осознан тот факт, что получаемые значения вязкости твердого тела на много (например, на 15 порядков величины) меньше реальных. Поэтому теперь просто не публикуются коэффициенты вязкости, получаемые в модели. Часто публиковали лишь коэффициенты диффузии, но не коэффициенты вязкости, хотя обе величины часто определяются одним блоком программы, например, при методике Фуко.

Нередко специалисты моделирования понимают уже и менее заметные аналогичные расхождения модели и действительности по коэффициентам диффузии D , и, соответственно, не публикуют и значения D , полученные в МД-модели. Но еще не осознан тот факт, что качественно такие же расхождения получаются и по характерному времени всех атомарных процессов. Качественно так же различаются скорость или время упорядочения-кристаллизации в модели и в дей-

ствительности. В действительности ниже температуры полного затвердевания кристаллизация продолжается больше года [82], и часто практически незаметна, стекла стабильны, не кристаллизуются. В модели подобное упорядочение имеет характерное время порядка периода компьютерного эксперимента, т.е. меньше наносекунды. Это расхождение еще не осознано. Поэтому публикуется много данных о скорости кристаллизации в модели. Основные стадии упорядочения-кристаллизации завершаются за время моделирования (например, [39, 40, 43, 44]).

В отличие от ранних работ, теперь нередко становится ясно, что в модели твердого тела получаются жидкостные кинетические свойства. Это воспринимается как непонятная неудача, как дефект или провал моделирования, и такие данные перестают публиковать и обсуждать, чтобы не подвергать сомнению большие возможности компьютерного моделирования атомарных систем. «Острые вопросы выталкиваются из науки» и «сомнения в фундаментальных идеях вызывают табу-реакции» (А. Фурсов), выявляемые противоречия замалчиваются.

Но в действительности жидкостное поведение модели твердого тела — это не провал моделирования, это самый интересный, нетривиальный результат моделирования. Это показывает, что в реальных кристаллах действуют особые структурные силы (или эффекты), качественно иные по сравнению с известными взаимодействиями, описанными в теории химической связи. Эти структурные взаимодействия и обеспечивают отличительные свойства кристалла. Открывается возможность по результатам моделирования выявлять особенности этих структурных взаимодействий — их дальное действие, корреляцию с интенсивностью атомарных квантовых эффектов и др.

В целом накопленные данные МД-экспериментов разных авторов вполне убедительно доказывают, что в модели нет затвердевания и нет твердого тела. Результат компьютерного эксперимента качественно не изменяется от того, назначается ли температура, соответствующая сильно перегретой жидкости, или же температура, отвечающая хрупкому твёрдому состоянию ниже температуры полного затвердевания, или даже температура около абсолютного нуля. Ни в одном компьютерном эксперименте не получено «затвердевание» или «загустевание» жидкости хотя бы до консистенции подсолнечного масла, которой соответствуют коэффициенты вязкости 10^0 Па·с и диффузии 10^{-8} см²/с, а также время процесса упорядочения-кристаллизации порядка наносекунды (10^{-9} с).

Психологические особенности восприятия результатов моделирования

Молекулярная динамика выявляет острые вопросы, но осторожно обходит их, предпочитает заниматься самоусовершенствованием.

Из дискуссии

В ряде работ признаком затвердевания в модели считали тот факт, что диффузионное смещение выходило на горизонталь и не изменялось до конца счета, например, за 10^{-10} с; перегруппировки атомов приостанавливались на это время. Формальной обработкой такого участка можно получить нулевой ($D = 0$) или даже отрицательный ($D < 0$) коэффициент диффузии. Практически такая остановка перегруппировок означает лишь, что характерное время процесса больше моделируемого времени жизни системы, больше 10^{-10} с, т.е. система имеет вязкость больше вязкости воды. К тому же, в ряде случаев и у нас, и у других авторов перегруппировки возобновлялись после такой остановки, диффузионное смещение начинало снова расти, если не прекращали счет.

Часто ссылаются на малое число частиц в основной ячейке моделируемой системы, но сейчас уже прослежено влияние изменений числа частиц от десятка до десяти миллионов, и показано, что такое варьирование размера моделируемой системы качественно не изменяет результаты.

Обычные химические связи короткодействующие, действуют в основном лишь на соседние частицы. На возможность перегруппировки данных частиц влияет в лучшем случае несколько десятков окружающих атомов. Увеличение числа окружающих атомов от десятков до десяти миллионов почти не изменяет результат. Нет оснований ожидать качественных изменений в динамике модели при дальнейшем увеличении числа частиц от 10^{10} . Если же применяются периодические граничные условия, то вообще моделируется бесконечная среда, которая состоит из повторяющихся ячеек, подобных основной ячейке модели.

Специалисты компьютерных технологий, профессионалы моделирования, часто не могут много внимания уделять физико-химическому смыслу полученных результатов. С другой стороны, профессиональные физико-химики часто не могут сами справиться с большими и сложными пакетами накопленных программ моделирования.

Молекулярная динамика — сравнительно молодой, формирующийся метод исследования. Специалисты компьютерного моделирования обычно сосредото-

чены на использовании все новых возможностей компьютеров, на применении все более совершенных компьютерных технологий, на красивой и эффектной визуализации модели. Успехом моделирования считается такая ситуация, когда возможно больше особенностей реального вещества получаются в модели. Жидкостные значения кинетических свойств в модели твердого тела как бы компрометируют моделирование и поэтому такие значения не публикуются. Исследователи обычно избегают обсуждения таких фактов.

Специалисты моделирования, как и вся традиционная теория, часто мало интересуются описанными реальными значениями кинетических свойств моделируемого вещества при низких температурах. Если же эти данные замечают, то они воспринимаются как прикладные, технологические и считается, что строгая физическая теория не обязана ими заниматься. Соответствие компьютерного эксперимента и действительности подробно обсуждается обычно лишь на том небольшом интервале 1–2 порядка величины, где расхождения теории и модели с действительностью еще не слишком велики. Последующее изменение скорости процессов, например, на 15–20 порядков величины при дальнейшем охлаждении обычно не обсуждается.

Некоторые исследователи соглашаются в устных беседах с тем, что в их модели нет затвердевания, что скорость процессов в модели убывает, например, на 2 порядка величины на том интервале температуры, где реальные процессы замедляются на 20 порядков величины. Однако они считают нецелесообразным обсуждать этот вопрос в печатных работах, так как отсюда следуют «слишком далеко идущие выводы», возникает слишком много новых сложных вопросов. Ясно также, что такие выводы сейчас часто не имеют шансов на теплый прием у многих коллег, или даже *это никто не будет печатать*.

Высокая вязкость ряда жидкостей часто объясняется ковалентными направленными связями. В принципе, можно искусственно задать в модели нереальные, очень узконаправленные связи или задать очень короткодействующее притяжение и за счет этого получить жесткую структуру. Но, добиваясь такой искусственной подгонки согласия по одному свойству, (например, по вязкости) мы получаем катастрофические расхождения по другим свойствам — по коэффициентам диффузии и др. Не получится реального дальнего действия структурных эффектов, реальной температурной зависимости энергий активации E и др.

2.2. Активационные скачки и дрейфовое движение атомов

Что не моделируем — стекло, вязкую жидкость, кристалл — все равно получается плотный газ.

Из дискуссии

В реальных твёрдых телах при течении сохраняется решетка или сетка. Течение в кристалле идёт за счёт активированных перескоков немногих частиц, которые приводят к перемещению дефектов структуры — вакансий, дислокаций и др. Решетка в целом остается неизменной, по ней лишь перемещаются дефекты — вакансии (дырки), дислокации, и др. Теория кинетических свойств в кристаллическом состоянии сейчас является в основном теорией дефектов решетки.

При $T \cong 0$ реальное вещество становится хрупким, течение практически прекращается, лишь одна часть решётки (сетки) может оторваться от другой при хрупком разрушении.

Совершенно иной механизм течения наблюдается в модели. Нет надежды получить здесь хрупкое разрушение. Структура текуча, правильная решётка легко расплывается или перестраивается в другую, почти правильную, решётку. При растяжении образца он не разрушается, как в хрупком состоянии, а растягивается и уменьшает толщину, как струя или «нить» вязкой жидкости, рис. 2.2, а. Это наблюдается как при свободных поверхностях основной ячейки модели, так и при периодических граничных условиях.

Результат качественно не изменяется от того, моделируем ли мы микрокристаллик или бесконечную среду, состоящую из повторяющихся основных ячеек компьютерного эксперимента. Лишь при введении «вымороженных» атомов наблюдается как бы хрупкое разрушение, рис. 2.2, б.

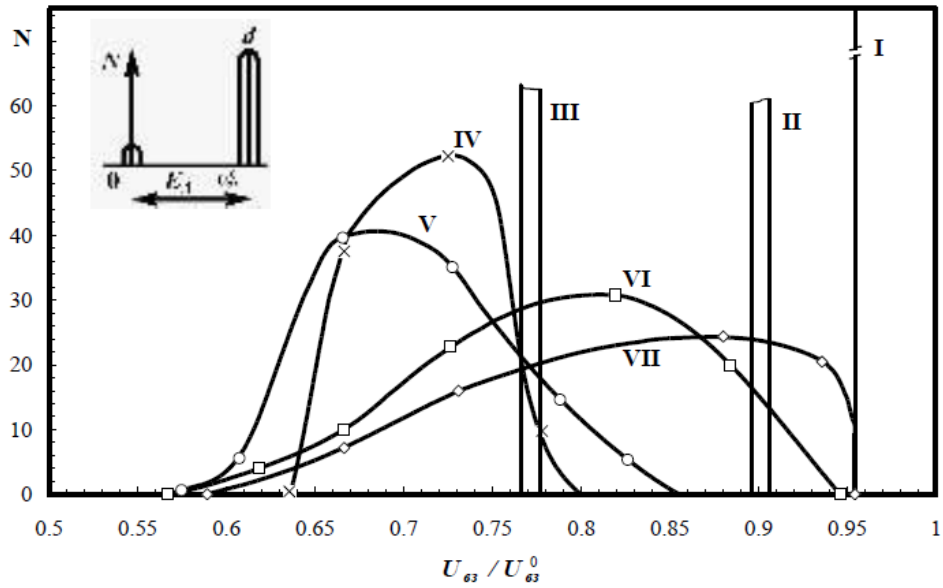


Рис. 2.3. Распределение частиц по энергиям на разных стадиях деформации 1–8. Видно, что находятся в необычном энергетическом состоянии и принимают участие в течении многие или почти все частицы. Вверху — распределение при активационном течении

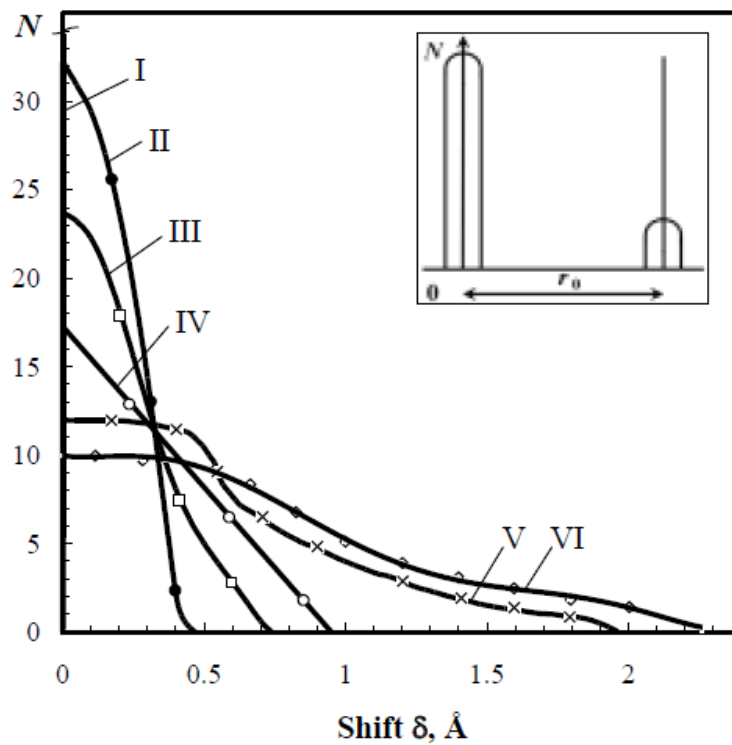


Рис. 2.4. Распределение частиц по смещениям. Видно, что смещаются и участвуют в течении почти все частицы. Вверху — то же распределение при активационном механизме

Чтобы выявить атомарный механизм процесса в модели, строили гistogramмы смещений атомов и изменений их энергии в процессах релаксации механических напряжений и пластической деформации, рис. 2.3, 2.4. Из гistogramм видно, что механизм процесса в модели не похож на реальный активационный. При активационном механизме основная часть частиц остаётся около своих узлов и сохраняет неизменную энергию взаимодействия; лишь немногие частицы (активированные) смещаются на расстояние, примерно равное периоду решётки, и в процессе такого скачка повышают энергию на большую величину энергии активации E .

Так, в состоянии, которое описывается на рисунках кривой II, рис. 2.3, исходные механические напряжения в решетке уже вдвое меньше исходной величины σ , соответствующей закону Гука, которая была бы при правильной упруго деформированной решётке. К этому моменту уже прошло, следовательно, уменьшение напряжений σ вдвое, прошла «двукратная релаксация». Между тем максимальное смещение атома от узла решётки составило лишь $0,1r$ (при активационном механизме было бы r), а среднее смещение — лишь $0,02r$. Почти одинаковыми остались и энергии взаимодействия всех частиц.

При дрейфовом механизме движения частиц в модели происходит большая релаксация напряжений или значительная деформация при очень небольших смещениях, но почти всех частиц и небольших изменениях энергии. Десятикратная релаксация достигается при наибольшем смещении $0,3r$, стократная — при $0,5r$ и др. Механизм перемещения частиц в модели подробен дрейфовому, при котором дрейфуют, плывут, смещаются на небольшие расстояния все частицы. Схема смещений атомов при релаксации напряжений в плоской системе за 350 шагов счета представлена на рис. 2.5. Моделирование вели при релаксационной процедуре, то есть около абсолютного нуля, $T \sim 0$, поэтому практически нет колебаний атомов. Если задать небольшую температуру, например, $T = 5K$, то на смещения рис. 2.5, накладываются десятки мелких волн от тепловых колебаний. Почти прямая линия смещения становится слегка волнистой. Такой механизм движения можно назвать колебательно-дрейфовым.

Характерная особенность механизма течения в модели — это перемещения границ упорядоченных участков структуры, то есть «зерен» или «кластеров» упаковки. Иногда наблюдается «перекристаллизация» такого кластера к другой ориентации структуры и слияние его с другим кластером, или же наоборот, разделение кластера на две области.

Отметим, что в реальном кристалле также идут подобные процессы рекристаллизации. Так, после интенсивной деформации (например, при ковке металла)

структура далека от равновесия, содержит множество дефектов и внутренних напряжений. Выше температуры рекристаллизации (у железа — выше 1 000 °С) идет «отжиг» металла, и за несколько часов проходит рекристаллизация [169], вырастают новые равновесные укрупненные зерна структуры вместо деформированных и искаженных измельченных старых зерен.

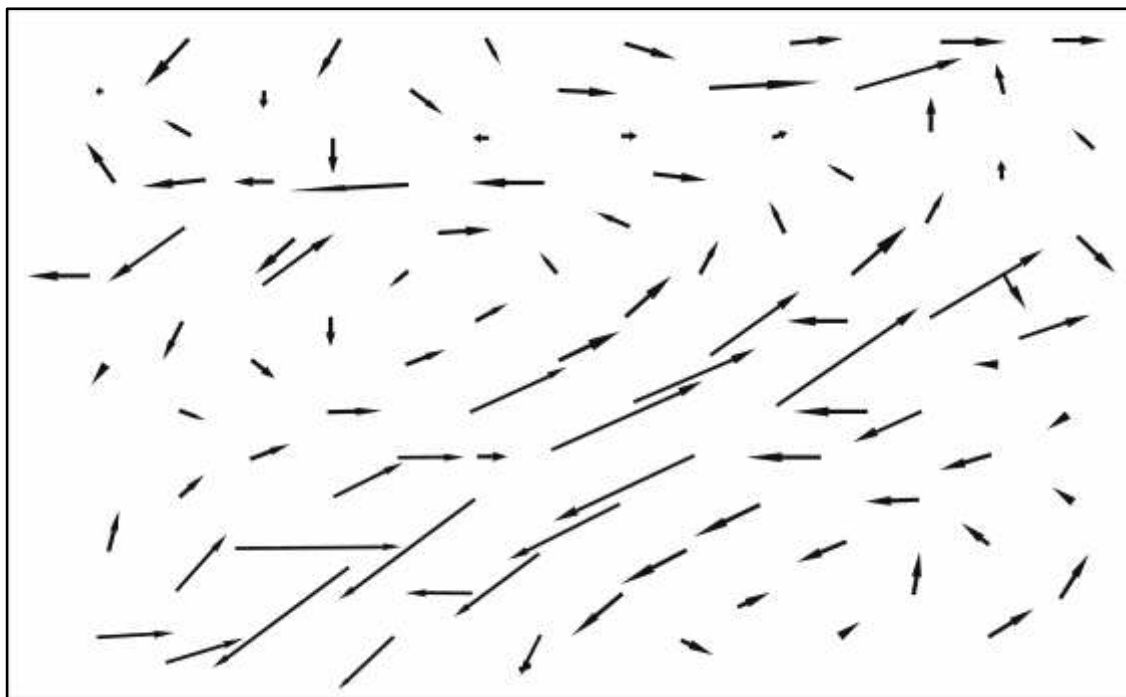


Рис. 2.5. Схема смещений частиц при релаксации напряжений.
Смещения увеличены в три раза

Напряжения релаксируют, снимается наклеп. В модели подобные процессы отличаются тем, что даже около абсолютного нуля ($T \sim 0$) идут легко, за доли наносекунды, тогда как в действительности для такого процесса нужно несколько часов при температуре 1 000 °С. Ниже температуры полного затвердевания характерное время таких процессов превышает год, и их практически невозможно наблюдать.

При большой скорости течения наблюдаются также процессы разупорядочения, «аморфизации» на одних участках структуры и упорядочения на других (подробнее см. [7]).

В модели атомы свободно смещаются из узлов, поэтому структура текуча. Конечно, каждый данный атом не смог бы отойти далеко от своего узла, если бы все соседние атомы пребывали около их узлов; но они тоже дрейфуют, поэтому структура непрерывно легко перестраивается, течет, даже около абсолютного нуля. Реальную жесткость структуры можно получить в модели, если вве-

сти в программу какие-то эффекты, которые не позволят атомам свободно покидать узлы решетки. В одном варианте моделирования вводили притяжение атомов к геометрическим узлам решетки, силы $F_{ст}$ (1.2). Если же в структуре появляются «вымороженные» атомы, которые неподвижно пребывают точно в узлах решетки, то они также препятствуют и смещениям других соседних атомов.

Главное отличие кристалла или стекла от плотного газа — то, что атомы прочно удерживаются около узлов решетки или сетки, их центры колебаний не дрейфуют, не плывут. В результате появляется жесткость структуры, высокие энергии активации процессов E , например, $E = 40 RT_{пл}$. В кристалле величина E показывает, насколько высок энергетический барьер, преодолеваемый в элементарном акте процесса, при определенной перегруппировке атомов, то есть насколько прочно удерживаются атомы около своих узлов решетки и как трудно им переходить к другим узлам решетки или в междоузлия. В компьютерной модели атомы всегда практически беспрепятственно смещаются из узлов решетки или сетки, $E \sim 0$. Конечно, один атом не может намного сместиться от своего узла, если все соседние атомы расположены около своих узлов; но они смещаются коллективно, отходят от исходных положений много атомов данного участка структуры. Небольшие области структуры легко изменяют «решетку» на данном участке. Происходит как бы непрерывная легкая рекристаллизация разных участков структуры, и за счет этого обеспечивается релаксация напряжений, текучесть структуры.

Это основной вопрос книги: какие силы препятствуют атомам покидать узлы решетки, удаляться от своих узлов? Другими словами, какие эффекты придают стабильность реальным кристаллическим решеткам? Оказывается неверным старое представление о том, что жесткость решетки поддерживается силами отталкивания плотно сжатых атомов-шариков, что «кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении». В такой модели кинетические коэффициенты изменяются примерно лишь на 1–2 порядка величины на том интервале полного затвердевания, на котором скорость процессов в реальных веществах замедляется на 20 порядков величины.

2.3. Затвердевание как следствие квантового вымораживания атомарных степеней свободы

У атома углерода выбор: хочешь двигаться — изволь набрать энергию, соответствующую хотя бы первому энергетическому уровню, температуре $\Theta = 1800$ К. Не можешь набрать такую энергию — сиди неподвижно в узле решетки.

Ответ студента

Возникает следующий вопрос, который является одним из основных в данной книге: какие причины, какие эффекты «скрепляют» в реальных твердых телах атомы в жесткую решетку или сетку? Если традиционные представления по этому вопросу неверны, то *на чём держится* прочность кристалла и жесткость его решетки в действительности? Что происходит с атомами при затвердевании, почему атомарная структура становится столь жесткой, за счет чего возникают высокие энергетические барьеры $E = 46$ RT, а время процессов возрастает на 20 (даже на 27) порядков величины, от периода колебания атома до года или до геологической эпохи? Какие силы столь прочно удерживают атомы около узлов решетки кристалла или сетки стекла? В реальных кристаллах лишь немногие атомы совершают активационные скачки от одного узла решетки к другому, а большинство атомов лишь колеблется около своих узлов. Однако теперь ясно, что в традиционной компьютерной модели кристалла все *атомы беспрепятственно дрейфуют или плывут*, свободно удаляются от исходных положений, от своих узлов. Поэтому «решетка» в традиционной модели легко расплывается, размывается под действием внешних сил или даже самопроизвольно, если она была идеальной в начале счета.

Выявляются четкие корреляции параметров затвердевания с интенсивностью атомарных квантовых эффектов [8]. Очевидно, затвердевание обусловлено переходом атомарной системы из классической области в квантовую. Чтобы получить в модели затвердевание, нужно перейти к квантовой механике атомов. Уменьшение подвижности атомов при затвердевании является следствием наложения квантовых запретов, в частности, квантового «вымораживания» части степеней свободы. Статистические оценки показывают, что у кристаллов в точке плавления в среднем примерно 50 % (от 10 % до 90 %) степеней свободы движения атомов «выморожены», то есть приходится на нулевой энергетический

уровень. Для смещений и перегруппировок таких атомов требуется их возбуждение, переход на более высокие квантовые уровни. В отличие от компьютерной традиционной модели, и в соответствии с опытом, требуется активация, повышение энергии на величину $\Delta E = h\nu$ уже при переходе с нулевого уровня на первый. Чтобы выполнить направленное перемещение «невывороженного» атома (например, диффузионный скачок), требуется деформировать жесткие сердцевинны соседних атомов, включая «вымороженные» и неподвижные. Из таких оценок получаются разумные значения энергий активации вязкости E_V , диффузии E_D , а также их температурной зависимости.

В квантовой теории теплоемкости Эйнштейна (или Дебая) доля вымороженных атомов α_0 и соответствующее квантовое понижение теплоемкости, другие показатели *степени квантовости* атомарной системы кристалла, интенсивность квантовых эффектов, определяются величиной «квантового параметра» $h\nu/kT = \Theta/T$. Здесь ν — частота, $h\nu$ — энергия кванта колебательного движения; Θ — характеристическая температура по Дебаю или по Эйнштейну.

Обычно считается, что атомарные системы в области плавления являются классическими. Однако квантовый параметр $(h\nu/kT) = \Theta/T$ кристаллических веществ в точке плавления составляет у тяжелых элементов примерно от 0,1 до 1, а у веществ, состоящих из легких элементов, от 1 до 10. Плавление в среднем действительно примерно совпадает с границей классической и квантовой областей, где квантовый параметр $h\nu/kT$ имеет величину около единицы. Энергия кванта $h\nu$ колебательного движения атома часто примерно равна энергии его теплового движения kT и в среднем близка к теплоте плавления $\Delta H_{пл}$, которая по правилу Гильдебрандта также имеет величину около $kT_{пл}$ на атом (на моль $\Delta H_{пл} \sim RT_{пл}$). Дополнительные структурные взаимодействия, которые появляются при кристаллизации и «скрепляют» атомарную структуру, по энергии в среднем близки к энергии кванта колебаний $h\nu$.

Около температуры плавления у кристаллического вещества нередко наблюдается уже значительное квантовое понижение теплоемкости по сравнению с классическим значением $3R$ на грамм-атом и по сравнению с теплоемкостью жидкости. Это свидетельствует о значительной интенсивности атомарных квантовых эффектов. Например, у льда при 0°C теплоемкость понижена примерно вдвое по сравнению с классической величиной $3R$ и по сравнению с теплоемкостью жидкой воды. Жидкая вода имеет почти «классическую» теплоемкость $C = 3R$, у нее $C = 3,06 \cdot R$ на грамм-атом (или $9,18 \cdot R$ на моль, [9]) при 0°C . Теплоемкость льда — вдвое меньше. Это соответствует по теории Эйнштейна среднему значению квантового параметра $h\nu/kT = 3$ [9] и доле «выморожен-

ных» степеней свободы больше 90 %. Следовательно, даже плавящийся лед находится достаточно глубоко в квантовой области. В этом плане можно сказать, что кристаллизация воды при 0 °С.— это действительно переход от почти классической жидкости в преимущественно квантовое кристаллическое вещество.

Правда, вода — молекулярная жидкость, здесь внутри- и межмолекулярные химические связи и степени свободы весьма неодинаковы, а среднее значение $h\nu/kT = 3$ получается усреднением весьма разнородных величин. Но качественно такие же результаты дает и анализ кристаллизации других легких атомарных и молекулярных веществ, таких как углеводороды, неон, гелий и др.

Если мы предпочитаем считать, что атомарные квантовые эффекты незначительны в области затвердевания, то здесь, видимо, действует своеобразный *принцип экономии мысли*. *Никто не захочет* [20] пытаться применять сложные и малопонятные квантовые законы движения атомов там, где есть хоть какая-то надежда обойтись привычными простыми ясными классическими уравнениями.

Почти все практически важные кристаллические вещества состоят преимущественно из атомов-бозонов, т.е. из атомов, в которых суммарное количество протонов, нейтронов и электронов четное. Доля α_n атомов кристалла на n -м энергетическом уровне в теории теплоемкости Эйнштейна просто выражается известной формулой квантовой статистики [12]:

$$\alpha_n = \frac{1}{b \cdot \exp\left(\frac{n \cdot \Theta}{T}\right) - 1} \quad (2.1)$$

Здесь $\Theta = h\nu/k$ — характеристическая температура; b — нормировочный множитель. Величина α_0 (при $n = 0$) дает долю вымороженных атомов (точнее — долю степеней свободы, или осцилляторов, находящихся на нулевом уровне, где $n = 0$). В теориях теплоемкости доля α_0 просто выражается соответствующими формулами или таблицами через опытные значения частоты ν или температуры Θ , а также через теплоемкость C или энтропию S вещества.

Распространенные значения α_0 при плавлении имеют величину около 30 %. Доля вымороженных атомов α_0 в точке плавления наибольшая у кристаллов легких газов, например, у неона, водорода, гелия. У гелия при плавлении в точке 2,2 К параметр $h\nu/kT$ больше 10, а доля вымороженных атомов превышает 99 %. Доля α_0 наименьшая у тяжелых тугоплавких металлов, таких как вольфрам и молибден соответственно при температуре плавления 3 300 и 2 700 °С, и составля-

ет примерно 10 %. Этого оказывается достаточно для стабильности структуры. В подобных плотных упаковках достаточно в модели «приморозить к узлам» одну десятую ($\alpha_0 = 0,1$ или 10 %) атомов, чтобы потеряли подвижность и остальные атомы, расположенные между «вымороженными». У других веществ типичные значения величины α_0 около точки плавления или стеклования составляют около 50 %, а иногда — до 90 %. Таким образом, прямой расчет α_0 не подтверждает распространенное мнение о незначительности атомарных квантовых эффектов при температурах затвердевания.

При определении E в компьютерной модели считали, что «вымороженные» атомы с нулевой энергией ($E = 0$) пребывают в узлах решетки и не могут сместиться из своего узла до возбуждения, то есть до перехода хотя бы на первый энергетический уровень. В течение малого времени элементарного акта течения, диффузии, и актов других процессов такие вымороженные атомы неподвижны в силу квантовых запретов.

Моделирование активационных скачков в системе с «вымороженными» атомами

Обычные методики прямого моделирования в принципе не годятся для твердого или высоковязкого состояния, с вязкостью больше, чем у подсолнечного масла и со временем релаксации структуры больше наносекунды. Здесь нужны иные методики; можно, например, моделировать элементарный акт какого-то процесса, например, диффузионного скачка атома из узла в соседнюю вакансию, и определять энергию активации E такого скачка.

Моделировали диффузионный перескок атома в вакансию для системы с потенциалом Леннард — Джонса 6-12, соответствующую аргону при температуре $T = 0,8 T_{пл}$. Часть α_0 соседних атомов (степеней свободы) назначали вымороженными (неподвижными) по закону случая с помощью генератора случайных чисел. Долю α_0 назначали равной 0,31 соответственно аргону при температуре $T = 0,8 \cdot T_{пл}$. Выполняли моделирование для плоской системы (рис. 2.6) и для объемной системы с решеткой ГЦК.

В одном варианте атом А рис. 2.6 равномерно медленно перемещался из узла В в вакансию С в течение 10^3 – 10^4 шагов счета при релаксационной процедуре счета, то есть при почти нулевой температуре, $T \sim 0$. Структура окружения атома А успевала релаксировать, то есть приходила почти в равновесие с каждым новым положением атома А. Можно сказать, что мы исследовали энергетический

перевал между двумя ямами в многомерной энергетической поверхности $U(X_i)$ и определяли высоту E этого перевала над уровнем ям.

Другой вариант отличался тем, что данное равномерное перемещение атома A проходило при реальном движении окружающих не вымороженных атомов соответственно температуре $0,8 T_{пл}$. В третьем варианте в начале счета назначали атому A по горизонтальной координате X повышенную скорость, достаточную для преодоления энергетического барьера E , и далее вели обычный счет при $T = 0,8 T_{пл}$.

Во всех случаях при данной доле вымороженных атомов $\alpha_0 = 0,31$ энергия активации E диффузионного скачка (или высота энергетического барьера) имела разумную величину порядка $15 \cdot RT_m$.

Величина E получалась значительно больше, если атомы D и E рисунка оба оказывались вымороженными, и движущемуся атому A приходилось «протискиваться» между двумя неподвижными атомами. В подобных случаях повышалась E и в объемной системе до $E = 28 \cdot RT_m$. Реальная диффузия в модели идет преимущественно по более легким путям, поэтому можно не учитывать данные случаи повышенной величины энергии активации E .

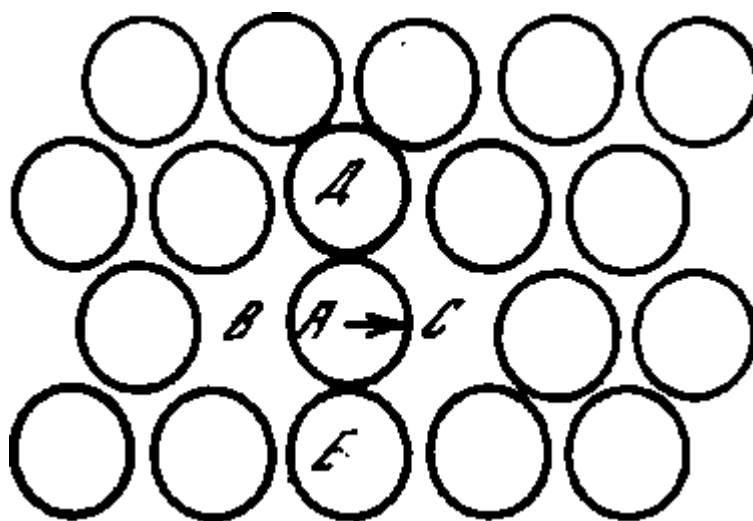


Рис. 2.6. Схема диффузионного скачка атома A из своего узла B в соседнюю вакансию C

В традиционной компьютерной модели, то есть в системе без вымороженных атомов, энергия активации E получалась незначительной и имела величину порядка флуктуационных колебаний энергии, $E \sim kT$.

Моделировали также аналогичный диффузионный перескок в жидком аргоне около точки плавления, при $T = 84K$. Здесь энтропия S аргона больше, чем в кристаллическом аргоне, на $1,25 R$. Соответственно, долю вымороженных ато-

мов назначали равной $\alpha_0 = 0,06$. Перемещение «прыгающего» атома А выполняли при релаксационной процедуре. Получилось $E = 2,7 \cdot RT_m$.

Другой аналогичный компьютерный эксперимент выполняли для температуры 95 К. Здесь расчет α_0 по энтропии S дает $\alpha_0 = 0,04$, и энергетический барьер E получился высотой $E = 1,8 RT_m$.

На данном интервале температуры 84–95 К как доля вымороженных атомов, так и энергия активации E , нарастают при охлаждении пропорционально T^{-2} . Энергия активации оказалась примерно пропорциональной доле вымороженных атомов, $E \sim \alpha_0 \sim T^{-2}$.

Аналогично моделировали также скачок краевой дислокации, который является элементарным актом пластической деформации (или вязкого течения) кристаллического вещества. Крайние атомы перескакивающей атомарной плоскости равномерно перемещали на период решетки за 10^3 шагов счета при релаксационной процедуре счета. Долю α_0 назначали, как и выше, равной 0,31 соответственно аргону при температуре $T = 0,8 T_{пл}$. Энергия активации такого скачка получилась равной $E = 63 \cdot RT_{пл}$, что несколько больше реальной энергии активации $E = 40 \cdot RT_{пл}$ вязкого течения. Если перейти к традиционной компьютерной модели без вымороженных атомов, энергия активации и этого акта получается незначительной.

Таким образом, в целом модель с вымороженными атомами дает разумные значения энергии активации диффузионного скачка атома и перескока краевой дислокации. При малой доле α_0 и малой интенсивности квантовых эффектов энергия активации E оказалась примерно пропорциональной доле вымороженных атомов, $E \sim \alpha_0 \sim T^{-2}$, и обратно пропорциональной квадрату температуры, что качественно согласуется с экспериментальной зависимостью E от температуры.

Жесткость решетки кристалла или сетки стекла означает, что атомам трудно удаляться от узлов решетки или сетки. Если они удаляются от узлов свободно, то энергии активации E незначительны, нет жесткости структуры и нет твердого тела, движение частиц получается дрейфовым, не активационным, структура легко «расплывается» при воздействиях.

Если в модели вводятся неподвижные «вымороженные» атомы, то появляются частицы, которым вообще запрещено отходить от узлов. Соседним атомам при этом также трудно удалиться от узла; этому мешают соседние вымороженные атомы, закрепленные в узлах.

Эффект Мессбауэра

Для возбуждения «вымороженной» степени свободы требуется, в соответствии с соотношением неопределённостей $\Delta E \cdot \Delta t = h$ время Δt порядка $\tau_0 = 1/\nu = 10^{-13}$ с. Поэтому кратковременные воздействия ($\Delta t \ll 10^{-13}$ с) воспринимает не отдельный атом, но вся система, «скреплённая» квантовыми запретами, вся решетка в целом. Это проявляется в эффекте Мессбауэра [100]: «отдача», которую получает ядро атома при испускании γ -кванта, или импульс, который получает ядро, поглощающее γ -квант, воспринимаются всей решёткой монокристалла в целом. Поэтому интенсивность поглощения одним кристаллом квантов, испущенных другим кристаллом, чувствительна к относительному перемещению кристаллов даже с очень небольшими скоростями порядка 1 см/с.

Эффект Мессбауэра невозможен в традиционной атомарной модели кристалла: здесь каждый атом как бы «подвешен» на пружинках-связях с периодом колебания порядка 10^{-13} с, и движется классически со скоростью порядка 10^2 – 10^3 м/с. Время Δt испускания или поглощения γ -кванта с большой энергией E в соответствии с соотношением неопределённостей $\Delta t \cdot \Delta E = h$ составляет, например, всего лишь 10^{-18} с. В традиционной модели такой кратковременный импульс воспринял бы сначала один атом (одно ядро, испускающее или поглощающее ядро) и только через $\sim 10^{-13}$ с, после достаточного смещения первого атома, началась бы передача этого импульса соседям. Но в квантовой области ($h\nu > kT$) атом не может воспринять импульс отдачи иначе, как переходя на более высокие энергетические уровни колебательного движения. Для этого требуется сравнительно большое время 10^{-13} с, поэтому отдачу воспринимает вся решётка в целом, которая реагирует на кратковременный точечный импульс не как система классических частиц, соединённых пружинками-связями, а как совершенно жёсткая система, «скреплённая» квантовыми запретами. С этой точки зрения понятен тот факт, что интенсивность эффекта Мессбауэра убывает при нагреве кристалла [100] качественно так же, как доля α «вымороженных» степеней свободы; очевидно, этот эффект невозможен в простой жидкости, где $\alpha \sim 0$ и квантовые эффекты несущественны.

Эффект Мессбауэра наглядно подтверждает основное допущение предлагаемой модели кристалла: квантовые запреты *вообще запрещают* некоторым атомам удаляться от узла решетки, поэтому импульс, полученный атомом от γ -кванта (или *удар по атому*) воспринимается как удар по всей решетке в целом.

Подобие кристаллизации гелия и его перехода к сверхтекучести

Если кристаллизация есть следствие перехода атомарной системы из классической области в квантовую, то в этом плане она подобна переходу жидкого гелия в состояние сверхтекучести. Действительно, состояние сверхтекучей жидкости, по выражению Р. Фейнмана, свидетельствует «об определенной жесткости по отношению к движению» [12], как и состояние кристалла [101]. В кристалле гелия все атомы одинаково неподвижны, в сверхтекучем гелии все атомы одинаково движутся. В обоих случаях проявляется квантовый «коллективизм» частиц, стремление всех атомов попасть в одно состояние движения. Статистическое притяжение атомов-бозонов приводит к их конденсации Бозе — Эйнштейна (БЭК) в одно состояние движения, когда все частицы системы движутся одинаково, как одно целое, «скреплённое» квантовыми запретами. Говорят, что в результате такой конденсации система индивидуальных атомов превращается в единую *супермолекулу или в надмолекулу*, в которой направленное движение всех атомов одинаково. Кристалл в ряде случаев также называют надмолекулой (например, [138]). При переходе к сверхтекучести, как и при кристаллизации, получается единая надмолекула из нормальной классической жидкости, которая в исходном состоянии была системой индивидуальных частиц, движущихся независимо. В кристалле или в сверхтекучей жидкости требуется возбуждение с энергией $\varepsilon=Nh\nu$ (или размораживание N степеней свободы), чтобы какие-то частицы вышли из такого ансамбля с одинаковым движением.

Переход гелия в состояние сверхтекучести показывает также, что нарастание квантовых эффектов может привести к качественному изменению кинетических свойств системы. Ряд доводов в пользу того, что кристаллизация подобна переходу в состояние сверхтекучести, даёт также диаграмма состояния гелия (рис. 2.7).

Действительно, обычный жидкий гелий He I переходит в кристаллическое и в сверхтекучее состояние He II практически при той же температуре ($\sim 1,8$ К) и при одинаковой «степени квантовости» атомов. Если давление P меньше 25 атм., то около 1,8 К при охлаждении наступает переход «нормальной» жидкости He I в сверхтекучее состояние He II; если давление P больше 25 атм., то при этой же температуре наступает кристаллизация [13].

Линия EF перехода в сверхтекучее состояние как бы продолжает собою линию CD кристаллизации, но с угловым коэффициентом другого знака ($dp/dT = 10^2$ атм/К), так как при кристаллизации «нормального» гелия He I плотность увеличивается, а при переходе в сверхтекучее состояние He II — умень-

шается, поэтому $dp/dT < 0$. В результате усиления квантовых эффектов жидкий гелий приобретает, в итоге перехода He I–He II, более рыхлую, «ажурную» структуру (примерно как вода при кристаллизации).

Термодинамически состояния кристаллического и сверхтекучего гелия очень близки.

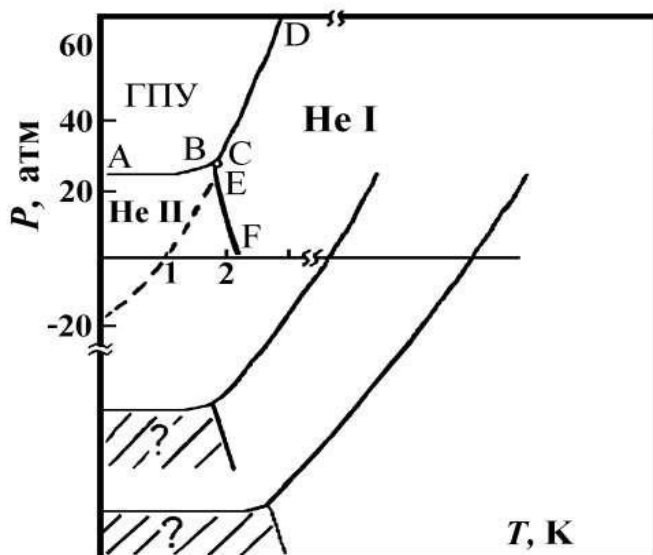


Рис. 2.7. Диаграмма состояния гелия [13] и предполагаемый вид диаграмм других веществ в области отрицательных давлений. Штриховкой отмечены предполагаемые состояния сверхтекучести

Линия АВ рис. 2.7, которая описывает равновесие сверхтекучего He II и кристаллической ГПУ-фазы, на низкотемпературном участке АВ является практически горизонтальной. Это означает, что энтропия и энтальпии кристаллического и сверхтекучего состояний, а также их степень квантовости, доля вымороженных атомов практически одинаковы. Производная dp/dT , равная $\Delta S/\Delta V$ или $\Delta H/T \cdot \Delta V$ (а, значит, и ΔS , ΔH), при этом переходе примерно в 10^4 раз меньше, чем при кристаллизации обычной жидкости или при её переходе в сверхтекучее состояние. Энергии двух состояний отличаются на $P \cdot \Delta V$, или примерно на 5 дж/моль ($0,3RT_{пл}$), причем энергия взаимодействия атомов в сверхтекучем состоянии больше, чем в кристаллическом.

Подобие кинетических свойств кристаллического и «сверхтекучего» гелия He II ясно выявляется на коэффициентах теплопроводности. Теплопроводность кристаллического и сверхтекучего гелия близки и обе эти величины, например,

на 4–5 порядков превышают теплопроводность обычного жидкого гелия He I. В «нормальном» гелии He I теплопроводность по величине и механизму соответствует обычной передаче тепла в простой жидкости или в плотном газе. Структура квантовой жидкости He II, «скреплённая» квантовыми эффектами, ведет себя как кристалл, или как упругий континуум, по которому от одного края (поверхности) до другого почти без рассеяния могут пробегать волны возмущений (фононы), перенося энергию, как и в кристаллической решетке. В простой жидкости или в традиционной классической молекулярной модели механические напряжения быстро релаксируют, например, за 10^{-12} с, и волны сдвига быстро диссипируют; их длина пробега невелика. В квантовой жидкости He II тепло может переноситься фононами, у которых длина свободного пробега может достигать размера сосуда или капилляра, содержащего He II. Поэтому коэффициент теплопроводности λ в He II проявляет те же особенности, как и коэффициенты теплопроводности кристаллов: он зависит от размера образца; его температурная зависимость выражается кривой с максимумом; теплопроводность как кристаллического, так и сверхтекучего гелия намного, например, на 4–5 порядков величины превышает значения λ He I и других простых жидкостей [13]. В сверхтекучем He II, как и в кристаллическом гелии, реализуется даже распространение температурных волн со скоростями порядка скорости звука, например, порядка 100 м/с («второй звук»).

Таким образом, кристаллизация гелия и его переход в состояние сверхтекучести действительно подобны по ряду параметров. Это дает дополнительный аргумент в пользу того, что кристаллизация гелия, как и переход к сверхтекучести, является переходом его атомарной системы в квантовое состояние из классического, то есть переходом, подобным бозе-конденсации.

Сопоставление кристаллизации гелия и других веществ

Обычно считается, что упорядочение-кристаллизация наступает под действием сил отталкивания жестких сердцевин атомов. Кристаллизация подобна упорядочению, которое наступает в системе жестких сфер при сжатии ее до плотности 55 %, когда собственный объем сфер достигнет 55 % всего объема системы. «Кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении». При обычных потенциалах в модели плотность упаковки жестких сердцевин 55 % и упорядочение наступают при приведенной температуре $RT_{пл}/U_{вз} = 0,02$. В действительности температура кристаллизации обычно в 2–5 раз выше этих теоретических значений, что «явилось настоящим вызовом теоретикам». Особенно сильно по-

вышена температура кристаллизации у легких легкоплавких веществ с наибольшей интенсивностью атомарных квантовых эффектов. В корреляциях ([7, 8], см. также главу 6) прочность химических связей и степень квантовости выступают как два фактора, которые примерно в одинаковой степени определяют температуру кристаллизации, дают примерно одинаковые коэффициенты корреляции. Гелий укладывается в такие общие корреляции и дает в них крайнюю точку — его кристаллизация в наименьшей степени определяется химическими связями и в наибольшей степени квантовыми эффектами. Гелий кристаллизуется при наибольшей доле α_0 вымороженных атомов (почти 100 %), и наименьшей энергии химических связей. Наоборот, элементы типа вольфрама и молибдена кристаллизуются при минимальных значениях α_0 меньше 10 % и высокой приведенной энергии связи $U_{вз}/RT_{пл}$ около 50.

Следующую после гелия точку в обсуждаемых корреляциях дадут, видимо, космические пылевые кристаллы ([176, 197], см. также раздел 3.7 данной книги), которые образуются вообще без химических связей, без контакта образующих кристалл пылевых частиц и без сил их отталкивания, за счет одних лишь квантовых структурных дальнодействий $F_{ст}$. Сейчас для объяснения таких пылевых кристаллов обычно ссылаются на электрические заряды пылинок, которые они могут приобрести от окружающей плазмы. Более показательными для данной темы были бы пылевые кристаллы, образовавшиеся в отсутствие плазмы из пылинок, не имеющих зарядов.

Если построить традиционную компьютерную модель кристалла гелия He-4 при температуре около 1,8 К и внешнем давлении 25 атм, и затем «выключить» в модели межатомное притяжение, то общее давление вырастет лишь от 25 примерно до 35 атм. Силы отталкивания жестких сердцевин атомов составляют всего лишь порядка $35 - 25 = 10$ атм, плотность упаковки этих жестких сердцевин минимальна, они занимают лишь порядка 10 % всего объема. Реальная плотность кристалла гелия обеспечивается не столько межатомным притяжением (10 атм), сколько внешним давлением (25 атм).

Поэтому понятно, что квантовые кристаллы гелия имеют очень необычные свойства. Так, прочность «кристаллического» гелия очень невелика; его предел текучести составляет лишь 10^3 Па или 0,01 атм [61]. Поверхность «твердого» гелия легко взбалтывается от качаний прибора. Прочность кристаллического гелия соответствует прочности очень слабого студня, и примерно на 5 порядков величины меньше, чем у обычных твердых тел. Например, прочность металлов часто имеет величину порядка 10^8 Па или 1 000 атм.

По механическим свойствам, «твердый» гелий является скорее не кристаллом, а жидким кристаллом; такие вещества имеют дальний порядок, дают как бы кристаллическую дифрактограмму, но не имеют значительной механической прочности. Здесь еще раз видно, что кристаллизация-упорядочение само по себе отнюдь не дает обычного затвердевания.

Прочность кристаллического гелия заметно повышается при нагреве, например, от 0,5 К до 2 К [61]. Линия плавления-кристаллизации гелия рассмотрена в [13] до больших давлений (14 000 атм) и до температуры 77,3 К, что в 45 раз выше минимальной температуры плавления (1,8 К). При высоких давлениях велико упорядочивающее действие обычного межатомного отталкивания, меньше роль квантовых эффектов; по соотношению межатомного отталкивания и квантовых эффектов гелий приближается к «нормальным» кристаллам. Можно предполагать, что на этом интервале происходит увеличение прочности кристаллического гелия примерно до величины, характерной для обычных кристаллических веществ данного класса. «Квантовый кристалл», или жидкий кристалл, соответствующий по прочности слабому студню, плавно переходит в «нормальный» твердый кристалл, соответствующий нормальному соотношению интенсивности обычных взаимодействий и квантовых эффектов.

Интересен вопрос: могут ли другие вещества дать сверхтекучую жидкость? Очевидно, другие жидкости в принципе также могут охлаждаться, оставаясь в равновесии с кристаллами, вплоть до области около абсолютного нуля. Отличие их от гелия состоит в том, что для этого нужно создавать значительные отрицательные («растягивающие») давления, величину которых можно оценить, экстраполяцией линии плавления в область $T \sim 0$, например, по уравнению Симона. Для гелия такая экстраполяция дает при $T = 0$ $P = -17,6$ атм (рис. 2.7). Если бы не переход к сверхтекучести, то для плавящегося гелия также потребовались бы отрицательные давления для того, чтобы достигнуть температуры $T \sim 0$.

Подобные «растягивающие» (отрицательные) давления $P < 0$ при определенных предосторожностях создаются в жидкостях [102] и сравнительно легко достигаются при напряженном состоянии кристаллического вещества. При прокатке труб к цилиндрической заготовке прилагают такие особые нагрузки, что около ее оси возникают очень большие отрицательные давления. Металл здесь разрывается, и сплошной металлический цилиндр превращается в трубу.

В частности, чтобы получить при абсолютном нуле жидкий водород ($T_{пл} = 14$ К), или неон ($T_{пл} = 24$ К) в равновесии с кристаллами, требуется, очевидно, не столь большое отрицательное давление порядка 1 Кбар. Не представляются непреодолимыми трудности выхода в область около абсолютного нуля по

кривой плавления за счет отрицательных давлений. Возникает интересный вопрос: если по кривой плавления продвинуться до температур около абсолютного нуля за счет отрицательных давлений, то приобретут ли другие жидкости (неон, водород и др.) при $T = T_0$ свойства сверхтекучей квантовой жидкости? Видимо, да; нет оснований считать гелий исключительным веществом. Его особые свойства в этом отношении сводятся лишь к малому атомному весу и очень слабым межатомным взаимодействиям, позволяющим получать его при $T \sim 0$ в состоянии сверхтекучести уже при положительном давлении $P = 25$ атм. По сравнению с гелием He-4 молекулярный водород H_2 имеет вдвое меньший молекулярный и вчетверо меньший атомный вес, что указывает на большую величину атомарных квантовых эффектов и позволяет предполагать широкую область состояния сверхтекучей квантовой жидкости (см. рис. 2.7).

2.4. Моделирование упорядочения-кристаллизации.

Размытость перехода

Кристаллизация — это переход беспорядок-порядок, установление дальнего порядка в размещении атомов. Считается, что кристаллизация подобна геометрическому упорядочению в системе атомов-шариков при уплотнении системы. Такое упорядочение можно наблюдать «даже с банками на полке». Многократно моделировали подобное упорядочение на пузырьковых моделях, на системах с большим количеством шариков, и др. При обычных сферически-симметричных взаимодействиях такое упорядочение-кристаллизация означает переход от разупорядоченной структуры или от безструктурной массы к плотнейшей шаровой упаковке с координационным числом $Z = 12$.

Такое упорядочение трактуется как *появление жесткой кристаллической решетки*. Хотя на опыте мы наблюдаем лишь изменение структуры в модели или изменение дифрактограммы реального вещества, но из этого мы заключаем, что отсюда понятно затвердевание. Компьютерные эксперименты не подтверждают это предположение: упорядочение само по себе отнюдь не приводит к жесткости структуры. Вещество с упорядоченной структурой в традиционной модели не имеет прочности, и в этом смысле оно напоминает скорее жидкий кристалл, но не реальное твердое тело.

Выше отмечено, что реальная кристаллизация — трудный процесс с преодолением высоких энергетических барьеров E . Однако в традиционной модели она идет практически безактивационно, $E \sim 0$. По механическим и кинетическим свойствам упорядоченная структура в модели соответствует не кристаллу, а плот-

ному газу. Такая система не имеет жесткости структуры и энергетических барьеров E . Поэтому вполне естественно то, что в этой системе не получается и устойчивый правильный кристаллический дальний порядок. Для установления реального дальнего порядка недостаточно короткодействующего отталкивания атомов-шариков; нужны дальние действия, например, силы $F_{ст}$ с потенциалом (1.2), и с радиусом дальнего действия R порядка микрона или 10^4 атомных диаметров.

Упорядочение в компьютерной модели можно проследить на распределении атомов по их координационным числам Z . В первое координационное число Z данного атома можно включать все соседние атомы, пребывающие на расстоянии до $D + \delta$, где D — период решетки, δ — наибольшее отклонение атома от узла при тепловых колебаниях. В жидкостной структуре встречаются координационные числа Z от 5 до 15, в кристаллической фазе у всех атомов $Z = 12$. Упорядочение выразится ростом доли «кристаллических» атомов с числом $Z = 12$.

Более точно упорядочение прослеживается на распределении ячеек структуры по типам многогранников Делоне — Вороного [51]. При компьютерном моделировании векторы, соединяющие данный атом с соседними, делятся пополам, и через эти средние точки проводятся плоскости, перпендикулярные этим векторам. В результате каждый атом оказывается в своем многограннике, который изображает его кристаллическую ячейку [11]. В плотнейших ГЦК и ГПУ упаковках каждому атому соответствует правильный двенадцатигранник Вороного, в плотной плоской структуре все ячейки Вороного являются правильными шестиугольниками. В разупорядоченных структурах выявляется спектр многогранников Вороного, например, от пяти- до пятнадцатигранников, и строятся гистограммы распределения ячеек структуры по их виду. Можно наблюдать статистическое распределение ячеек структуры по их формам и изменение этого распределения с температурой. Спектр многогранников Вороного от пяти- до пятнадцатигранников подобен распределению атомов по координационному числу Z от $Z = 5$ до $Z = 15$.

Основной новый результат моделирования состоит в том, что в модели упорядочение получается не скачкообразным, не точечным фазовым переходом 1-го рода при постоянной температуре $T = \text{const}$, как реальная кристаллизация, а превращением, сильно размытым по температуре. При понижении температуры в модели не выявляются скачки свойств, лишь плавно растут соответствующие максимумы на функциях радиального и углового распределения частиц. На гистограмме многогранников Вороного растет максимум, соответствующий «кристаллическим» ячейкам структуры в виде 12-гранников. Убывает число «жидкостных» ячеек, у которых число граней (или координационное число Z) отличается от 12.

При понижении температуры вдвое, от $T_{пл}$ до $T_{пл}/2$, доля кристаллических ячеек увеличилась в нашей модели лишь от 50 % до 80 %, при значительном флюктуационном колебании этих величин. Как обычно, данную структуру можно считать равновесной, если к ней можно подойти с двух сторон, от более упорядоченной и от менее упорядоченной системы. Для этого требуется достаточно длительный счет, 10^4 шагов и больше. В целом структура выглядит как почти идеальный «раствор» различных типов ячеек.

Обычно мы верим, что в модели с обычными взаимодействиями получится реальная точечная кристаллизация и дальний порядок. Поэтому остается незамеченным отсутствие полного упорядочения-кристаллизации, а также дальнего порядка в модели. Аналогично мы не замечаем и отсутствие затвердевания в такой модели, как отмечено выше.

Реальная кристаллизация часто идет при температурах немного ниже точки плавления, например, при $T = (0,99-0,95)T_{пл}$. В модели при этих условиях, как уже отмечено, кристаллизация-упорядочение практически незаметны. При понижении температуры вдвое, от $T_{пл}$ до $T_{пл}/2$, или до точки стеклования $T_{ст}$ в действительности наступает полное затвердевание, время кинетических процессов достигает года и больше. В модели лишь несколько увеличивается доля кристаллических ячеек структуры (от 50 % до 80 %) в «растворе» с жидкостными ячейками.

Реальная кристаллизация практически прекращается, ее скорость становится практически нулевой, если температуру понизить ниже точки стеклования $T_{ст}$. Стекла практически стабильны, не кристаллизуются годами. В модели, наоборот, упорядочение-кристаллизация наиболее заметны лишь ниже этой точки $T_{ст}$, а наиболее быстро упорядочение идет около абсолютного нуля ($T \sim 0$), при релаксационной процедуре.

У специалистов моделирования часто создается впечатление, что процесс упорядочения в модели просто идет слишком медленно. Возникает желание как-то ускорить, «подтолкнуть» упорядочение в модели, «помочь» ему. Для этого в ряде случаев специалисты моделирования на какое-то время переходят к релаксационной процедуре, то есть задают условие $T \sim 0$ (например, [98]). При этом быстро достигается достаточно глубокое упорядочение.

Мы проводили такой процесс в плоской системе, где изменения структуры наиболее наглядно видны. Объемную систему с 80 % кристаллических ячеек и с кластерами трудно визуально изобразить наглядно.

Упорядочение на плоскости в основном сводится к перестройкам пяти- и семиугольных ячеек Вороного в правильные шестиугольники, которые являются «кристаллическими» ячейками структуры на плоскости. Неупорядоченная

структура выглядит как «раствор» различных типов ячеек, в данном случае как раствор преимущественно пяти-, шести- и семиугольных ячеек; других ячеек в плотной системе мало. Степень упорядочения можно выразить соотношением концентраций правильных и неправильных, или кристаллических и жидкостных ячеек структуры.

На рис (2.8, б) плоская структура изображается линиями, соединяющими атомы, а на рис (2.8, в) — многоугольниками Вороного. На рис (2.8, а) атомы в исходной разупорядоченной структуре изображены обычным способом, кружками. Упорядочение при $T \sim 0$ идёт очень быстро, и за 1 000 шагов счета уже образовалась почти идеальная плоская упаковка с тремя вакансиями.

Если в действительности кристаллизация идет как гетерогенный процесс, как возникновение зародышей кристаллизации и их рост, то в модели кристаллические ячейки структуры возникают поодиночке и образуют с жидкостными ячейками почти идеальный раствор с почти среднестатистическим распределением тех и других ячеек.

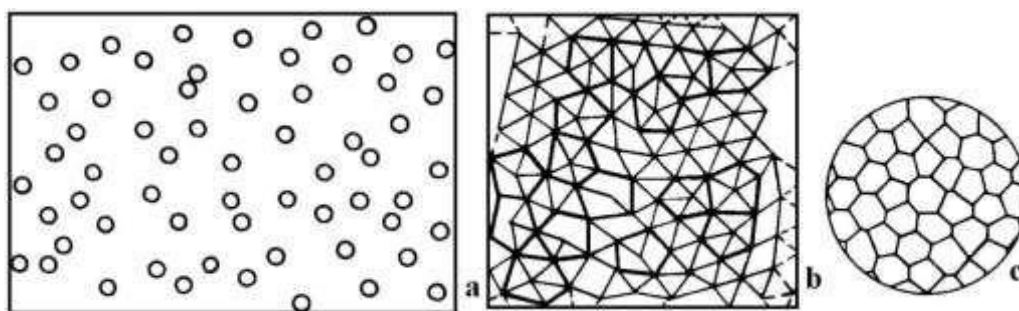


Рис. 2.8. Упорядочивающаяся структура (а, б) и её многогранники Вороного (с). Упорядочение на плоскости сводится к переходу семи- и пятиугольников Вороного в правильные шестиугольники

Чтобы получить в модели гетерогенную кристаллизацию, ряд авторов моделировали контакт «кристалла» и «жидкости», то есть упорядоченной и разупорядоченной фаз. В наших компьютерных экспериментах при достаточно длительном счете такие «фазы» постепенно усреднялись и превращались в объединенную фазу с практически одинаковой усредненной структурой. Двухфазное состояние в модели оказывается неустойчивым. Тем самым, еще раз выявляется размытость упорядочения.

Даже при температуре вдвое ниже точки плавления ($T = T_{пл}/2$) равновесная система далека от правильного дальнего порядка. Хотя преобладают кристаллические ячейки структуры (80 %), но возникают лишь небольшие упорядоченные кластеры разной ориентации с числом частиц обычно не больше 100.

Кластеры разделены переходными и разупорядоченными зонами. Понятно, что такая структура дала бы жидкостную, но не кристаллическую рентгенограмму.

Нередко считают, что неудачи моделирования упорядочения связаны с тем, что мало число частиц в основной ячейке модели, часто не больше 1 000. В такой малой системе невозможно моделировать дальний порядок. Но при периодических граничных условиях можно в начальный момент задать идеальную плотнейшую кубическую упаковку как бы бесконечного кристалла, составленного из повторяющихся основных ячеек, каждая из которых содержит, например, тысячи частиц (а при использовании суперкомпьютера — и миллионы частиц). В нашем компьютерном эксперименте при числе частиц $n = 500$, $T = T_{пл}/2$ и длительном счете (40 000 шагов) такой бесконечный идеальный кристалл перешел в почти то же состояние с 80 % кристаллических ячеек структуры и с небольшими упорядоченными кластерами разной ориентации; каждый из кластеров содержал обычно не более примерно 100 атомов.

Если в программу вводили структурные силы $F_{ст}$ с потенциалом (1.2), то не наблюдалось разупорядочения исходного правильного кристалла. В одном компьютерном эксперименте в начале счета структурных сил не было, и выполняли разупорядочение системы в течение 20 000 шагов. Если затем вводили потенциал (1.2), то разупорядочение сменялось упорядочением и восстанавливался «идеальный бесконечный кристалл» той же ориентации.

Температурный интервал размытости плавления в модели

В модели упорядочение сильно размыто по температуре на интервале $\Delta T_{пл}$ порядка самой температуры плавления $T_{пл}$, $\Delta T \sim T_{пл}$. В действительности интервал размытия ΔT превращения оказывается, например, на 4 порядка величины меньше, чем в модели, и составляет порядка 1 К. Если не выполнены тщательные исследования по размытости реального плавления, то оно вообще представляется точечным, а интервал размытия $\Delta T_{пл}$ считается нулевым. Кристаллизация и полиморфные превращения считаются «по природе» точечными переходами 1-го рода, т.е. скачкообразными, с нулевым интервалом размытия ΔT .

В традиционной компьютерной модели упорядочение-кристаллизация идет атомами, в действительности — зернами или блоками. В модели кристаллические ячейки структуры с координационным числом атома $Z = 12$ появляются поодиночке и образуют почти идеальный раствор с жидкостными ячейками, у которых координационное число Z изменяется от 5 до 15, $Z = (5-15)$. Появление кри-

сталлических ячеек идет несколько легче около других кристаллических ячеек. Но контакт двух кристаллических ячеек встречается лишь немного чаще, чем среднестатистический. При тщательном исследовании реальной кристаллизации обычно каждый раз выясняется, что она идет не атомами, а блоками, или зернами.

Кристаллизация в модели завершается, если почти все ячейки структуры переходят от жидкостной формы к кристаллической, а разнообразные координационные числа отдельных атомов, изменяющиеся в жидкости от 5 до 15, все становятся равными 12, $Z = 12$. Все многогранники Делоне-Вороного становятся правильными 12-гранниками.

Соотношение концентраций кристаллических $C_{кр}$ и жидкостных $C_{ж}$ ячеек структуры можно рассматривать как некоторую константу k равновесия упорядочения, причем температурный коэффициент ($d \ln k / d \ln T$) пропорционален теплоте Q процесса кристаллизации:

$$k = C_{кр} / C_{ж};$$

$$(d \ln k / d \ln T) = N \cdot Q / RT.$$

Здесь N — число атомов, участвующих в элементарном акте упорядочения-кристаллизации. Изменение константы k с температурой происходит тем интенсивнее, чем больше теплота элементарного акта $N \cdot Q$, и интервал размытия процесса обратно пропорционален N . При перестройке ячеек поодиночке ($N = 1$) интервал размытия $\Delta T_{пл}$ получается примерно равным или больше самой $T_{пл}$; реальный интервал размытия порядка 1К получится, если принять переход блоками по 10^4 атомов за один элементарный акт процесса.

Число атомов N , участвующих в элементарном акте плавления (или «стехиометрический коэффициент плавления») можно определить так, как определяют эту величину для химических реакций. Точкой начала реакции часто считают температуру T_1 , при которой доля продуктов реакции достигает 1 % (иногда 10 %), а точкой T_2 завершения или конца реакции — температуру T_2 , при которой равновесное содержание продуктов реакции превысит уже 99 % (или 90 %). Величину $\Delta T = T_2 - T_1$ можно назвать температурным интервалом размытия реакции. Например, для реакции $C + CO_2 = 2CO$ 1 % продуктов (CO) получается в равновесии около 500 °С, 99 % — около 1 300 °С, интервал размытия составляет 1300–500 = 800 °С. Около $T_0 = 700$ °С (973 К) получается «средина реакции», где в равновесии 50 % продуктов (CO). Относительный интервал размытия $\Delta T / T_0$ составляет 800/973 = 0,82. Интервал размытия ΔT реакции часто по порядку ве-

личины близок к средней температуре T_0 реакции. Аналогично, при перестройке жидкостных ячеек в кристаллические поодиночке интервал размытия плавления получается близким к самой величине температуры плавления или больше ее, так как теплота плавления обычно меньше, чем теплота химической реакции.

Если у реакции есть неизвестный стехиометрический коэффициент N (например, реакция идет как $NC + NCO_2 = 2NCO$), то N можно определить (и действительно определяют) по температурной зависимости концентраций или по величине интервала размытия ΔT :

$$N = RT^2 \cdot [d \ln(C_{CO}^2 / C_{CO_2}) / dT] / Q. \quad (2.2)$$

При увеличении коэффициента N теплота Q растет, а ширина интервала размытия ΔT соответственно уменьшается обратно пропорционально N . У данной реакции $C + CO_2 = 2CO$ интервал размытия ΔT составляет $800^\circ C$ и совпадает с расчетом при $N = 1$, т.е. в предположении, что молекулы CO_2 реагируют поодиночке, а не группами.

Аналогично можно определить и «стехиометрический коэффициент» реального плавления, то есть число атомов, участвующих в элементарном акте, по величине $\Delta T_{пл}$ или по кривой $C_{ж}-T$, по темпу нарастания числа жидкостных ячеек структуры с приближением к точке плавления. Интервал размытия плавления $\Delta T_{пл}$ часто мал, меньше $1K$, поэтому получается большое значение $N = (10^4 - 10^5)$. Отметим, что это термодинамическое определение N , не связанное с какими-либо модельными представлениями. Температурой начала плавления, как и в случае реакции, также можно считать температуру T_1 , при которой равновесная доля продуктов перехода, то есть жидкостных ячеек структуры ($C_{ж}$), составляет 10 %, а точкой конца перехода — температуру T_2 , при которой доля второй фазы составляет 90 %. В этом смысле плавление начинается при 10 % жидкостных ячеек структуры, а заканчивается — при 90 % жидкости.

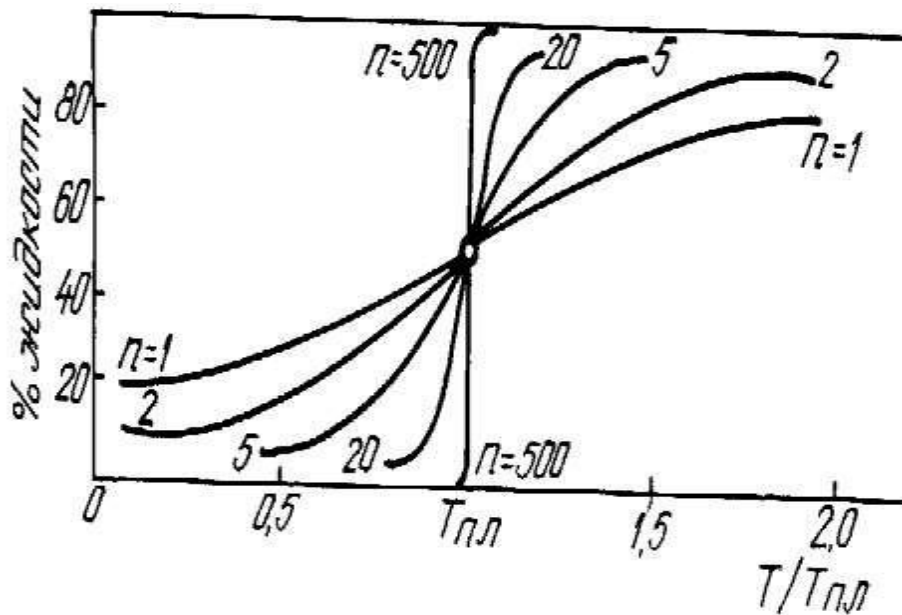


Рис. 2.9. Схема к определению размытости плавления по температуре.

Реальный интервал размытия плавления $\Delta T_{пл}$ соответствует переходу группами по $N = (10^4 - 10^5)$ атомов

«Константа равновесия» $k = C_{ж}/C_{к}$ плавления, то есть отношение концентраций жидкостных $C_{ж}$ и кристаллических $C_{к}$ ячеек структуры изменяется на интервале $\Delta T = T_2 - T_1$ от $k = C_{ж}/C_{к} = 0,1$ до 10, на 2 порядка величины, рис. 2.9. Так как $\Delta \ln K = 2 \cdot 2,3 = 4,6$, а теплота плавления Q по правилу Гильдебрандта близка к величине RT , $Q \sim RT$, то

$$\Delta \ln K / \Delta \ln T = Q / RT = N \cdot RT / RT = N$$

и

$$\Delta T/T = \Delta \ln K / (Q/RT) = 4 \cdot 2,3 / N = 4,6 / N. \quad (2.3)$$

На рис. 2.9 представлены политермы «плавления» в традиционной модели, то есть кривые разупорядочения, перехода ячеек структуры от кристаллического типа к жидкостному, при разных значениях N . Показаны кривые, построенные в предположении, что атомы переходят с «кристаллических» позиций на «жидкостные» группами по 1, 2, 5, 20 и 500 частиц. Реальный интервал размытия плавления $\Delta T_{пл}$ обычно меньше, чем при $N = 500$ и соответствует переходу группами по $N = (10^4 - 10^5)$ атомов.

При $N = 1$, при перестройках ячеек поодиночке, понижение температуры T вдвое, от $T_0 = T_{пл}$ до $T_{пл}/2$ по расчету дает увеличение доли кристаллических ячеек всего лишь от 50 % до 70 %. Интервал размытия ΔT упорядочения, рас-

считанный по константе равновесия при индивидуальных перестройках ячеек ($N = 1$) в модели оказывается очень большим, больше самой температуры плавления, $\Delta T = 4,6T_{пл}$, согласно формуле (2.3), как и в химических реакциях. Реальный интервал размытия получается, если принять, что атомы проходят плавление не поодиночке, а зернами, или группами по N частиц, где $N = (10^3 - 10^5)$.

Таким образом, в традиционной компьютерной модели с одними лишь короткодействующими химическим связями не получается реальный строгий дальний порядок, и не получается точечная кристаллизация-упорядочение. Получается лишь весьма размытый *средний* порядок и очень размытое по температуре T упорядочение. Температурный интервал $\Delta T_{пл}$ размытия упорядочения по порядку величины получается близким к самой температуре плавления, $\Delta T_{пл} \sim T_{пл}$.

За элементарный акт процесса, очевидно, плавится или кристаллизуется блок, или квант плавления величиной порядка 10^4 атомов. Такие кванты плавления выявляются прямыми экспериментами. Легче поддаются экспериментальному изучению и анализу начало и конец интервала ΔT размытия перехода, за которые ответственны сравнительно малые зерна или кванты плавления. Эти участки интервала ΔT часто обсуждают как предпереходные и послепереходные явления. В средней части интервала наблюдается более крутая зависимость свойств от температуры, то есть меньшая размытость; ее определяют более крупные зерна с числом частиц больше 10^4 .

Прямые эксперименты (рис. 2.10) по изучению механизма плавления-кристаллизации показали, что этот переход действительно идет зернами, или квантами. Так, по данным [30], квант плавления (зерно) цинка, которое превращается одним элементарным актом, содержит $N = 9\ 000$ атомов. Интервал размытия $\Delta T/T$ по формуле (2.3) при $N = 9\ 000$ получается около 0,001 или $\Delta T = 1\text{К}$. Согласно опытным данным, доля жидкости изменяется от 2 % до 50 % на интервале 1,5 К, рис. 2.10.

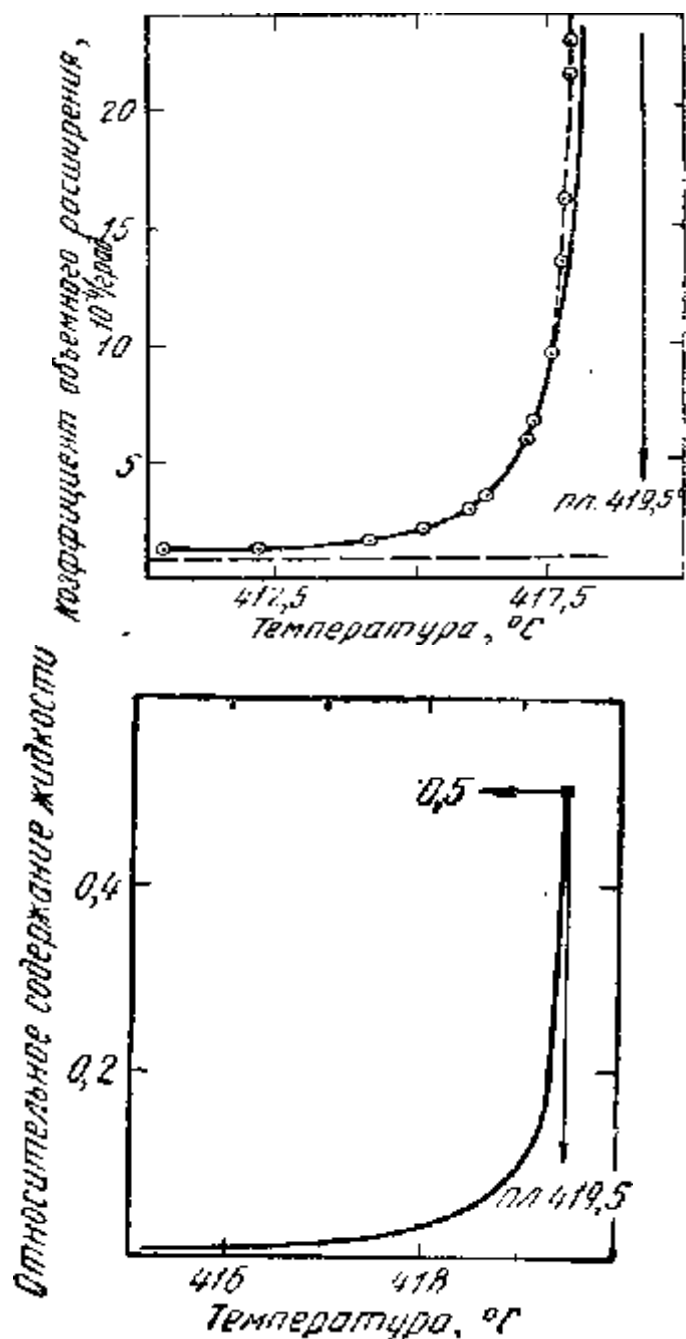


Рис. 2.10. Предплавление, нарастание доли жидкости (а) и коэффициента объёмного расширения цинка (б) с приближением к температуре плавления $T_{пл} = 419,5$ °C [30]

Таким образом, данные расчета размера зерна или кванта плавления, величины N , по формуле (2.3) качественно согласуется с данными по прямому определению величины таких зерен плавления.

2.5. Плавление и полиморфные превращения идут не атомами, а зёрнами или блоками

Экспериментальные данные по размытости переходов [28, 30]

В Советском Союзе шли потрясающе интересные дискуссии.

А. Фурсов

Если на опыте тщательно изучается молекулярный механизм кристаллизации или другого структурного фазового перехода, то обычно оказывается, что превращение гетерогенное, двухфазное, но оно не сводится к плавному перемещению границы раздела фаз. Кристалл при плавлении, а жидкость при кристаллизации как бы разбиваются на элементарные «подсистемы»: «кванты плавления» домены, блоки, и др.; превращение каждой такой области идёт как один элементарный акт процесса [28–31]. К поверхности кристалла присоединяются не атомы поодиночке, но «зёрна» или кванты плавления.

Раньше других подобных подсистем были изучены домены ферромагнетиков [129] и аналогичные «области Кенцига» сегнетоэлектриков объёмом до $(10^{-19}–10^{-15}) \text{ см}^3$. Для таких систем блоковый механизм превращения зёрнами удобно выявляется точными электрическими измерениями. Можно организовать эксперимент так, что, например, скачкообразное перемагничивание каждого домена в исследуемом образце или прорастание каждого зёрна через границу при спекании сопровождаются каким-то сигналом, например, щелчком динамика. При быстром перемагничивании динамик *трещит, как счётчик Гейгера* [12].

В сегнетовой соли найдены очень большие такие суб-области размером до 10^{-12} см^3 . Для плавления цинка, олова, кадмия выявлены «кванты плавления» объёмом $(10^{-19}–10^{-17}) \text{ см}^3$; такой квант называют также «эмбрией», или зародыш. Оценка числа частиц N в блоке по теплоёмкости даёт в среднем $N \approx 9\,000$ [30]. В прозрачных веществах такие кванты превращения регистрируются оптическими приборами. В интервале размытия превращения ΔT выявляются рентгеновские рефлексы двух фаз. Гетерофазные флюктуации имеют обычно размер порядка 10^{-19} см^3 и меньше; они соответствуют самым малым «квантам плавления». Даже очень правильные монокристаллы, выращиваемые в наиболее благоприятных условиях, со структурой, наиболее близкой к равновесию, в момент перехода разбиваются на «блоки». Очевидно, разбиение кристаллического вещества и реальной жидкости на такие «кванты превращения» при переходе — это об-

щее явление. Иногда считается, что к кристаллу присоединяются «двумерные зародыши кристаллизации».

Верхний предел размера d кванта превращения составляет около 1 мкм и соответствует радиусу дальнего действия стабилизирующих структуру эффектов, $d \approx R \approx L \approx 1$ мкм. Здесь снова характерный размер явления соответствует коллоидному параметру L , хотя рассматриваемые процессы далеки, казалось бы, от коллоидных явлений. Труднее выявить экспериментально кванты плавления немагнитных веществ, но и по этим системам накоплен уже большой экспериментальный материал.

В ряде случаев кристалл растет террасами или ступеньками (например, [12], т. 7, с. 23). Террасы нередко имеют высоту h порядка 1 мкм, то есть порядка радиуса дальнего действия структурных сил $F_{ст}$ в предлагаемой модели.

В прошлом считали, что плавление «по природе» является скачкообразным процессом, что это характерный пример точечного превращения или перехода 1-го рода. Сейчас накопленный экспериментальный материал подводит к выводу, что и плавление и полиморфные превращения, все структурные переходы оказываются не точечными, но размытыми переходами, хотя интервал размытия ΔT часто мал, менее 1К, иногда его даже не удается выявить экспериментально без специальных точных измерений. Данные последних десятилетий приводят к выявлению размытости всё новых фазовых переходов, считавшихся ранее точечными. Вместо бесконечных по теории максимумов теплоёмкости около точки плавления каждый раз выявляются высокие, но конечные максимумы [28].

Распространяется убеждение, что вообще не существует действительно точечных структурных превращений, которые называли переходами 1-го рода. «Под фазовым переходом теперь следует понимать изменение характера температурной зависимости любого измеряемого свойства, имея в виду, что им отвечают изменения в структуре» [28]. Фазовый переход — область аномально быстрого изменения свойств и структуры. Та область, где свойства и структура изменяются с температурой намного быстрее, чем в традиционной теории, и называется областью фазового перехода.

Для того, чтобы в молекулярной модели атомы переходили из одной фазы в другую большими группами, нужно, очевидно, ввести в модель достаточно действующие эффекты типа сил $F_{ст}$, объединяющие, сцепляющие такие группы с линейным размером ($10^{-6} - 10^{-4}$) см; для этого подходит потенциал (1.2) при реальном радиусе дальнего действия R порядка величины коллоидного параметра L , т.е. при $R \approx L \approx 1$ мкм.

Оценка величины «кванта превращения» при других переходах

Полиморфные превращения часто имеют интервал размытия ΔT примерно на порядок величины больше, чем плавление (например, 10 К), а теплоту превращения Q примерно на порядок меньше. Поэтому по формуле (2.3) стехиометрический коэффициент N для них, как и для плавления, также получается порядка (10^4-10^5) . Можно предполагать, что здесь выявляются те же самые кванты и блоки твердого тела, как и по размытости плавления.

Предпереходные явления иногда выявляются за 100 К и больше до температуры перехода. При интервале размытия $\Delta T = 100$ К «квант превращения» по формуле (2.3) получается в тысячу частиц, $N = 10^3$. Наибольшее размытие перехода получается при наиболее мелких зернах или блоках.

В жидком железе около 1640°C отмечается ветвление политерм вязкости и других свойств, а также резкое изменение структуры расплава. Температурный интервал перехода вязкости с одной ветви политермы на другую, то есть интервал размытия перехода, здесь оценивают в 30 К [24], на 1–2 порядка больше, чем при плавлении. Величина энергии активации вязкости E , а, следовательно, и энергия структурных взаимодействий $U_{\text{ст}}$ в расплаве получаются здесь на 1–2 порядка величины меньше, чем в твёрдом теле. Можно предполагать, что и теплота перехода Q на 1–2 порядка меньше, чем для полиморфных превращений в твердом состоянии.: $\Theta \approx U_{\text{ст}} \approx E (10^{-2}-10^{-1})RT$. Если интервал размытия перехода на 1–2 порядка больше, а теплота на 1–2 порядка меньше, чем для полиморфных превращений, то оценка величины блока, участвующего в элементарном акте превращения (стехиометрического коэффициента N) по формуле (2.3) и в этом случае снова даёт $n (10^4 - 10^5)$ атомов. Можно предполагать, что эти блоки или зерна кристаллического вещества сохраняются в жидкости при плавлении (подробнее см. [8] и главу 4 данной книги).

Большие интервалы размытия ΔT наблюдаются для превращений в стёклах. Так, около температур фазовых превращений в кремнезёме SiO_2 (117°C , 163°C , 225°C , 242°C), которые соответствуют переходам между α -, β - и γ -модификациями тридимита, изменяется также и коэффициент n преломления силикатного стекла (см. рис. 2.11), причём изменение показателя n размыто в температурном интервале ΔT шириной от 20 до 50 градусов. «Квант превращения» по формуле (2.3) получается примерно 10^3 атомов, то есть на 1–2 порядка величины меньше, чем у кристалла или жидкого железа. Это значение $N \approx 10^3$ качественно согласуется с гипотезой о микрокристаллическом строении стекла и с

оценками размеров микрокристаллитов по размытости максимумов на рентгенограммах [30].

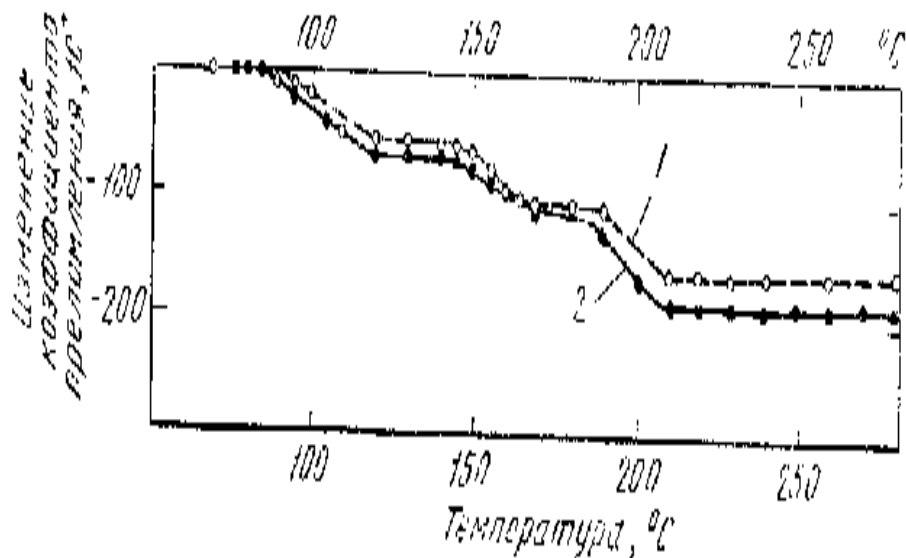


Рис. 2.11. Температурная зависимость показателя преломления n двух сортов стекла [30]. В кристаллическом кремнеземе выше 117°C — область γ -тридимита, выше 163° — β -тридимита, выше 225° — область α -тридимита

Около температуры 870°C , соответствующей переходу тридимиткристаллит в кремнеземе, в силикатных расплавах наблюдается широкая область аномалий на политермах вязкости, электропроводности и других свойств [7, 8]. Интервал размытия имеет здесь величину порядка 100 K , и стехиометрический коэффициент или квант превращения получается $n \approx 103$. (Рисунки, выражающие изменение свойств при этих превращениях, приведены в главе 6.)

Сейчас уже не вызывает сомнений существование размытых превращений в реальных кристаллических и аморфных фазах. Показателен тот факт, что подобные превращения или «фазовые переходы», насколько нам известно, не встречаются в области простой жидкости, где нет жесткости структуры, энергий активации E и, соответственно, нет и структурных взаимодействий $F_{\text{ст}}$. Структурные фазовые переходы связаны со структурными силами $F_{\text{ст}}$. Характерные размеры зерен или блоков перехода по порядку величины близки к радиусу дальнего действия сил $F_{\text{ст}}$. В традиционной модели, где нет сил $F_{\text{ст}}$, превращения идут отдельными атомами и получаются очень размытыми, как химические реакции.

В области простой жидкости не встречаются, насколько нам известно, ферромагнетики, антиферромагнетики, сегнетоэлектрики. Для ферромагнетизма, например, необходимо существование доменов, зерен или блоков частиц, сцеп-

ленных структурными силами в большие «кванты превращения», необходима жесткость структуры. Не слишком размытый переход ($\Delta T \ll T$) возможен лишь при наличии дальнедействующих структурных сил, стабилизирующих структуру и сцепляющих большие «кванты превращения», например, по $10^3 - 10^5$ атомов. Переходы возможны лишь в реальной или затвердевающей жидкости, которая уже вступила в интервал затвердевания. Такая жидкость уже имеет (в отличие от простой) значительные энергии активации E , т.е. жёсткость структуры, блоки, зерна в этой структуре и другие квазикристаллические свойства.

Можно уменьшить квант плавления, если перейти к тонкой плёнке, нити или к частицам ультрадисперсных порошков, в которые не помещаются большие «кванты». Интервал размытия в таких случаях увеличивается. Так, на дифрактограмме плёнки видны элементы жидкости и кристалла на интервале ΔT до 20 К [28], тогда как для плавления массивных образцов тех же веществ характерны значения $\Delta T \approx (10^0 - 10^{-1})$ К.

В целом сейчас выявлен целый непрерывный спектр интервалов размытия ΔT переходов от величины порядка 0,1 К до 100 К и больше. Это соответствует «квантам перехода» примерно от 10^2 до 10^6 атомов. Если в плавящемся кристалле нет блоков меньше 10^7 атомов, то интервал размытия плавления получится меньше 10^{-3} К, и его практически не удастся измерить. Такие кристаллы воспринимаются как очень правильные, бездефектные, а такое плавление — как наиболее соответствующее теории.

Еще более размытые превращения с интервалом размытия больше 100 К часто трактуются как химические реакции. Согласно В.Б. Алесковскому [138] и Ю.И. Веснину [137], реакции между интерметаллидами также идут не атомами, а зёрнами, блоками, и образуют «химию надмолекулярных соединений», химию блоков, но не атомов.

При традиционном мышлении мы привыкли к тому, что плавление — «по природе» точечный процесс, переход 1-го рода, то есть идет при постоянной температуре. Вызывают удивление факты размытости этого перехода. Мы склонны рассматривать такую размытость как некую аномалию, ненормальность, и объяснять ее несовершенством структуры кристалла, дефектами решетки, примесями, гетерогенными флуктуациями и др. Но на самом деле удивительно и нуждается в объяснении не то, что есть интервал размытия, а, наоборот, то, что этот интервал очень мал, например, 0,1 К или 1 К, тогда как у реакций этот интервал может составить, например, 1000 К.

В действительности, очевидно, как в поликристалле, так и в жидкости, есть зёрна различных размеров, имеется определенный спектр распределения зёрен

по размерам. Мелкие зерна, включающие меньшее количество атомов N , в соответствии с формулой (2.3), имеют наибольший интервал ΔT размытия превращения, который легче выявить экспериментально. При нагреве некоторые из таких мелких зерен начинают плавиться раньше всех, с наибольшим опережением температуры плавления. Они дают наибольший вклад в явления предплавления (или предперехода для полиморфных превращений). Наиболее крупные и правильные зерна с большими N имеют наименьший интервал размытия плавления ΔT и плавятся близко к средней или истинной температуре плавления. Здесь размытость наименее выражена, ее труднее измерить, поэтому размер самых крупных зерен труднее выявить экспериментально по размытости среднего, почти вертикального участка таких кривых, как представленные на рис. 9.2. Имеющиеся экспериментальные оценки размеров квантов плавления в основном относятся, видимо, к более мелким зернам. Сейчас размытыми называются лишь переходы с большим интервалом ΔT , например, 100 К [28].

Ниже, в разделе 6.5, обсуждаются данные о повышении теплоемкости в интервалах предплавления и предкристаллизации. Площадь под такими графиками выражает теплоту этих процессов.

Есть достаточно подробные экспериментальные кривые нарастания доли жидкости с приближением к точке плавления типа рис. 2.9, или кривые изменения теплоемкости, коэффициента объемного расширения, и др. Если определять размер зерен N по формуле (2.3) на разных участках таких кривых, то в принципе можно получить спектр распределения зерен по размерам. Начальные участки предпереходных явлений должны дать наиболее мелкие размеры зерен, а средние — наиболее крупные.

Если атомы или молекулы будут проходить превращение не блоками, а поодиночке, индивидуально, при $N = 1$, как в химической реакции, то и интервал размытия превращения ΔT получится, согласно (2.3), очень большим, например, порядка 1 000 К, как у рассмотренной выше реакции $C + CO_2 = 2CO$.

История вопроса

Нам хочется для каждого фазового перехода построить Ван-дер-ваальсову волну, как для испарения, найти зону неустойчивости.

Из дискуссии

Экспериментально выявляются многочисленные пред- и послепереходные явления на широком интервале температур, нередко в десятки и в сотни градусов, как при плавлении, так и при полиморфных превращениях. Часто задолго до плавления начинается аномальный ускоряющийся рост теплоемкости, коэффициента объемного расширения, и др., см. рис. 2.10. При нагреве кристалл **чувствует** приближение точки плавления или полиморфного превращения нередко за сотни градусов и **начинает предпереходные приготовления**.

При традиционном подходе «...трудно согласиться с тем, что кристалл знает за несколько градусов, что ему предстоит расплавиться», потому что для этого он должен «знать», какая из него получится жидкость (проф. А.И. Китайгородский, [54]).

Известен также следующий довод в пользу точечного характера структурных превращений: изменение симметрии, типа решетки может идти лишь скачком, поэтому плавление и полиморфные превращения должны быть скачкообразными. Это правильно, если весь кристалл проходит превращение одним актом. Но перестройки типа решетки в разных зернах кристалла могут идти при различных температурах. В модели даже каждый атом меняет тип своей кристаллической ячейки почти независимо от других атомов.

Исторически представление о скачкообразном или точечном фазовом переходе при постоянной температуре развивалось на примере теории испарения, разработанного школой Ван-дер-ваальса. Изменение давления P (или химического потенциала) в зависимости от объема V при переходе от жидкости к пару выражается волнообразной кривой с минимумом и максимумом. Состояния с плотностью, промежуточной между жидкостью и паром, оказываются термодинамически неустойчивыми и распадаются на две фазы. Поэтому в равновесии переход должен идти гетерогенно, и действительно идет так при строго постоянной температуре.

Для перехода жидкость-пар вдали от критической точки практически нет пред- и послепереходных явлений, если не считать незначительных флуктуационных эффектов. Жидкость «не чувствует» приближения к точке кипения, тогда

как у кристаллических веществ с приближением к $T_{пл}$ развивается целый ряд аномалий на интервале до сотен градусов.

Для перехода от жидкости к кристаллу также пытались построить «Ван-дер-Ваальсову волну» (например, [5]), чтобы обосновать неустойчивость промежуточных стадий упорядочения и дать обоснование точечного характера процесса примерно такое же, как и для перехода жидкость-пар. Но испарение — процесс, который определяется обычными химическими связями. Оно сводится к большому скачкообразному изменению плотности (при постоянном давлении). Как жидкость, так и пар могут быть *бесструктурными*. А полиморфные превращения и плавление развиваются в системах с высокой жесткостью структуры и обычно при незначительном изменении плотности. Это *структурные* переходы, которые определяются структурными взаимодействиями $F_{ст}$.

Если промежуточные состояния неустойчивы, они должны распадаться на две фазы. Наоборот, в модели «жидкость и кристалл», то есть неупорядоченная и упорядоченная фазы, приведенные в контакт, как бы усредняются или взаимно растворяются.

Отметим, что вещество нестабильно, самопроизвольно распадается на две фазы в том случае, если на границе двух новых фаз образуется значительное поверхностное натяжение. Натяжение выражает работу смешивания фаз, диспергирования их на все более мелкие частицы, в пределе — на атомы, что приводит к гомогенизации системы. Значительное поверхностное натяжение на границе фаз является признаком устойчивости такого двухфазного состояния. Энергетический выигрыш расслоения пропорционален натяжению на границе фаз. На границе жидкость-пар образуется большое поверхностное натяжение жидкости, что согласуется с неустойчивостью промежуточных состояний.

Однако на границе кристалл-жидкость не удается получить большое реальное натяжение в рамках традиционной модели вещества с обычными взаимодействиями (подробнее см. [8, 179]). Это согласуется с тем фактом, что в традиционной модели нет тенденции к разделению фаз кристаллических и жидкостных ячеек структуры, к расслоению такого раствора на две фазы. Чтобы в модели получить реальное большое натяжение на границе кристалл-жидкость, требуется принять, что оно образуется не за счет обычных взаимодействий, но за счет скачка структурных сил $F_{ст}$ на этой границе [8].

Большое натяжение означает также, что зародыши кристаллизации крупные. В традиционной модели кристаллические ячейки структуры появляются по 1–2 ячейки за элементарный акт, и это также свидетельствует о незначительности натяжения.

Согласно Займану, «никто не получил последовательным расчетом прочность металла». Теперь можно добавить, что никто не получил в рамках традиционной идеологии реальную скачкообразную или точечную кристаллизацию-упорядочение с установлением очень правильного реального кристаллического дальнего порядка. Чтобы получить в модели такие реальные процессы и свойства, необходимы качественно иные дальнедействующие структурные силы например, $F_{ст}$ с потенциалом (1.2), которые обеспечивают переход не отдельными атомами, но крупными блоками структур.

Спекание и структурные взаимодействия

Почему реальное спекание затруднено? Вали все на неровности и адсорбцию!

Из дискуссии

При моделировании спекания выявляются примерно такие же противоречия, как и при моделировании кристаллизации. Реальное спекание также идет не отдельными атомами, но блоками или зернами структуры.

Если выдержать 4 часа при 1 000 °С два контактирующих плоских куска железа, то они спекаются или «срастаются» в один кусок. В процессах порошковой металлургии прессуют, например, порошок железа в специальной форме, а затем выдерживают полученную прессовку 4 часа при 1 000 °С. Получается почти готовая деталь, например, шестеренка.

Спекание примечательно тем, что очень быстрое, почти мгновенное протекание этого процесса в модели вполне очевидно и без компьютерного моделирования. Если два плоских куска железа или другого твердого тела прижимаются друг к другу прессом, то атомы на двух спекаемых поверхностях принудительно сближаются внешним давлением. Вполне очевидно и без моделирования, что они мгновенно вступят во взаимодействие (дисперсионное, ионное, металлическое, и др.), а образование химических связей через границу и есть спекание, согласно современным представлениям. Естественно, что компьютерные эксперименты дают такое практически мгновенное спекание, например, за 10^{-10} с. Но в действительности при невысоких температурах сжатие двух образцов твердого тела отнюдь не приводит к их спеканию. Реальное спекание требует часов, дней, а при низких температурах может продолжаться геологическую эпоху.

При понижении температуры время реального спекания быстро растет; процесс сопровождается преодолением высоких энергетических барьеров,

например, $E = 30 \cdot RT_{пл}$. В земной коре процессы спекания занимают целую геологическую эпоху. Требуется, например, миллионы лет, чтобы слой глины превратился в камень глинистый сланец, а слой песка — в камень песчаник. С другой стороны, вещества с консистенцией «мягкий асфальт» или «густой мед» могут спекаться (сливаться) за время порядка нескольких секунд или минут. Но даже две капли воды, приведенные в контакт при комнатных температурах, не сливаются мгновенно; для их соединения («спекания») требуется время порядка 10^{-5} с (подробнее см. [118, 188, 189]). Для промышленных процессов порошковой металлургии характерно время спекания в несколько часов.

В традиционной компьютерной модели у нас спекание проходило практически мгновенно при любых температурах, неровностях, адсорбционных слоях, см. рис. 2.1. Когда мы пытались моделировать трение двух кристалликов [8], то вместо трения в модели также получалось практически мгновенное спекание (слияние) образцов и затем вязкое жидкостное течение объединившейся массы.

В рамках традиционной идеологии непонятно — почему в действительности атомы, принадлежащие разным кускам, часами или годами не вступают на границе во взаимодействие, не образуют связи, даже если они принудительно сближены, «придавлены» друг к другу прессом. При сближении двух ионных кристаллов ионы, принадлежащие разным кристаллам, должны взаимодействовать еще на сравнительно больших расстояниях.

Очевидно, здесь примерно такое же противоречие модели и действительности, как и при описании вязкого течения, диффузии и др. В модели акты диффузии или вязкого течения идут беспрепятственно, безактивационно ($E \sim 0$) и очень быстро. В действительности такие процессы требуют преодоления высоких энергетических барьеров и их характерное время может составить, например, год. Чтобы описать реальное спекание, также необходимы структурные силы $F_{ст}$, как и для понимания вязкости или диффузии.

Чтобы объяснить трудность реального процесса, в физике спекания [118] обычно ссылаются на неровности контактирующих поверхностей или на адсорбционные пленки, слои на поверхности металла. Но при повышенных температурах спекание происходит и при неровностях, и при адсорбционных слоях. При пониженных температурах ни выравнивание неровностей, ни смятие неровностей прессом, ни химическая очистка поверхностей не приводят к спеканию. Очевидно, ссылки на неровности или на адсорбционные слои здесь — не более, чем «посильные объяснения» одного из многих противоречий, к которым приводит традиционная идеология. При построении «посильных объяснений» труд-

ностей спекания часто руководствуются правилом: «Вали все на неровности и адсорбцию!»

Как уже отмечено выше (раздел 1.2), нами были опробованы несколько вариантов введения в модель эффектов, стабилизирующих структуру, придающих ей жесткость, и кроме «вымораживания» части атомов. В одном варианте добавляли небольшие силы притяжения $F_{ст}$ каждого атома к «своему», т.е. к ближайшему узлу решетки. Для таких стабилизирующих структуру сил $F_{ст}$ был подобран потенциал (1.2):

$$F_{ст} = k \cdot \sin(\delta/d) / \delta_{ср},$$

причём $\delta_{ср} = (\sum \delta_i R_i^{-3} / \sum R_i^{-3})$ (суммирование в области $R_i < R_{ф}$) Здесь δ_i — отклонение от узла i -го атома, d -период решетки.

Для согласия с действительностью нужно назначать большой радиус дальности R структурных взаимодействий, на 3–4 порядка больше, чем у обычных связей. Радиус R имеет величину порядка коллоидного параметра L , или порядка величины минимальных зерен структуры, или минимальных правильных кристалликов, $R \sim L \sim 1 \text{ мкм} \sim (10^3 - 10^4)d$, где d — период решетки [8].

Для спекания здесь важно следующее. Если действуют структурные силы $F_{ст}$ с потенциалом (1.2), и решетки двух сближаемых кристаллов ориентированы различно, то около границы контакта поля сил $F_{ст}$ двух образцов несовместимы, и ослабляют, уменьшают друг друга. При уменьшении зазора b между кристаллами энергия структурных взаимодействий $U_{ст}$ уменьшается, и возникают силы их отталкивания:

$$P = dU_{ст} / db < 0.$$

Следовательно, кристаллы с разной ориентацией решеток, а также зерна разной ориентации отталкиваются за счет структурных сил (1.2). В ряде случаев такое отталкивание удастся измерить; его называют расклинивающим давлением, возникающем в пленке жидкости или в щели между кристаллами. Подобное расклинивающее давление не позволяет выдавить пленку смазки из зазора между трущимися поверхностями в подшипнике скольжения, даже если нагрузка на подшипник составляет много тонн (подробнее см. [8], а также главу 5 этой книги).

Очевидно, при разной ориентации решеток обычные давления не могут преодолеть такое расклинивающее давление, сблизить поверхности двух кристалликов или двух зерен до межатомного контакта. Поэтому реальное спека-

ние затруднительно, требует преодоления значительных барьеров E , в отличие от спекания в традиционной модели вещества, где нет структурных сил.

У кристаллов с одинаковой ориентацией решеток дальнедействующие поля структурных сил $F_{ст}$ совпадают, складываются, и между ними возникает притяжение по той же схеме, как и отталкивание при разной ориентации решеток.

Опыт показал, что элементарный акт реального спекания состоит в том, что решетка одного из зерен на границе перестраивается соответственно решетке контактирующего зерна другого образца. Очевидно, дальнедействующее поле сил $F_{ст}$ одного из зерен оказывается сильнее, что и приводит к такой перестройке более слабого соседнего зерна. Поле зерна может быть ослаблено из-за того, что оно мало и содержит много дефектов решетки. После перестройки, перекристаллизации такого слабого зерна под решетку соседнего зерна они начинают притягиваться и сливаются. При разрыве спекающихся кусков металла обычно все полученное объединенное зерно остается в одном из них. Говорят, что зерно *проросло* через границу двух кусков [183–186]. Элементарный акт реального спекания — не установление связи между двумя атомами через границу, а перекристаллизация и слияние двух пограничных зерен, принадлежащих разным кускам, то есть проращение зерна через границу.

Температура реального спекания близка к температуре рекристаллизации, т.е. к той температуре, при которой происходят перестройки, переориентация структуры зерен, а сами зерна сливаются и укрупняются. Спекание идет при такой температуре, при которой идет процесс укрупнения зерна в объеме каждого из спекающихся кусков. В этом процессе также элементарный акт состоит в том, что перестраивается решетка какого-то зерна под действием более сильного поля соседнего зерна, после чего эти два зерна сливаются. Элементарным актом спекания является *проращение зерна* через границу контакта кусков, в результате скачком возрастает прочность соединения кусков.

Важный факт состоит в том, что притягиваются и сливаются зерна с одинаковой ориентацией решеток, отталкиваются зерна с разными решетками. Аналогично, не по атомам, но по зернам идут процессы намагничивания железа (по доменам), процессы полиморфных превращений, кристаллизации, и др. Зернами, а не атомами идут структурные процессы, которые определяются не обычными связями атомов, но дальнедействующими структурными взаимодействиями. Анализ таких процессов — задача главы 5.

В традиционной модели не получается также моделирование процесса, обратного спеканию — хрупкого разрушения образца с образованием и распространением трещины, даже при очень низких температурах, $T = 0,01T_{пл}$ или $T \sim 0$, когда моделируемые реальные вещества хрупкие. Как у нас, так и у других авторов при растяжении «стержня» вместо образования хрупкой трещины и распада образца на две половины получается лишь течение, подобное растяжению струи жидкости, рис. 2.2, а. Так как в традиционной модели нет жесткости атомарной структуры, то «кристаллический стержень» в модели течет как струя жидкости. Нет энергетических барьеров, препятствующих перегруппировкам атомов ($E \sim 0$), структура текуча (рис. 2.2, а). Если же ввести в программу моделирования «вымораживание» атомарных степеней свободы, структура приобретает жесткость, и получается более реальный процесс, подобный действительному хрупкому разрушению с распространением трещины (рис. 2.2, б).

ГЛАВА 3. УПОРЯДОЧЕНИЕ-КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАК КВАНТОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА (БЭК) ЧАСТИЦ В ОДИНАКОВОЕ ОКРУЖЕНИЕ

3.1. Подобие кристаллизации и конденсации Бозе — Эйнштейна (БЭК) чистого вещества

Конденсация Бозе — Эйнштейна (БЭК)

При охлаждении классический индивидуализм атомов сменяется квантовым коллективизмом. Индивидуальные перестройки ячеек структуры сменяются коллективными, одновременными, а размытые превращения переходят в точечные, скачкообразные.

Из дискуссии

В традиционной классической модели атомы поодиночке, индивидуально перестраивают свои ячейки структуры, от жидкостных к кристаллическим. Поэтому получается большой разброс этих перестроек по температуре, интервал размытия плавления $\Delta T_{пл}$ больше самой температуры плавления, $\Delta T > T_{пл}$. В действительности превращение почти точечное, скачкообразное, атомы перестраивают свои ячейки структуры почти все вместе, коллективно, при одной температуре $T_{пл}$.

У идеального газа подобным образом «индивидуализм» в поведении атомов сменяется «коллективизмом» в том случае, когда система переходит при охлаждении из классической области в квантовую, и происходит конденсация Бозе — Эйнштейна (БЭК). Можно предполагать, что и коллективизм атомов при реальной кристаллизации, которого нет в классической модели, также обусловлен атомарными квантовыми эффектами.

Выявляется также ряд других аналогий реального упорядочения-кристаллизации, с одной стороны, и конденсации идеального газа Бозе — Эйнштейна, с другой. Сопоставим основные положения теории бозе-конденсации (БЭК) и теории кристаллизации с образованием эвтектик.

Как известно [182], в квантовой статистике Бозе — Эйнштейна распределение частиц по уровням n с энергией $\varepsilon = n \cdot k\Theta$ описывается формулой:

$$\alpha_n = \frac{1}{b \cdot \exp\left(\frac{n \cdot \Theta}{T}\right) - 1} \quad (3.1)$$

Здесь $b = \exp(\mu/kT)$ — термодинамическая активность вещества; эту величину рассматривают также как нормировочный множитель, который обеспечивает равенство суммы $\sum N_i$ реальному числу частиц в системе, $\sum N_i = N$; μ — химический потенциал системы. Выше аналогичная формула (2.1) использовалась для определения доли атомов на нулевом энергетическом уровне, т.е. доли квантово-вымороженных атомов.

Квантовое распределение (3.1) Бозе — Эйнштейна отличается от классического распределения Больцмана наличием слагаемых «-1» в знаменателе. При добавке «-1», при переходе от классической формулы к квантовой (3.1) у бозонов возрастает равновесная концентрация атомов в тех состояниях с малой энергией, где их много, и убывает их число в тех состояниях с повышенной энергией, где их мало. Квантовые эффекты усиливают неравномерность распределения атомов-бозонов по состояниям. Говорят, что между атомами-бозонами действует *статистическое притяжение*, они «притягиваются»⁵ на те уровни, где их много, концентрируются на этих уровнях. Вероятность попадания атома в данное состояние (на данный i -й уровень энергии) пропорциональна числу частиц N_i , которые уже находятся в данном состоянии и «статистически притягивают» к себе новые частицы [12, 182]. Если N_i велико, то вероятность попадания новых атомов в это состояние также велика, а вероятность выхода их из этого состояния понижена.

В пределе такое квантовое статистическое притяжение бозонов стремится перевести все частицы в одно состояние. В частности, у идеального бозе-газа атомы ускоренно концентрируются на низшем (нулевом) энергетическом уровне, что приводит к конденсации Бозе-Эйнштейна. Если идеальный квантовый бозе-газ сжать до определенного объема V_0 , то на низшем энергетическом уровне скапливается достаточно много атомов, и их притяжение становится столь интенсивным, что обеспечивает уже самоускоряющуюся или «лавинообразную» даль-

⁵ В аналогичных формулах для частиц-фермионов вместо «-1» стоит «+1», и действует не притяжение, а отталкивание частиц. В частности, такое отталкивание запрещает пребывание на энергетическом уровне более одной частицы с данным спином. Это «запрет Паули», который приводит к высокой фермиевской энергии электронов. Однако электроны также, очевидно, проходят бозе-конденсацию при переходе к сверхпроводимости. Это объясняют тем, что электроны объединяются в пары со свойствами бозонов.

Атомы некоторые изотопов металлов являются фермионами, однако их кристаллизация происходит почти при тех же термодинамических параметрах, как и кристаллизация атомов-бозонов. Одно из возможных объяснений этого состоит в том, что ионы Me^+ являются бозонами.

нейшую концентрацию атомов на низшем энергетическом уровне. При постоянном давлении происходит самопроизвольное дальнейшее сжатие газа, его «конденсация».

В точке начала конденсации обсуждаемое статистическое притяжение атомов-бозонов понижает давление идеального бозе-газа почти вдвое [182] по сравнению с классическим значением $P = RT/V_0$, до величины

$$P = 0,5134 \cdot RT/V_0.$$

Примерно вдвое, на величину порядка $RT/2$, понижается и средняя энергия атомов. Для атомов «конденсата», перешедших на нулевой энергетический уровень, энергия понижается до нуля. Эти атомы «выморожены», не вносят вклада в теплоемкость C_v , «не движутся».

Примерно в такой же степени, на величину порядка RT/V , понижается в точке начала реальной конденсации давление пара обычной жидкости (например, воды) за счет межмолекулярного притяжения в околоскритической области. Энергия пара здесь, как и у бозе-газа, понижается также на величину порядка RT . Обсуждаемое квантовое статистическое притяжение частиц бозе-газа около начала бозе-конденсации примерно эквивалентно межмолекулярному притяжению при конденсации пара около критической точки $T_{ки}$.

Интересно, что при кристаллизации энергия понижается также примерно на RT . Согласно известному правилу Гильдебрандта, теплота кристаллизации $Q_{пл}$ имеет величину около RT , $Q_{пл} = RT$.

Термодинамический потенциал G газа в точке начала БЭК-конденсации изменяется, по классической оценке, в результате действия статистического притяжения, на величину

$$\Delta G = RT \ln(P_0/P) = -RT \ln(1/0,5134) = 0,68RT.$$

Давно отмечено, что формулы для конденсации Бозе — Эйнштейна «удивительным образом похожи» ([182], с. 420) на уравнения конденсации реального газа или пара. Подобные термодинамические параметры имеет и кристаллизация.

Если охлаждать идеальный бозе-газ при постоянном объеме, то БЭК-конденсация начинается при температуре T_0 [182], где:

$$T_0 = 114,7 / V^{2/3} \text{ М.} \quad (3.2)$$

Здесь V — мольный объем в см^3 , M — молекулярный вес. БЭК-конденсация идеального газа сопровождается острым максимумом теплоемкости C , который подобен таким максимумам при реальных фазовых λ -переходах 2-го рода. Производная dC/dT претерпевает при T_0 скачок с изменением знака.

У идеального газа гелия-4 в объеме жидкого гелия бозе-конденсация должна начаться, согласно формуле (2.3), при температуре $T_0 = 3,14$ К. Реальный переход гелия-4 в состояние сверхтекучести происходит при температуре 2,18 К [182]. При подобных параметрах наступает также сверхпроводимость металлов в результате конденсации электронных пар. Сверхтекучесть и сверхпроводимость обычно рассматривают как результат бозе-конденсации (БЭК) частиц в одно состояние движения в результате их статистического притяжения.

Энергию реального ансамбля частиц часто можно представить как сумму энергии движения частиц $U_{\text{ид}}$, такую же, как у соответствующего идеального газа, и энергию их взаимодействия $U_{\text{вз}}$, $U = U_{\text{ид}} + U_{\text{вз}}$. Величина $U_{\text{ид}}$ определяется импульсами частиц, а $U_{\text{вз}}$ — их координатами. Статистическая сумма распадается на два сомножителя, соответственно по импульсам и координатам, а термодинамический потенциал G — на слагаемые $G_{\text{ид}}$ и $G_{\text{вз}}$. Здесь $G_{\text{ид}}$ — потенциал идеального газа, а $G_{\text{вз}}$ — вклад взаимодействий, и $G = G_{\text{ид}} + G_{\text{вз}}$.

Бозе-конденсация (БЭК) идеального газа определяется лавинообразной концентрацией атомов на низшем (или нулевом) энергетическом уровне в пространстве импульсов, их вымораживанием, сосредоточением в одном состоянии движения. При кристаллизации — упорядочении атомы оказываются в одинаковом геометрическом окружении, в одинаковых ячейках структуры в виде 12-гранников Вороного, с одинаковым координационным числом 12 и с минимальной общей энергией U . Очевидно, этот процесс также можно рассматривать как бозе-конденсацию частиц в одно состояние под влиянием квантового статистического притяжения. Если БЭК-конденсация идеального газа — это концентрация атомов на низшем (нулевом) энергетическом уровне в пространстве импульсов, то упорядочение-кристаллизация — это их концентрация на низшем энергетическом уровне в пространстве координат, или в пространстве конфигураций. В этом смысле переход атомов к кристаллическим ячейкам также можно назвать их конфигурационным вымораживанием. Как при конденсации Бозе — Эйнштейна, так и при кристаллизации энергия убывает на величину порядка kT .

Сейчас упорядочение-кристаллизацию объясняют на основе одних лишь обычных химических связей при классическом движении атомов. В компьютерной модели получается лишь очень размытый переход, причем при температуре, в несколько раз ниже реальной. Очевидно, следует учитывать еще один фактор

упорядочения — квантовое статистическое притяжение атомов в одно состояние, которое делает упорядочение лавинообразным (скачкообразным) и повышает температуру перехода по сравнению с упорядочим в классической компьютерной модели.

Квантовое статистическое притяжение частиц способствует концентрации частиц в одинаковых состояниях, в одинаковых кристаллических ячейках, то есть способствует упорядочению. Это притяжение понижает потенциал G , повышает термодинамическую стабильность таких систем, в которых почти все частицы находятся в одинаковом состоянии, в нашем случае — в одинаковых кристаллических ячейках структуры. Квантовые эффекты повышают стабильность *любых* структур с одинаковыми состояниями частиц, с одинаковыми ячейками структуры. Статистическое притяжение способствует упорядочению, повышает стабильность *всех* структур дальнего порядка по сравнению с подобными неупорядоченными структурами. В твердом состоянии, то есть в квантовой области, стабильны лишь структуры дальнего порядка, кристаллические решетки.

В равновесном кристалле доля «неправильных» ячеек структуры с координационным числом Z меньше 12, может составлять, например 10^{-4} . Вероятность перехода атома от правильной (кристаллической) ячейки структуры к неправильной («жидкостной») также составит 10^{-4} , а увеличение потенциала взаимодействия $G_{вз}$ при таком переходе будет равно, по классической оценке:

$$RT \ln 10^{-4} \sim -10 RT.$$

Можно считать, что энергия активации E такого перехода также будет равна примерно $E = 10RT$. При таком переходе число обычных химических связей атома Z убывает от 12 до 10–11, и на разрыв лишних связей требуется энергия порядка теплоты плавления или порядка $E = RT$. При такой оценке получается, что вклад квантовых эффектов в жесткость кристаллической структуры и в величины E примерно на порядок величины больше вклада обычных химических связей. Преодолеть квантовое статистическое притяжение атому примерно в 10 раз труднее, чем разорвать мешающие переходу химические связи.

Затвердевание в форме стеклования

Если затвердевание идет без упорядочения, как стеклование, то структура вещества может почти не изменяться. Рентгенограммы или электронограммы жидкости почти не изменяются в температурном интервале затвердевания; их из-

менения примерно такие же, как в аналогичных температурных интервалах выше или ниже области затвердевания. Можно считать, что при стекловании на процесс вымораживания атомарных степеней свободы не влияют перестройки атомарной структуры жидкости.

По мере роста числа вымороженных атомов будет нарастать их квантовое статистическое притяжение, и вымораживание атомов также должно ускоряться при охлаждении. «Лавинообразное» вымораживание приведет, видимо, к появлению максимумов теплоемкости при стекловании. Действительно, стеклование также сопровождается максимумами теплоемкости ([8], см также главу 6). Максимумы стеклования подобны таким максимумам идеального газа в теории конденсации БЭК или при λ -переходе гелия He I в сверхтекучий He II, рис. 3.1, а.

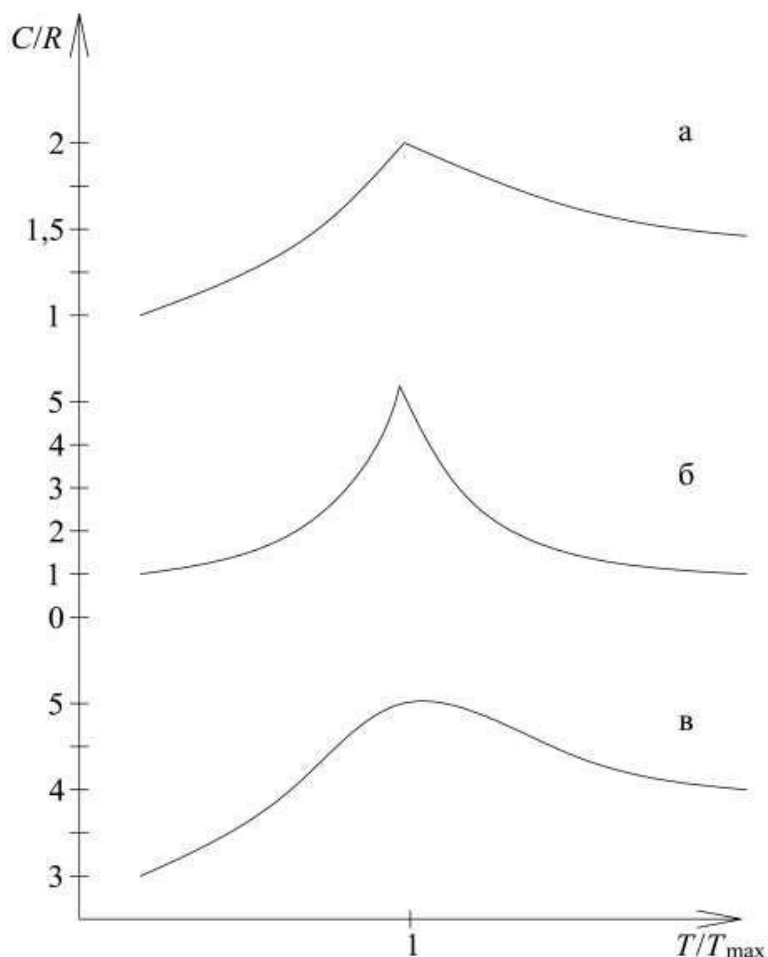


Рис. 3.1. Подобие максимумов теплоемкости при конденсации Бозе — Эйнштейна идеального газа (а), при переходе жидкого гелия He I в состояние сверхтекучести He II (б), и при стекловании силикатного стекла (в)

Около температуры T_0 , где начинается бозе-конденсация идеального газа, наблюдается острый максимум теплоемкости высотой $C_v = 1,985R$ и скачок производной теплоемкости (dC_v / dT) с изменением ее знака [182], рис. 3.1, а. В точке максимума теплоемкость газа повышена в 1,28 раза по сравнению с классическим значением $3R/2$. Давление газа здесь понижено примерно вдвое по сравнению с классической величиной.

Жидкий гелий He-4 при λ -переходе в область сверхтекучести дает подобные острые, но более высокие и узкие максимумы теплоемкости, рис. 3.1, б. Качественно такие же максимумы теплоемкости наблюдаются при стекловании жидкостей, рис. 3.1, с. Данные по таким максимумам подробнее рассмотрены ниже, в разделе 6.6. Максимумы C при стекловании обычно изображают сглаженными, но опытные данные около самого максимума часто не очень точны, так как жидкость здесь метастабильна.

Общая площадь графика под максимумом стеклования выражает теплоту этого процесса; такая теплота стеклования по порядку величины близка к теплоте кристаллизации и к величине $RT_{пл}$. Затвердевание сопровождается тепловым эффектом порядка $RT_{пл}$ как при стекловании, так и при кристаллизации, как при радикальном изменении структуры, так и при неизменной структуре. В этом плане основное содержание затвердевания — вымораживание атомов, или увеличение жесткости структуры и энергий активации E , а не упорядочение.

В предлагаемой модели затвердевание вызвано вымораживанием атомарных степеней свободы, то есть переходами атомов на нулевой энергетический уровень; такие атомы считаются неподвижными до тех пор, пока не происходит их возбуждение. Переход атомов на нулевой уровень энергии при затвердевании подобен, очевидно, переходу атомов идеального бозе-газа на нулевой энергетический уровень при БЭК-конденсации. Бозе-конденсацию идеального газа, как и затвердевание, можно назвать ускоряющимся вымораживанием атомов газа при охлаждении.

Сейчас максимумы теплоемкости при стекловании часто остаются незамеченными, как и другие факты, не согласующиеся с традиционной теорией. В классической теории понятен тепловой эффект плавления, так как при плавлении в модели координационное число Z и число связей каждого атома убывает в модели с 12 до 9–11. При стекловании структура вещества, его рентгенограмма, координационное число и число связей почти не изменяются, поэтому тепловой эффект непонятен. Очевидно, теплота стеклования относится не к обычным химическим связям, а к структурным взаимодействиям $F_{ст}$, которые выражают

жесткость структуры, энергию размораживания атомарных степеней свободы, переходов с нулевого энергетического уровня на первый с энергией $h\nu$.

Считается, что такой максимум свидетельствует о фазовом переходе, а для построения теории фазового перехода нужна «своя» компонента межчастичного взаимодействия, которая появляется, «включается» при данном переходе при охлаждении. Однако в традиционной теории у стеклования нет такой собственной компоненты взаимодействия, и максимумы стеклования в этом плане «незаконны». В предлагаемой модели стеклование основано на росте структурных взаимодействий $F_{ст}$ типа (1.2), и физически соответствует росту числа вымороженных атомов, который ускоряется под действием их статистического притяжения, поэтому максимумы теплоемкости здесь оправданны, «законны».

В температурном интервале стеклования энергии активации E процессов переноса растут примерно пропорционально T^{-n} , часто как T^{-2} . Жесткость структуры и E достигают максимальных значений при температуре точки стеклования, при $T = T_{ст}$. Вероятно, здесь приближается уже к 100 % доля α_0 вымороженных атомов в «правильных» 12-тигранных ячейках аморфной структуры с максимальной энергией связи. В модели величины E в ряде случаев подучаются пропорциональными α_0 .

Затвердевание в виде кристаллизации-упорядочения

При бозе-конденсации идеального газа и при стекловании атомы переходят на нулевой энергетический уровень ускоренно под влиянием квантового статистического притяжения. При кристаллизации также растет доля «вымороженных» атомов на нулевом энергетическом уровне, но, кроме того, почти все атомы оказываются еще и в одинаковом геометрическом окружении. При бозе-конденсации и стекловании происходит упорядочение по энергетическим уровням, в пространстве импульсов; при кристаллизации происходит упорядочение еще и в координатном конфигурационном пространстве. Ячейки почти всех атомов в модели становятся 12-гранниками, почти все первые координационные числа $Z = 12$.

Доля α_0 вымороженных атомов в кристалле около температуры плавления максимальна у легких легкоплавких элементов и приближается к 100 %, согласно расчету по формулам теории теплоемкости Эйнштейна. Доля α_0 около точки плавления наименьшая у тяжелых тугоплавких веществ типа вольфрама или молибдена и имеет здесь величину порядка 10 %.

Для моля идеального газа число энергетических уровней в пространстве импульсов $S(\varepsilon)$ велико и пропорционально $\varepsilon^{0,5}$ [182] (ε — тепловая энергия).

В случае упорядочения-кристаллизации достаточно сложно определить распределение ячеек по энергии $S(\varepsilon)$ в зависимости от формы ячеек. Рассмотрим простейшую двухуровневую модель кристаллизующейся жидкости как сумму жидкостных и кристаллических ячеек структуры. Рассмотрим равновесие в системе N ячеек структуры, в том числе N_k кристаллических и N_j жидкостных, причем $N_k + N_j = N$.

Кристаллические ячейки структуры могут быть лишь правильными 12-гранниками, жидкостные ячейки могут иметь, например, 10 разновидностей, от 5- до 15-гранников. Кроме того, все кристаллические ячейки данного кристаллита должны быть одинаково ориентированы, тогда как жидкостные ячейки могут иметь, например, 10 разных ориентаций. В связи с этим примем, что верхний (жидкостный) энергетический уровень системы расщеплен на $n = 10 \cdot 10 = 100$ близких подуровней, или 100-кратно вырожден. «Системой» в данном случае следует считать зерно или блок кристаллической структуры, в пределах которого кристаллические ячейки ориентированы одинаково. При переходе в область другого зерна ориентация ячеек изменяется, и там уже другой «бозе-конденсат».

Энергию взаимодействия атомов в кристаллических ячейках примем за ноль, а энергию на жидкостных уровнях примем равной теплоте плавления, причем $\varepsilon = Q \cong RT_{пл}$ в соответствии с правилом Гильдебрандта. При кристаллизации, как и при конденсации Бозе-Эйнштейна, энергия убывает на величину порядка RT . При температуре плавления

$$\exp(Q/RT) = \exp(RT_{пл}/RT_{пл}) = e = 2,71,$$

и в соответствии с квантовой статистикой, соотношение числа жидкостных и кристаллических ячеек выразится формулами:

$$N_j = 100 / (b \cdot \exp(-Q/RT) - 1) = 100 / (b \cdot e - 1); \quad (3.3)$$

$$N_k = 1 / (b \cdot \exp(0) - 1) = 1 / (b - 1);$$

$$N_j / N_k = 100 \cdot (b - 1) / ((b \cdot e - 1)).$$

При температуре плавления $T_{пл}$ числа N_k и N_j кристаллических и жидкостных ячеек в системах разного размера получают следующими.

**Соотношение числа кристаллических N_k
и жидкостных $N_{ж}$ ячеек структуры в зависимости
от размера системы**

N_k	1	10	10^2	10^3	10^5	10^7	1 (кл)
$N_{ж}$	23	50	57	59	59	59	37 (кл)

Из таблицы видно, что в сравнительно больших системах (зернах) почти все атомы сосредотачиваются (или конденсируются) на низшем энергетическом уровне, то есть в кристаллических ячейках структуры, тогда как в малых системах преобладают жидкостные ячейки структуры. Это качественно соответствует тому опытному факту, что большие зерна имеют правильную кристаллическую структуру, а при измельчении зерна структура становится все менее правильной, а затем получается аморфная масса без видимых границ зерен. При измельчении кристаллических частиц взвеси они превращаются в аморфные частицы коллоида; Коллоидные осадки обычно аморфные. При переходе к все более малым кристалликам они глобулируются, аморфизируются, теряют огранку и правильную решетку, например, уже при размере 30 мкм. Степень упорядочения зависит от того, какой размер блоков или зерен структуры равновесен при данных условиях.

Из таблицы видно также, что квантовые эффекты способствуют более полной перестройке ячеек к кристаллической форме, к «конденсации» их в этом виде. Если в формулах (3.3) убрать величины «-1», которые отражают квантовые эффекты для атомов-бозонов, то есть перейти к классическим уравнениям, то соотношение жидкостных и кристаллических ячеек $N_{ж}/N_k$ составит 37:1 для систем любого размера; кристаллических ячеек станет намного меньше. Это качественно согласуется с тем фактом, что в классической компьютерной модели температура упорядочения получается в 2–5 раз ниже по сравнению с реальной температурой плавления. Квантовые эффекты изменяют соотношение кристаллических и жидкостных ячеек структуры в пользу кристаллических структур, приводят к усиленной концентрации (или «конденсации») атомов на низшем (кристаллическом) уровне энергии.

Приведенные результаты мало зависят от принятых допущений $Q = Q_{пл} \cong RT_{пл}$ и $n = 100$. В классической традиционной компьютерной модели упорядочение-кристаллизация идет как очень размытый переход 2-го рода; при

переходе к квантовым формулам кристаллизация в больших блоках модели становится практически точечным переходом 1-го рода.

Из приведенной таблицы видно, что «классический индивидуализм» атомов действительно сменяется «квантовым коллективизмом», когда при бозе-конденсации достигается высокая интенсивность квантового статистического притяжения, объединяющего атомы-бозоны. Размытые превращения 2-го рода сменяются точечными, скачкообразными (или лавинообразными) переходами 1-го рода, если атомы «сцеплены» интенсивным статистическим притяжением. Упорядочение в традиционной классической компьютерной модели и действительная кристаллизация различаются по этим показателям качественно так же, как поведение идеального газа по классическим формулам отличается от его реального поведения по квантовым формулам.

Степень квантовости часто характеризуют критерием де Бура A/D , который выражает отношение амплитуды A нулевых колебаний атомов к периоду решетки D . Считается, что в квантовом кристалле длина атомарных волн де Бройля также приближается к периоду решетки D , волновые пакеты атомов «переплетаются и наступает волновой коллапс», конденсация Бозе — Эйнштейна. В этом смысле квантовыми кристаллами оказываются обычно лишь изотопы гелия, у обычных кристаллических веществ около точки плавления степень квантовости незначительна. В предлагаемой модели уже образование кристаллической структуры обусловлено нарастанием атомарных квантовых эффектов, поэтому все кристаллы квантовые.

Считается, что бозе-конденсация может идти лишь при очень низких температурах. Но если энергетических уровней мало, а частиц на низшем уровне много, как в рассмотренной простейшей модели, то получается конденсация уже при высокой температуре, например, в точке плавления.

Бозе-конденсация газа идет как переход атомов в одно состояние с минимальной энергией движения, как сосредоточение их на одном уровне в пространстве импульсов. Кристаллизацию можно рассматривать как перестройки ячеек атомов к одинаковой форме с минимальной энергией, как «конденсацию» атомов в координатном пространстве, в пространстве конфигураций. Переход атомов на минимальный (или нулевой) уровень энергии называют их «вымораживанием». В этом смысле как БЭК-конденсацию, так и кристаллизацию можно называть вымораживанием атомов соответственно в пространстве импульсов и в пространстве координат.

Жесткий каркас структуры кристалла образуют, очевидно, атомы, выморозенные как по импульсам, так и по координатам. Чтобы сместить такой атом

из узла решетки, требуется его «двойное размораживание», повышение энергии движения на $h\nu=k\Theta$ и преодоление квантового статистического притяжения в координатном пространстве, чтобы перейти к необычной конфигурации окружения с пониженным числом Z .

Теперь понятно, что без атомарных квантовых эффектов не получается жесткая структура кристалла, его прочность. Квантовые эффекты являются фактором, который определяет температуру кристаллизации примерно в такой же мере, как и прочность обычных химических связей. Поэтому можно предполагать, что такие эффекты способны обеспечить кристаллизацию-упорядочение и без участия химических взаимодействий. Космические пылевые кристаллы ([196, 197], раздел 3.7 этой книги) образующиеся без химических взаимодействий, и являются, видимо, примером такого квантового идеального газа. Возможна не только квантовая конденсация Бозе — Эйнштейна (БЭК) идеального газа, но и его квантовая кристаллизация. Возможен кристаллический идеальный газ.

3.2. Подобие диаграмм плавления и конденсации Бозе — Эйнштейна (БЭК) в двойной системе. «Однонаправленные влияния» примесей

Диаграмма бозе-конденсации в системе двух газов и эвтектическая диаграмма плавления двойной системы

Диаграмма конденсации Бозе — Эйнштейна в двойной системе аналогична эвтектической диаграмме плавления.

Из дискуссий

Рассмотрим смесь (или раствор) двух идеальных газов с близкой массой частиц M_i , и, соответственно, с близкими температурами T_{0i} бозе-конденсации (БЭК) в чистом состоянии. Каждый газ в смеси будет иметь свою систему энергетических уровней $C(\varepsilon) \sim \varepsilon^{0,5}$ [182], свои числа n_i заполнения этих уровней. Отличие квантовой системы от классической определяется величинами «-1» в формуле для чисел заполнения n_i на каждом уровне. Квантовая поправка «-1» изменяет число n_i атомов данного компонента на его i -м энергетическом уровне более или менее значительно в зависимости от концентрации этого газа и массы частиц m_i . В этом смысле квантовые эффекты, квантовое статистическое притяжение атомов действует лишь на частицы данного газа; действует лишь на *свои*

атомы, и не действует на **чужие** атомы другого газа. Вероятность попадания других своих атомов на данный уровень i пропорциональна числу n_i таких же частиц, уже находящихся на этом уровне. Чужие атомы на уровень i не попадают. Один идеальный газ по определению «не чувствует» присутствие другого идеального газа. Свойства газа при данном мольном объеме, или при данной концентрации его частиц C (моль/м³) не зависят от того, находится ли этот идеальный газ в смеси, или же в чистом состоянии.

При достаточном охлаждении начнется бозе-конденсация каждого газа, причем независимо от присутствия другого газа. Чем меньше концентрация, меньше молярная доля N газа в смеси, тем больший молярный объем $V_i = V_0/N_i$ занимает моль данного газа в смеси при постоянной суммарной концентрации частиц (в молях на см³). Формула (2.3) для температуры T_{0i} конденсации i -го газа примет вид:

$$T_{0i} = 114,7 / M_i V_i^{2/3} = T_{0i} M_i (V_i/N_i)^{2/3} = T_{0i} \cdot N_i^{2/3}.$$

Температура бозе-конденсации (БЭК) каждого газа пропорциональна его молярной доле N_i в степени $2/3$, рис. (3.2, а). Минимальная температура начала конденсации в смеси двух близких газов будет около концентрации 50 % каждого газа, около $N_1 = N_2 = 0,5$ и составит $T_{0i} \cdot 0,5^{2/3} = 0,62T_{0i}$, рис. (3.2, а). Здесь на диаграмме появляется «как бы эвтектическая» точка; раствор двух идеальных газов при охлаждении распадается на два бозе-конденсата в пределах одной фазы.

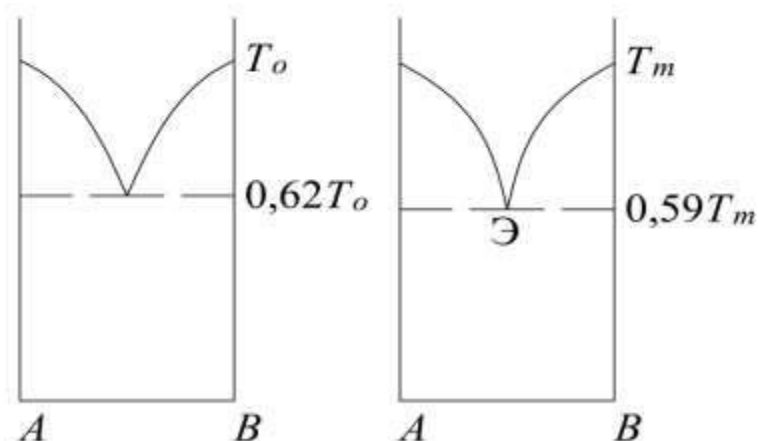


Рис. 3.2. Диаграмма бозе-конденсации подобных идеальных газов в двойной системе и диаграмма плавления подобных веществ в двойной системе с эвтектикой Э. Видна аналогия бозе-конденсации и кристаллизации

В результате смешивания двух газов температура начала бозе-конденсации понизится в $1/0,62 = 1,61$ раза. Если в смеси не два, а три газа, то при том же общем давлении минимальная температура начала конденсации будет понижена в $3^{2/3}$ т.е. в 2,1 раза, в смеси 10 газов — в 4,6 раза, и др.

Диаграмма бозе-конденсации в системе двух идеальных газов подобна эвтектической диаграмме плавления-кристаллизации двойной системы, рис. (3.2, б). Как известно, для линии ликвидуса, т.е. для зависимости температуры плавления $T_{пл}$ от мольной доли компонента N , получается известное логарифмическое уравнение или «логарифмика Шредера» [30]:

$$\text{Ln} (1 / N) = Q \cdot ((1/T_{пл}) - (1/ T)) / R, \quad (3.4)$$

где Q — теплота плавления. Если принять, в соответствии с правилом Гильдебрандта, $Q \cong RT_{пл}$, то:

$$\text{Ln} (1 / N) = (1 - T_{пл}/ T). \quad (3.5)$$

Если компонентов два, то в эвтектическом растворе $N_э \sim 0,5$, и из (3.4) получается $T_э/T_{пл} = 0,59$; температура плавления раствора понижается почти в той же степени, как и вычисленная выше температура начала бозе-конденсации в системе двух идеальных газов ($T/T_0 = 0,62$). Как температура кристаллизации, так и температура бозе-конденсации сильно понижаются в результате образования раствора двух компонентов (в 1,69 раза и в 1,63 раза).

Если компонентов три, то $N_э = 0,33$, и $T_{пл}/T_э = 2,3$. Если компонентов 10, то $T_{пл}/T_э = 3,3$. Здесь также понижение температуры плавления при образовании эвтектического раствора получается примерно таким же, как и понижение температуры бозе-конденсации соответственно в системе 3 и 10 идеальных газов (в 2,1 и в 4,6 раза).

Однонаправленное влияние малых примесей

В ООН говорят о дискриминации малых народов, *чужих*. В кристалле существует явная дискриминация *чужих* частиц, малых примесей.

Из дискуссии

Если к данному идеальному газу при постоянном давлении добавить немного, например, 1 % другого подобного газа, то температура бозе-конденсации понизится вследствие разбавления основного газа, увеличения его мольного объема V в 1,01 раза. Такая добавка 1 % примеси приведет к понижению температуры бозе-конденсации основного компонента в $1,01^{2/3}$ раза или на 0,66 %.

Добавка *любых* малых примесей к газу будет понижать температуру T_0 начала его бозе-конденсации на 0,66 % в расчете на каждый процент добавки. Сама малая примесь с концентрацией в 1 % не будет участвовать в конденсации около температуры T_0 ; объем V , который занимает моль такой малой примеси в смеси, в 100 раз больше, и для бозе-конденсации такой примеси необходимо понижение температуры в $100^{2/3}$ раз, т.е. в 22 раза. Частицы примеси не войдут в конденсат, он будет состоять лишь из атомов основного компонента.

Здесь проявляется важная особенность квантовых систем по сравнению с классическими. В квантовых системах важна *тождественность или идентичность* частиц, важно — *свои* они или же *чужие* по отношению к основной массе частиц, такие же или же не такие, идентичны им или же не идентичны.

В квантовой механике подробно исследовано соударение двух частиц; результат соударения также зависит от того, одинаковы они, или же различны. Говорят, что в случае тождественных частиц их обмен местами не дает нового состояния, поэтому амплитуды вероятности двух событий интерферируют (например, [12], т. 8, с. 30). Если частицы различны, то их обмен местами дает новое состояние, и интерференции нет.

В квантовом идеальном газе при постоянном давлении добавка *любых чужих* частиц понижает температуру бозе-конденсации, причем на одну и ту же величину 0,66 %. Важно лишь то, что эти частицы *чужие, не тождественны* частицам основного компонента, и несущественны какие-либо другие их свойства. Практически важно лишь то, что добавка разбавляет основной газ; ее собственные характеристики не входят в формулы для T_0 .

Интересно, что влияние малой примеси на температуру кристаллизации раствора в эвтектической системе, как и в случае бозе-конденсации газа, также

не зависит от каких-либо свойств примеси, и определяется лишь тем, что атомы или молекулы примеси *не идентичны* частицам основного вещества, являются *чужими* в данной системе. Для малых примесей (например, $C < 1\%$) получается:

$$\Delta T = (RT^2 / Q) \cdot C = KC.$$

Здесь $K = (RT^2 / Q)$ — криоскопическая постоянная, которая для воды равна $1,86\text{ }^\circ\text{C}$, если концентрация C выражена в молях на литр. *Любая* примесь, независимо от ее характеристик, понижает температуру плавления воды на $1,86\text{ }^\circ\text{C}$ в расчете на единицу концентрации C , рис. 3.3. В расчете на 1% (мольный) примеси понижение температуры плавления воды составляет $1,02\text{ }^\circ\text{C}$, или $0,37\%$ величины самой температуры плавления (273 K). При этом неважно, какова энергия связи, размер, или какие-либо другие характеристики добавляемых атомов или молекул; понижение $T_{\text{пл}}$ полностью определяется лишь тем, что они *чужие*. В формулы (3.4, 3.5) для понижения температуры плавления, как и для изменения температуры бозе-конденсации (БЭК), не входят какие-либо характеристики примеси, входит лишь ее концентрация N . Важен лишь тот факт, что в воду добавляются *чужие* частицы, и концентрация молекул воды становится меньше, например, 99% вместо 100 .

Добавляемые частицы могут иметь большую или меньшую энергию связи, больший или меньший объем, массу и др., от этого не зависит их влияние на температуру плавления. Эти факторы определяют влияние добавки на свойства жидкого раствора, но не влияют на ряд структурных свойств твердого раствора. Все примеси, независимо от их свойств, одинаково (у воды — на $1,02$ градуса на процент) понижают температуру плавления, действуют *однонаправленно*.

Около температуры кипения воды, в классической области, примеси действуют нормально, разнонаправленно, свойство раствора обычно близко к средней свойств компонентов рис. 3.3. При переходе в область твердого состояния (в квантовую область) такие нормальные влияния примесей сменяются однонаправленными.

Если проследить такое влияние во всем интервале концентраций, то получаются эвтектические диаграммы плавления, рис. 3.3. При нормальном влиянии примесей зависимости близки к линейным, при однонаправленном влиянии примесей на температуру плавления получают глубокие острые эвтектические минимумы, рис. 3.3.

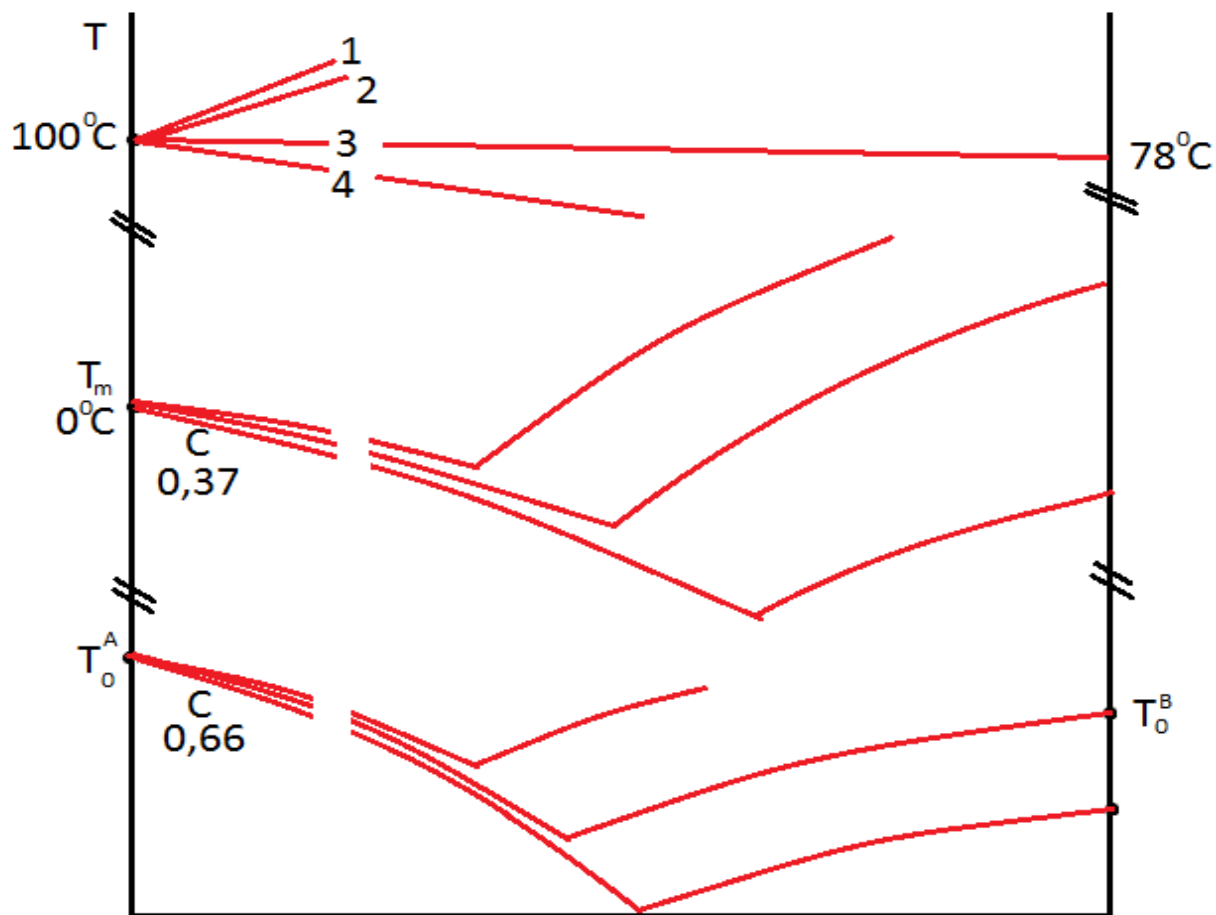


Рис. 3.3. Аналогия однонаправленного влияния примесей на температуру $T_{пл}$ замерзания воды и на температуру T_0 бозе-конденсации квантового идеального газа.

Вверху — нормальное (разнонаправленное) влияние примесей на температуру кипения воды: 1 — соль, 2 — сахар, 3 — спирт, 4 — эфир

Примеси могут влиять однонаправленно не только на температуру плавления, но и на другие структурные свойства кристаллического вещества, связанные с жесткостью структуры и с квантовыми взаимодействиями $F_{ст}$. Такое влияние прослеживается, например, в действии примесей на прочность металлов. Действительно, чистые металлы обычно сравнительно мягкие, и добавка любых примесей увеличивает прочность, а при больших концентрациях приводит к хрупкости, рис. 3.4.

Так, чистая медь мягкая, чистое олово еще более мягкое, но при добавке олова к меди получается прочная бронза⁶. Очень чистое железо, полученное специальными химическими методами, также мягкое, но при добавке к железу 1–2 %

⁶ Несколько тысячелетий продолжался бронзовый век истории человечества, когда прочная бронза была основным конструкционным материалом. Из нее изготовляли оружие, инвентарь, инструменты и др.

углерода получается прочная сталь, а при добавке 4 % углерода — хрупкий чугун, рис. 3.4.

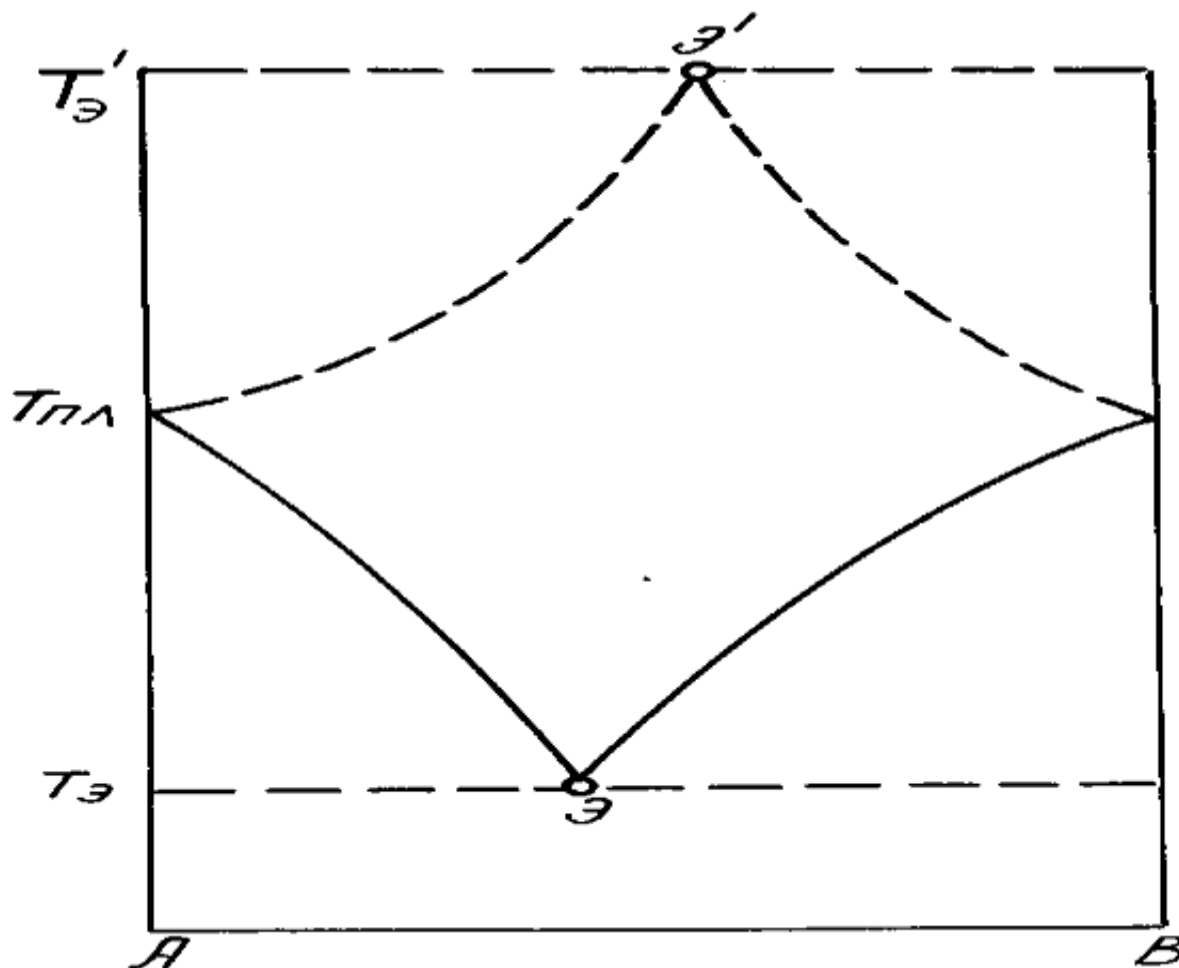


Рис. 3.4. Эвтектическая диаграмма плавления и перевернутая диаграмма, описывающая изменение прочности

В отличие от температуры плавления прочность является не термодинамическим, а кинетическим свойством. Она определяется в основном структурой вещества и ее жесткостью, энергиями активации E . Прочность трудно анализировать методами традиционной теории, трудно связать со свойствами атомов, поэтому она считается обычно «технологическим» свойством, на которое традиционная точная теория обращает мало внимания. Поэтому прочность, твердость «выпадают» из современной физики твердого тела.

В традиционной теории твердого тела атомы примеси рассматриваются как искажения или дефекты кристаллической решетки основного металла, которые мешают движению дислокаций и поэтому повышают прочность. Сейчас ясно, что такое истолкование не выдержит проверки компьютерным моделированием.

Диаграммы прочности двойных сплавов дают максимум около середины диаграммы, тогда как диаграммы плавления — эвтектический минимум. Общая особенность состоит в том, что все малые примеси меняют разные структурные свойства раствора (в данном случае прочность и $T_{пл}$) в одном направлении, действуют *однонаправленно*. В обоих случаях важно лишь то, что добавляются *чужие* атомы.

Однонаправленные влияния примесей не встречаются в жидкостях и газах, где атомарные квантовые эффекты незначительны. Здесь все влияния примесей *нормальные*, разнонаправленные. Например, температура кипения воды понижается или повышается при добавке примесей, в зависимости от того, насколько больше или меньше энергия связи добавляемых частиц с окружением. При добавлении легкокипящих спирта или эфира температура кипения воды понижается; $T_{кип}$ воды повышается при добавке соли или сахара так как их температуры кипения высоки. Действие примесей разнонаправленное, или нормальное, рис. 3.3. Примеси действуют однонаправленно только в кристаллическом состоянии, особенности которого в предлагаемой модели основаны на атомарных квантовых эффектах.

«Аддитивные» свойства Y двухкомпонентного жидкого раствора в зависимости от концентрации N изменяются почти линейно во всем интервале концентраций от 0 % до 100 %. Так, часто линейно изменяются с концентрацией давление P паров двухкомпонентного раствора и его мольный объем V ; такой раствор называют идеальным. У реальных растворов выявляются некоторые отклонения от идеальности, от линейной зависимости свойств, но общий вид зависимости остается качественно таким же. Вполне естественно, если свойство Y смеси или раствора близко к среднеарифметической величине свойств компонентов:

$$Y \cong Y_1N_1 + Y_2N_2.$$

Нормальные влияния примесей описываются в рамках традиционной теории растворов и получаются в традиционной классической компьютерной модели на основе обычных химических взаимодействий. *Однонаправленные* влияния в традиционной теории не объясняются и не получаются в традиционной компьютерной модели; их можно объяснить на основе атомарных квантовых эффектов, как и бозе-конденсацию. Здесь проявляется квантовое различие взаимодействия тождественных и нетождественных частиц, «своих и чужих» атомов.

В отличие от основного компонента, малая примесь не проходит бозе-конденсацию (БЭК) или позиционное упорядочение, в результате которого почти

все частицы оказываются в одинаковом окружении, в одинаковых ячейках и с одинаковой энергией взаимодействия. В этом смысле атомы примеси и в твердом растворе остаются *жидкостными*. Конденсат составит часть α_0 «вымороженных» атомов основного вещества, расположенных в узлах решетки. Эти атомы образуют жесткий каркас структуры.

Атомы примеси, не входящие в конденсат и остающиеся жидкостными, могут концентрироваться около дефектов структуры, вакансий, дислокаций, межзеренных границ, могут быть на разных энергетических уровнях. Они могут занимать также различные полости в междоузлиях решетки или свободные узлы решетки, то есть «дырки».

В каждой из этих позиций число N_i атомов примеси невелико, соответственно, невелико и их взаимное статистическое притяжение. Невелика вероятность попадания других атомов примеси в каждое из этих состояний, пропорциональная N_i . Вероятность выхода атомов из этих позиций значительна. Поэтому «жидкостные» атомы примеси имеют, очевидно, повышенную подвижность в решетке. Такая повышенная подвижность атомов примеси подтверждается тем фактом, что коэффициенты диффузии примесей обычно больше, чем коэффициент диффузии основного компонента [41], атомы которого образуют бозе-конденсат, жесткий каркас структуры. Видимо, зависимость общего коэффициента диффузии в растворе во всем диапазоне концентраций может описываться «перевернутой как бы эвтектической» кривой (рис. 3.4), а влияние малых примесей на него — однонаправленное, как и их влияние на прочность.

Когда анализируют опытные данные по атомарной структуре кристаллических фаз, или по структуре твердых стекол, то обычно отчетливо выявляется *ведущий и ведомые* компоненты (см., например, [81, 82, 84]). Ведущий компонент определяет основной мотив структуры раствора или соединения, причем этот мотив подобен структуре данного компонента в чистом состоянии. Частицы ведомого компонента занимают различные пустоты структуры [81]. Так, при кристаллизации силикатных расплавов структура кристаллической фазы определяется преимущественно кремнекислородными комплексами SiO_n и в основном повторяет структуру разных модификаций кремнезема SiO_2 .

Жесткий кремнекислородный каркас структуры образуют, очевидно, легкие ионы O^{2-} с высокой степенью квантовости, а также ионы Si^{+4} . Небольшие четырехзарядные ионы кремния имеют большую энергию взаимодействия с окружением, локализованы в малом свободном объеме, и, соответственно, имеют, очевидно, повышенные квантовые энергии локализации, интенсивные квантовые эффекты, высокую долю вымороженных атомов, несмотря на значительный атом-

ный вес (28). Более тяжелые компоненты (Pb, Ca, K, Rb и др.) с меньшей интенсивностью квантовых эффектов в таких системах занимают пустоты структуры, не влияют на ее основной мотив, и не входят в ее каркас, то есть в бозе-конденсат системы, остаются жидкостными и несколько ниже температуры кристаллизации. При этом энергия связи и концентрация таких атомов может быть даже больше, чем у «более квантовых» и, соответственно, структура-образующих ионов O^{-n} , Si^{+4} .

При охлаждении стекла до точки стеклования, видимо, к 100 % приближается доля $\alpha(0)$ вымороженных частиц лишь для структура-образующих ионов O^{-n} , Si^{+4} , входящих в бозе-конденсат и в каркас структуры. Например, тяжелые ионы свинца или рубидия в стеклах остаются в основном невымороженными и мало влияют на структуру. В больших молекулах органических веществ структуру определяют, видимо, легкие и «более квантовые» атомы H и C, образующие углеводородный каркас молекулы. Включение в молекулу органического вещества более тяжелых и малоквантовых атомов не изменяет основной мотив структуры. Значительные структурные силы (или эффекты) $F_{ст}$ типа (1.2) образуются, видимо, лишь между вымороженными атомами, входящими в бозе-конденсат и в каркас структуры.

При традиционном подходе такие явления объясняют, естественно, направленностью жестких ковалентных связей. Такое толкование не выдержит проверки компьютерным моделированием. Те изменения структуры, которые традиционно объясняются направленными связями, в предлагаемой модели нужно трактовать на основе структурных сил $F_{ст}$ между вымороженными атомами.

Растворимость примесей

На границе кристалла с расплавом как бы стоит система опознания «свой — чужой». Если приближается *свой* атом, то — пропустить в кристалл; если *чужой* — задержать, независимо от его свойств.

Ответ студента

Сопоставим изменение термодинамического потенциала и активности примеси в идеальном газе при его бозе-конденсации и активность малой примеси раствора при его кристаллизации.

При охлаждении идеального газа до точки начала бозе-конденсации (БЭК) квантовое статистическое притяжение атомов понижает давление идеального

бозе-газа уже почти вдвое по сравнению с классическим значением $P = RT/V$, до величины $P = 0,5134 \cdot RT/V$ [182]. Термодинамическая активность газа и химический потенциал μ понижаются при охлаждении и конденсации быстрее, чем по классическим формулам, вследствие действия атомарных квантовых эффектов.

Если в газе есть малая примесь с концентрацией, например, 1 %, то у примеси квантовые эффекты и статистическое притяжение будут незначительными вследствие малого числа частиц; примесь будет оставаться почти классическим идеальным газом. Температура начала конденсации пропорциональна $V^{2/3}$ (V — мольный объем, формула (3.1)) и обратно пропорциональна $C^{2/3}$, где C — мольная доля примеси. Чтобы началась бозе-конденсация примеси с концентрацией 1 %, при $C = 0,01$, требуется охладить систему до температуры в $100^{2/3} = 22$ раза ниже температуры бозе-конденсации T_0 основного компонента. Поэтому уменьшение парциального давления P_i примеси под действием квантовых эффектов будет незначительно по сравнению с квантовым понижением давления P основного компонента. Значительная часть атомов основного компонента войдут в конденсат, т.е. сконцентрируются на низшем энергетическом уровне под действием квантового статистического притяжения. Атомы примеси в конденсат не войдут, их термодинамическая активность и химический потенциал μ не уменьшатся в результате конденсации около T_0 . Термодинамическая активность примеси будет повышенной относительно активности основного компонента. Можно назвать это «квантовой дискриминацией малых примесей».

Качественно так же изменяется соотношение термодинамической активности основных компонентов и примесей при кристаллизации. Рассмотрим двухкомпонентную систему А-В двух подобных по свойствам веществ А и В; в жидком состоянии подобные вещества часто дают раствор, близкий к идеальному, и неограниченно растворяются в любых соотношениях.

Если образуются кристаллы вещества А с малой примесью компонента В, то примесь В остается в «жидкостном» состоянии, не входит в конденсат, и ее активность относительно высока. Потенциал примеси В в веществе А и ее термодинамическая активность оказываются намного выше той активности, которая была бы у этой примеси в данной структуре в том случае, если бы она прошла конденсацию, которую проходит при кристаллизации чистое вещество В. Активность примеси В в кристаллическом веществе А как бы увеличится относительно активности самого чистого вещества В в кристаллическом состоянии.

Уже при небольшой концентрации C_B примеси В в веществе А ее повышенный «жидкостный» химический потенциал сравнивается с пониженным «кристаллическим» потенциалом самого вещества В. Растворимость В в А будет не-

велика. Аналогично будет невелика и растворимость А в В. Получится система с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и небольшой растворимостью в твердом. Растворимость малых примесей в кристаллическом веществе будет намного меньше, чем в жидкости, то есть в классической системе, где нет «квантовой дискриминации чужих частиц».

Опыт подтверждает это положение. Растворимость малых примесей в кристаллическом веществе (в предлагаемой модели — в квантовом состоянии) обычно намного, например, в 10, или даже в 100, иногда в 1 000 раз меньше, чем в жидкости (в классическом состоянии). Говорят, что примеси идут в расплав, но не идут в кристаллическое вещество. Наиболее распространенный случай следующий: второй компонент, или примесь, неограниченно, на 100 %, растворима в жидкости и почти нерастворима в твердом состоянии. Это приводит к наиболее распространенной эвтектической диаграмме плавления двухкомпонентной системы. Двойные системы с эвтектиками встречаются намного чаще, чем системы без эвтектик.

При более тщательном исследовании растворимость примеси (второго компонента) в кристаллической фазе обычно оказывается не нулевой, но малой, причем атомы примеси концентрируются на границах зерен, около дислокаций и других дефектов структуры. Растворимость оказывается неравновесной; она, как прочность и другие структурные характеристики, сильно зависит от дефектности структуры, от предыстории образца. Часто не удается выявить на опыте хотя бы малую растворимость в равновесном кристаллическом состоянии, то есть в очень правильном монокристалле с минимальным числом дефектов структуры.

Атомы примеси могут иметь почти такую же энергию химической связи, как и атомы основного компонента, близкий размер, массу и другие характеристики, но их термодинамический потенциал будет повышен, если эти атомы *не тождественны* основной массе других атомов, если они *чужие*. Это напоминает дискриминацию представителей малых народов, которые рассеяны среди основного населения и чувствуют себя *чужими*. Такое соотношение растворимостей в жидком и кристаллическом состоянии используется в технологии. На этом основана очистка веществ, например, ценных полупроводниковых материалов, методом зонной плавки. На этом основан также древний способ получения соли из соленой воды, которая накапливается в некоторых колодцах; такую воду в России «вымораживали», выбрасывали образующийся лед, который почти не содержит соли, а остающийся раствор становился все более соленым. Железо или сталь в прошлом получали без расплавления; такой металл получался более

чистым по вредным примесям и, соответственно, более качественным по ряду показателей.

Если растворимость примесей в твердом состоянии незначительная, а в жидкости неограниченная, то известные термодинамические преобразования [30] выводят из такого соотношения растворимостей эвтектическую диаграмму плавления двойной системы. Для линии ликвидуса, то есть для зависимости температуры плавления $T_{пл}$ от концентрации примеси N , получается известное логарифмическое уравнение или «логарифмика Шредера», которая описывается приведенной выше формулой (3.4) [30]:

$$\ln(1/N) = Q \cdot ((1/T_{пл}) - (1/T)) / R.$$

Здесь Q — теплота плавления.

Если охлаждать водный раствор с большой концентрацией ряда примесей, то будет расти слой кристаллического льда, состоящего почти на 100 % из молекул H_2O . Через границу фаз будут проникать в кристалл лишь *свои* молекулы H_2O , и почти не будут проникать *чужие* частицы примесей, неидентичные молекулам H_2O , независимо от их энергетических характеристик. Если охлаждать расплав железо-углерод, то будут расти кристаллы железа с концентрацией углерода намного меньше, чем в жидкости. На границе кристалл-среда как бы существует «система опознания свой — чужой», которая беспрепятственно пропускает в кристалл «свои» атомы или молекулы, но задерживает почти все «чужие» частицы, независимо от их энергетических характеристик, только потому, что они *чужие*. Эта особенность (влияние тождественности частиц) характерна для квантовых явлений. На границе раздела двух жидких фаз таких эффектов нет, распределение частиц по фазам определяется энергией их химических связей, а в классической компьютерной модели — их потенциалами взаимодействия. В теориях жидких растворов, где квантовые эффекты незначительны, не возникает необходимости в понятиях «тождественности» частиц, в учете этого квантового фактора. Не возникает необходимости в понятии о «структурные взаимодействия $F_{ст}$ ».

Если бы растворимость была неограниченной в кристаллическом состоянии, и небольшой в жидком, то те же термодинамические рассуждения привели бы к «перевернутой эвтектической» диаграмме плавления. Возник бы высокий острый максимум на графике $T_{пл} — N$, рис. 3.4. Но такие диаграммы плавления не встречаются. Нет систем, в которых растворимость в кристаллическом состоянии превышала бы растворимость в жидкости.

Понятно, что такие явления не удастся получить в классической традиционной компьютерной модели системы, или в традиционной классической теории, так же, как не удастся получить и реальное почти точечное затвердевание. Там оперируют лишь обычными химическими связями атомов или молекул при классическом их движении. Но химические связи, очевидно, качественно одинаковы в жидкости и в кристалле. Нет оснований считать, что, например, химическое взаимодействие молекул H_2O с частицами примесей в кристаллах льда качественно иное по сравнению с аналогичным взаимодействием в жидкой воде, или что кулоновское взаимодействие ионов изменяется при кристаллизации или при полиморфном превращении.

Сейчас нередко при компьютерном моделировании различных полиморфных модификаций твердого вещества и жидкости для каждой фазы разрабатываются свои парные потенциалы межчастичного взаимодействия. Очевидно, здесь есть элемент подгонки теории под известный результат.

Часто разноименные связи А-В частиц, принадлежащих разным компонентам А и В, более прочны, чем средняя величина одноименных взаимодействий А-А и В-В; растворы или соединения часто образуются с выделением тепла. В этом случае как традиционная теория, так и традиционная компьютерная модель, при «честном» анализе приведут к выводу, что как в кристалле, так и в жидкости растворимость будет неограниченной. Если же разноименные связи А-В значительно слабее одноименных, то на диаграмме состояния у жидкости получится «купол расслоения», в кристалле растворимость будет ограниченной. Но в традиционной теории и в соответствующей компьютерной модели явно не получится тот основной обсуждаемый факт, что растворимость любой примеси в кристаллическом веществе обычно незначительна, но сравнительно велика (часто неограниченная) в жидкости. Поэтому, например, температура плавления воды понижается при добавке любых примесей, и все диаграммы плавления водных растворов эвтектические. Нам не удалось найти исключений из этого правила.

Раствор изотопов гелия He-4 и He-3 при нормальном давлении остается жидким вплоть до абсолютного нуля. Однако и этот раствор распадается на две жидкие фазы при охлаждении ниже $0,8 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Хотя кристаллизации нет, но и здесь переход в область интенсивных квантовых эффектов приводит к расслоению раствора, рис 3.5.

Около абсолютного нуля $T \sim 0$ растворимость He-3 в He-4 составляет лишь несколько процентов, а растворимость He-4 в He-3 практически нулевая; раствор распадается на две почти чистые «сверхтекучие» фазы⁷.

Изотопы гелия He-4 в He-3 имеют одинаковые электронные оболочки, и, следовательно, их химические взаимодействия одинаковы. Поэтому вполне естественно, что в области «нормальных» жидкостей, где квантовые эффекты незначительны, растворимость неограниченная.

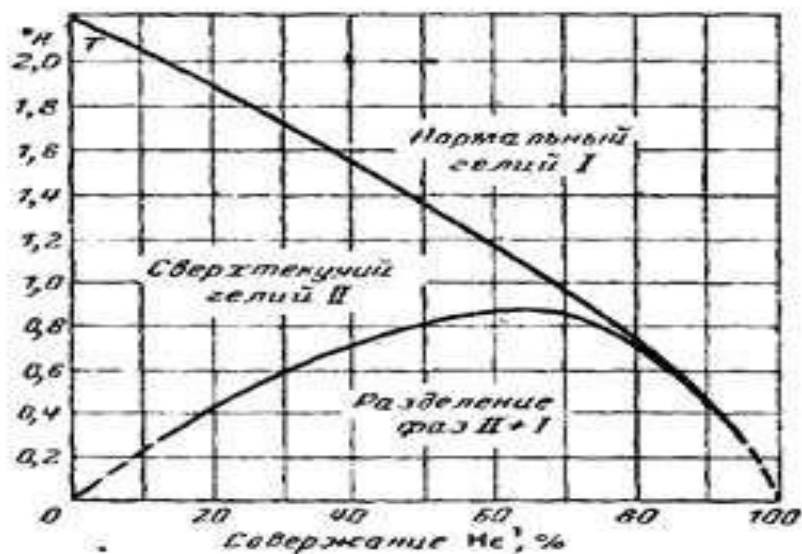


Рис. 4-62. Фазовая диаграмма жидких растворов He³—He⁴ [А-94, В1-9].

Рис. 3.5. Расслоение в растворе изотопов гелия He-4 и He-3 при бозе-конденсации и переходе в состояние сверхтекучести

Если при $T \sim 0$ в сверхтекучую жидкость одного изотопа почти не проникают атомы другого, то это происходит, очевидно, вследствие квантового влияния *тождественности* частиц, различного потенциала *своих и чужих* частиц.

3.3. Реальные диаграммы плавления двойных систем. Температурные и концентрационные фазовые переходы

Можно сформулировать правило: «растворимость примесей в кристаллическом состоянии обычно невелика, поэтому двойные диаграммы плавления в основном эвтектические». Насколько нам известно, это правило подтверждается

⁷ Относительно сверхтекучести He-3 еще нет единого мнения. Здесь мы стремились не столько к строгости, сколько к доходчивости изложения.

на опыте всегда в случае веществ, состоящих из легких элементов [139–141], когда средний атомный вес $A_{\text{ср}}$ мал, и велики атомарные квантовые эффекты, пропорциональные $1/A$. В этом случае растворимость в кристаллическом состоянии всегда незначительна и диаграммы плавления всегда эвтектические.

Нам не удалось также найти водные растворы с неограниченной растворимостью в кристаллическом состоянии. Добавка 1 % мол. любой примеси всегда дает понижение температуры замерзания воды на величину криоскопической постоянной $K = 1,02$ °С, а диаграмма плавления эвтектическая.

Небольшое число исключений из этих правил встречается лишь у тяжелых элементов с высокой температурой плавления. В этом случае квантовые эффекты около точки плавления менее значительны, квантовый параметр $(h\nu/kT)$ мал, доля вымороженных атомов в кристаллической фазе минимальна, понижена, например, до 10 %. Здесь встречаются системы с неограниченной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии и, соответственно, не эвтектические, а «сигарообразные» диаграммы плавления. Такова, например, диаграмма плавления системы золото — серебро. Сигарообразные диаграммы соответствуют традиционной теории, поэтому обычно их много обсуждают, хотя количество таких диаграмм невелико. Если очень велика разность температур плавления компонентов, то точка эвтектики оказывается почти на оси диаграммы и часто становится незаметной.

Нам не удалось найти непереходный элемент легче германия (атомный вес — 72,6), который давал бы неограниченную растворимость в твердом состоянии хотя бы с одним каким-то еще более легким элементом. Германий дает такую диаграмму с кремнием. У элементов с меньшим атомным весом отмеченные исключения не встречаются, растворимость любых примесей в кристалле всегда незначительна, а диаграмма состояния содержит эвтектики.

Атомы золота и серебра как бы «взаимно признаются *своими*» и неограниченно пропускаются в чужие кристаллы. Это напоминает договор о безвизовом режиме между двумя странами. У тяжелых элементов имеются также системы с переходными диаграммами плавления, в которых частицы компонентов как бы «признаются своими лишь частично» и перечисленные различия *своих и чужих* частиц наблюдаются с пониженной интенсивностью. «Совсем чужие» компоненты дают эвтектику с температурой плавления $T_{\text{э}}$, пониженной в 1,7 раза по сравнению с температурой плавления $T_{\text{пл}}$ чистых веществ при $Q = RT$; «отчасти свои» компоненты дают понижение температуры плавления при образовании эвтектики меньше, чем следует по расчету из формулы (3.4). Имеются также диаграммы, переходные между сигарообразными и эвтектическими, например, в систе-

ме золото — медь, рис. 3.6. Здесь проявляется обсуждаемая тенденция к распаду твердого раствора на отдельные фазы, но реально распад происходит уже ниже точки кристаллизации. Диаграмма плавления остается как бы сигарообразной, но на ней уже образуется как бы эвтектический минимум температур плавления глубиной порядка 150°C . Это указывает на пониженную стабильность твердых растворов по сравнению с жидкими.

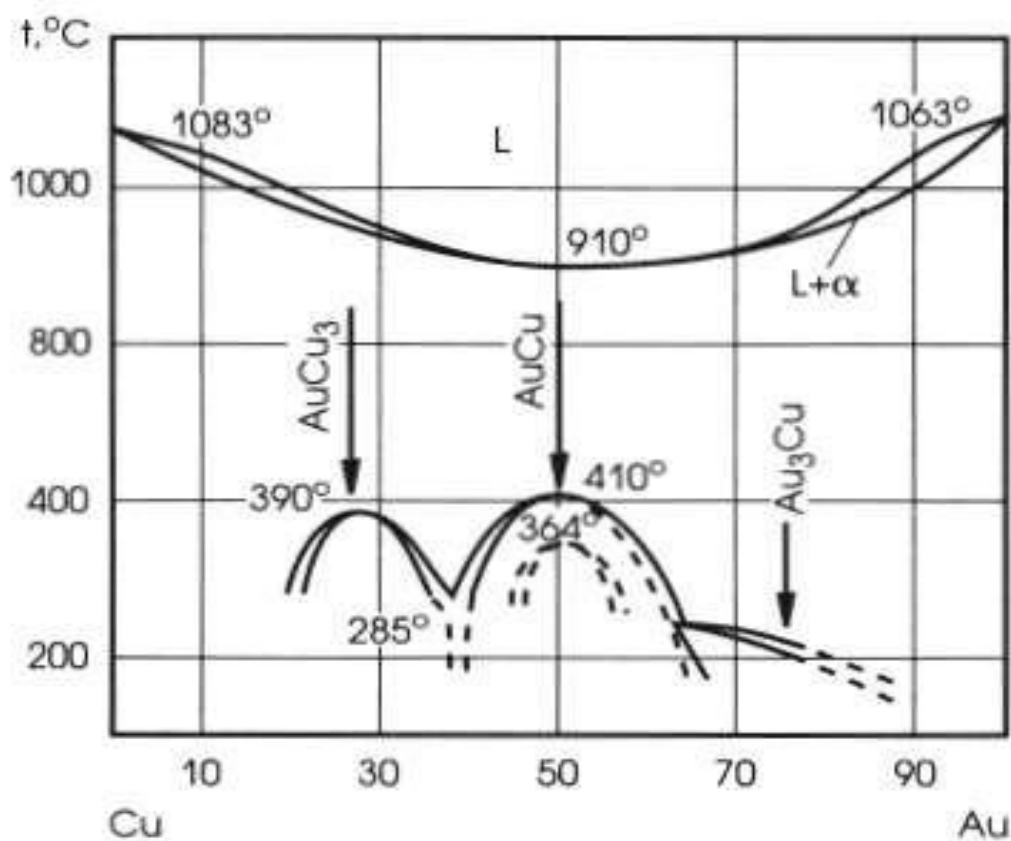


Рис. 3.6. Диаграмма плавления медь — золото, переходная между сигарообразной и эвтектической

Реальные диаграммы плавления часто усложняются образованием соединений; в этом случае эвтектики появляются между соединениями, рис. 3.7.

Согласно правилу Юм-Розери [144], неограниченная растворимость в твердом состоянии наблюдается тогда, когда тип связи и кристаллические решетки двух компонентов одинаковы, а радиус атомов различается не более чем на 15 %. Можно сказать, что для неограниченной растворимости требуется геометрически близкий вид структурных взаимодействий F_{CT} атомов компонентов А и В. Но требуется также малая величина атомарных квантовых эффектов, большой атомный вес и высокая температура плавления, что не упоминает правило Юм-Розери.

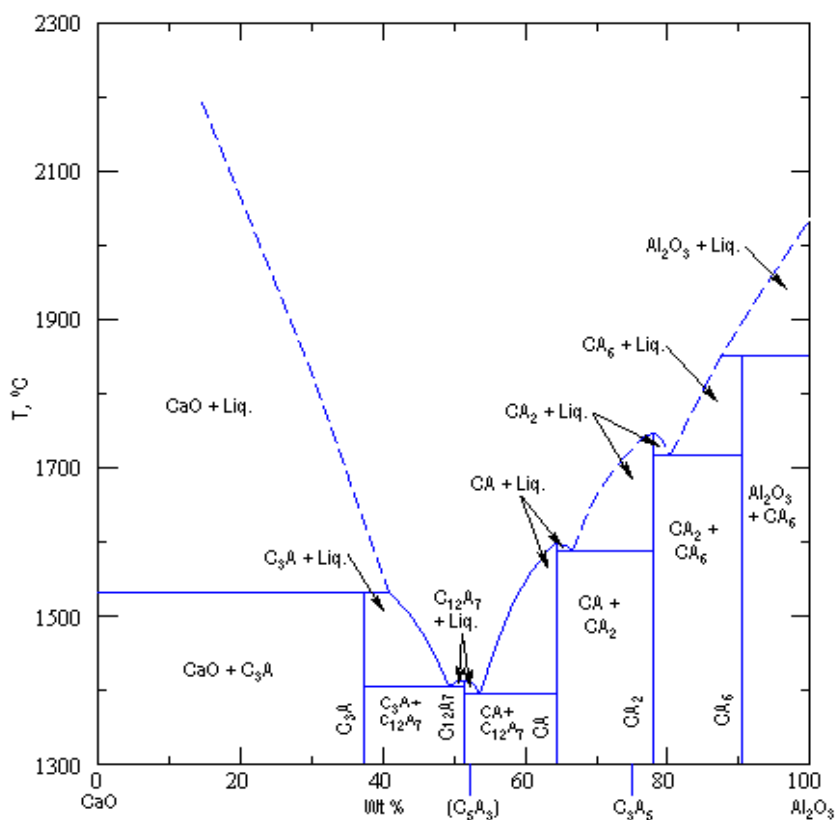


Рис. 3.7. Диаграмма плавления системы CaO-Al₂O₃.

Видно, что соединения более легкоплавки по сравнению с чистыми веществами. Огибающая по точкам плавления соединений дает «как бы эвтектическую» зависимость

Возможно также, что в некоторых системах обсуждаемая тенденция к расслоению в кристаллическом состоянии перекрывается противоположными эффектами обычных химических связей. [145, 146].

В целом число диаграмм с эвтектиками многократно превышает число диаграмм без эвтектик. Эвтектические диаграммы можно считать правилом, а не эвтектические — исключениями, вызванными малой интенсивностью атомарных квантовых эффектов, или же какими-то редкими особыми характеристиками обычных химических взаимодействий. Обсуждаемые структурные эффекты имеют небольшую энергию порядка RT, составляют лишь несколько процентов в общей энергии решетки, и могут перекрываться большой разницей в энергии химической связи компонентов.

Традиционные классические теории и компьютерные модели явно не дадут существующую разницу растворимости в кристалле и в жидкости, не дадут и эвтектические диаграммы плавления. Очевидно, это — структурные явления,

связанные с атомарными квантовыми эффектами, и не с обычными связями, а со структурными взаимодействиями $F_{ст}$ -типа (1.2).

Таким образом, квантовое влияние идентичности атомов или молекул, различное поведение *своих и чужих* атомов, незаметно в жидкости и отчетливо наблюдается в кристаллическом состоянии, где велика интенсивность атомарных квантовых эффектов.

Так, добавка *любых чужих* атомов, неидентичных атомам основного вещества, приводит к понижению температуры плавления $T_{пл}$ пропорционально криоскопической постоянной K . Добавка своих частиц, например, изотопов того же элемента, почти не меняет температуру плавления.

При смешивании двух чужих компонентов с примерно одинаковыми химическими связями частиц получается легкоплавкая эвтектика с температурой плавления, например, в 1,7 раза ниже по сравнению с обоими чистыми веществами. При смешивании подобных *своих* компонентов температура плавления почти не изменяется.

Растворимость *чужих* частиц в кристаллической фазе обычно незначительна, растворимость *своих* — неограниченная. Любые *чужие* атомы почти «не пропускаются» в кристалл, независимо от их характеристик.

Для жидкого состояния, особенно при малой вязкости, часто достаточна традиционная классическая модель, и свойства практически полностью определяются обычными химическими связями атомов или молекул. Для кристаллического состояния необходим учет не только квантовых структурных сил $F_{ст}$, но еще и квантового влияния идентичности частиц, различного взаимодействия одинаковых и неодинаковых частиц, то есть своих и чужих частиц.

3.4. Соединения-решетки в двойных системах.

Полиморфные превращения. Размытость «температурных и концентрационных фазовых переходов»

Соединения-структуры в двойных системах

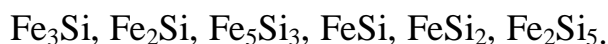
Концентрация компонентов понижена по сравнению с чистыми веществами не только в эвтектических расплавах, но и в соединениях и в их расплавах. Например, в соединении $FeSi$ лишь 50 % атомов принадлежит каждому компоненту, а не 100 %, как в чистых веществах. Их статистическое притяжение понижено вследствие малой концентрации, и, следовательно, понижена термодинамическая стабильность в кристаллическом состоянии. Бозе-

конденсация в двойной смеси близких идеальных газов по этой причине идет при температуре $T = 0,62T_0$, составляющей 0,62 от температуры T_0 конденсации каждого газа в чистом состоянии, а кристаллизация эвтектического расплава идет при температуре $T_э = 0,59T_0$, равной 0,59 от температуры T_0 кристаллизации чистых веществ (рис. 3.2). В соединении доля атомов, прошедших «конденсацию» в одинаковое кристаллическое окружение, (в кристаллические ячейки структуры), будет ниже, чем в чистых веществах при той же температуре. Можно ожидать, что и термодинамическая стабильность таких кристаллических структур, и их температура плавления-кристаллизации будут относительно низкими. Это предположение подтверждается опытными данными. Термодинамическая стабильность структуры действительно понижена не только у эвтектик, но и у соединений в твердом состоянии. «Среднестатистическая» приведенная температура плавления $RT_{пл}/U_{вз}$ соединений также ниже, чем у чистых веществ, хотя энергия взаимодействия у соединений часто больше. Соединения часто образуются с выделением тепла.

Примером может служить приведенная выше диаграмма плавления системы $CaO-Al_2O_3$, рис. 3.7. Все пять соединений этой системы оказываются более легкоплавкими по сравнению с чистыми веществами CaO и Al_2O_3 , хотя прочность связи в них больше, они образуются с выделением тепла. Огибающая по температурам плавления соединений подобна линии ликвидуса в эвтектической диаграмме. Температура плавления соединений понижена по сравнению с чистыми веществами качественно так же, как температура плавления растворов (или смесей) в эвтектических системах.

Рекордно высокие температуры плавления принадлежат чистым кристаллическим веществам, таким как углерод ($T_{пл} = 4\ 000\ ^\circ C$), вольфрам (3 300), хотя рекордно высокие значения прочности связи наблюдаются именно у соединений. Карбид вольфрама WC образуется с выделением тепла и имеет повышенную энергию связи, однако его температура плавления ($2\ 700\ ^\circ C$) ниже, чем у каждого из образующих его чистых веществ. В двойных системах в твердом состоянии образуются соединения, каждое из которых представляют собою определенный тип кристаллической решетки. В отличие от молекулярных соединений, это соединения-решетки, или соединения-структуры, в которых нет обособленных молекул, слабо взаимодействующих с окружением.

Известно много таких соединений, причем их число быстро увеличивается по мере исследований. Так, выше отмечено образование соединения $FeSi$; сейчас в этой системе $Fe-Si$ известно уже 6 соединений:



Шесть соединений известно в системе Fe – Al, пять — в системе Cu – Ti, и др. Выявляются экзотические соединения, например, вида $\text{Al}_{13}\text{B}_{21}$. При переходе от двухкомпонентных систем к тройным и к многокомпонентным число соединений еще многократно увеличивается.

При стехиометрическом составе соединения атомы компонентов А и В занимают соответствующие «свои» узлы решетки. Если же добавляются атомы одного из компонентов сверх стехиометрического состава, то они внедряются в полости структуры, концентрируются у дефектов решетки. Такие «лишние» атомы не входят в конденсат, в каркас структуры, их термодинамическая активность повышена, и, соответственно, растворимость обычно невелика, как и растворимость примесей в чистых кристаллических веществах. Растворимость «лишних» атомов сверх стехиометрического состава в соединениях часто не поддается измерению и считается практически нулевой. Например, в соединении FeSi содержится почти точно по 50 % каждого компонента Fe и Si. Если добавить к соединению FeSi, например, 10^{-3} % кремния, то появятся уже кристаллики FeSi_2 , получится уже система двух соединений — FeSi и FeSi_2 . Если же убавить 10^{-3} % кремния, то получится система FeSi — Fe_5Si_3 . При таком переходе от одной системы двух соединений к другой на малом интервале концентрации $\Delta N \sim 10^{-3}$ % резко изменяются парциальные термодинамические потенциалы компонентов Fe и Si. Можно назвать такой переход концентрационным фазовым переходом.

Весь интервал концентрации кремния ΔN при переходе от одной системы двух соединений к другой составляет в таком переходе величину порядка 10^{-3} %. Этот интервал концентрации $\Delta N \sim 10^{-3}$ % называют областью нестехиометричности соединения. Можно назвать эту область ΔN также интервалом размытия концентрационного превращения (фазового перехода) по аналогии с температурным интервалом размытия ΔT кристаллизации или полиморфного превращения. Когда фигуративная точка на диаграмме состояния двойной системы проходит состав, отвечающий соединению, то часто наблюдается практически скачкообразное изменение свойств. Можно считать, что происходит практически точечный «концентрационный фазовый переход».

Область нестехиометричности соединений ΔN или интервал размытия концентрационных переходов

Вследствие статистического притяжения атомам выгоднее быть в одинаковых ячейках структуры и в окружении «своих» атомов. Поэтому твердый раствор распадается на кристаллы двух чистых веществ, а соединения устойчивы лишь в малых интервалах концентраций ΔN .

Из дискуссии

В рамках традиционной теории и в традиционной компьютерной модели, очевидно, не удастся получить реальную очень узкую область нестехиометричности соединений (например, $\Delta N \sim 10^{-3} \%$) и почти точечный концентрационный фазовый переход. Аналогично при компьютерном моделировании не удастся получить точечную кристаллизацию (раздел 2.5). Обычно соединения образуются в том случае, когда взаимодействия разноименных атомов А-В имеют большую энергию связи по сравнению с одноименными А-А и В-В. В традиционной теории в этом случае обычно получается практически раствор с неограниченной растворимостью и с отрицательными отклонениями от идеальности. Лишь при дополнительных квазихимических усложнениях теории удастся получить области расслоения по краям диаграммы и широкую область растворов посередине [141]. Такая область охватывает интервал концентраций, например, $\Delta N \sim 10 \%$, рис. 3.8. (подробнее см. [8]), что на 4 порядка величины больше реальных интервалов нестехиометричности соединений ($\Delta N \sim 10^{-3} \%$).

Не видно возможностей получить в традиционной теории реальную узкую область нестехиометричности. Не удастся получить в системе также много соединений (до (5–10)), как это часто бывает в действительности. Практически в рамках традиционной теории можно получить лишь расслаивающиеся растворы, но не соединения, если не вводить в модель какие-то «сильные» или подгоночные допущения.

Иногда говорят, что растворимость «лишних» атомов в соединении мала потому, что в жесткую кристаллическую решетку соединения, например, FeSi, трудно внедрить лишние атомы Fe или Si, и поэтому «интервал нестехиометричности» ΔN соединения мал. Аналогично в жесткую решетку кристалла трудно внедрить «жидкостные» ячейки структуры, поэтому плавление получается почти

точечным. Но в традиционной модели нет жестких решеток, там упорядоченные структуры «текучие», и атомы в них перегруппировываются почти беспрепятственно, безактивационно ($E \sim 0$). Поэтому в модели переходы размытые.

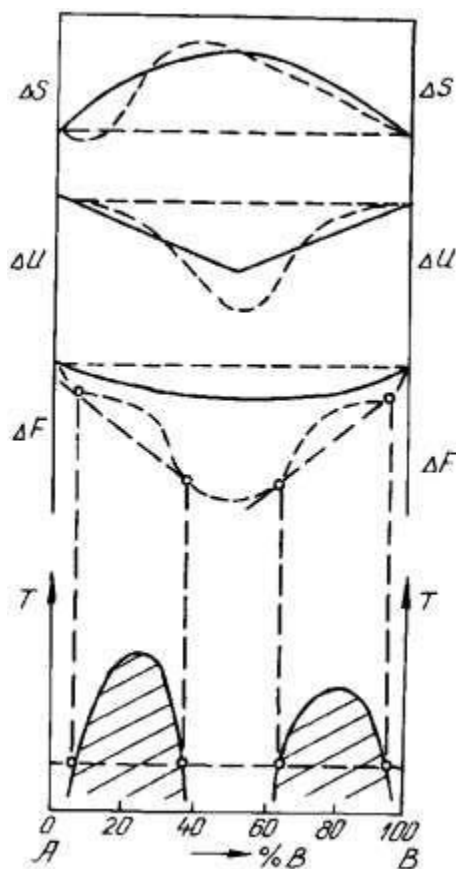


Рис. 3.8. Изотермы изменения энтропии ΔS , энергии ΔU и потенциала ΔF в различных вариантах теории растворов и в квазихимического приближения. Лишь при дополнительных усложнениях удаётся получить две области расслоения (заштрихованы). Реальные диаграммы с рядом соединений не получаются

В максимумах общая энергия и термодинамический потенциал понижены, а энергия взаимодействия повышена на величину порядка RT или теплоты плавления. Квантовое статистическое притяжение при образовании соединения из раствора понижает химический потенциал на величину порядка RT , как и при конденсации идеального газа Бозе — Эйнштейна, или при кристаллизации чистого вещества (раздел 3.1). Это притяжение способствует концентрации или «конденсации» атомов на одном энергетическом уровне в координатном пространстве, то есть в одинаковых кристаллических ячейках, в одинаковом окружении.

Практически в традиционной теории из обычных химических связей обычно получается лишь пологий максимум энергии взаимодействия, минимум полной энергии U , и потенциала F , рис. 3.8. В действительности к этим кривым, к этим зависимостям, отражающей обычные химические связи, добавляются в точках соединений острые узкие максимумы (кривая 2 рис. 3.9), которые обусловлены, очевидно, структурными взаимодействиями $F_{ст}$.

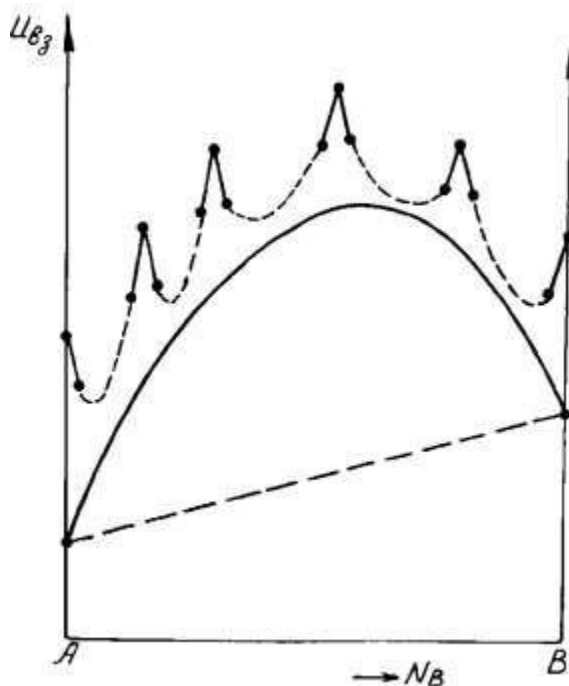


Рис. 3.9. Изотерма энергии взаимодействия $U_{вз}$ двойной системы. Энергия распадается на обычное медленно изменяющееся квазихимическое слагаемое U_x и структурное $U_{ст}$ с резкими максимумами. Точками отмечены границы растворимости (нестехиометричности)

Здесь, как и выше, в классической модели получаются лишь индивидуальные перестройки атомов от одного окружения к другому, от одной ячейки структуры к другой, которые идут с большим разбросом по концентрации и дают в итоге весьма размытый переход. При переходе в квантовую область добавляется квантовое стремление атомов попасть в одинаковые ячейки структуры, «конденсироваться» в одинаковое состояние, добавляется их статистическое притяжение. В результате переход атомов от одного окружения к другому становится коллективным, не размытым, а почти точечным, скачкообразным.

Как и выше (раздел 2.6), классический индивидуализм атомов, характерный для жидкости, сменяется их квантовым коллективизмом в твердом состоя-

нии, и, соответственно, вместо размытого перехода получается скачкообразный, точечный. В решетке соединения A_mB_n все атомы А находятся в одинаковом окружении, в одинаковых ячейках структуры, с одинаковым координационным числом Z ; в одинаковых ячейках и все атомы В. Квантовое статистическое притяжение стремится «конденсировать» их в такие одинаковые состояния. Квантовые эффекты придают дополнительную стабильность каждой структуре дальнего порядка, каждой решетке соединения, так как решетка FeSi, например, позволяет всем атомам железа и всем атома кремния быть в одинаковом геометрическом окружении, в одинаковых ячейках структуры, образовать «конденсат» в пространстве конфигураций. Поэтому в твердом состоянии (т.е. в квантовой области) существует множество решеток, соединений, полиморфных модификаций, и множество фазовых переходов между ними, температурных и концентрационных. В жидком растворе таких соединений нет или же наблюдаются лишь их слабые следы.

На изотермах свойств жидкого раствора часто прослеживаются в ослабленном виде те особенности, которые четко видны в твердом состоянии в точках соединений. Изотермы энергии, вязкости, и других свойств и в области жидких растворов не сводятся к монотонным кривым, соответствующим традиционной теории; они содержат много таких особенностей, которые «наследуются» от расплавляемых твердых фаз. Это называют *взаимосвязью свойств жидких и твердых фаз* [143]. Обычное объяснение такой связи свойств в твердом и жидком состоянии состоит в том, что в жидкости сохраняются, например, «молекулы» типа FeSi, с повышенной энергией внутренней связи Fe-Si. Теперь понятно, что такие представления не выдержат проверки компьютерным моделированием. Традиционная теория даёт лишь плавные изотермы, рис. 3.9.

По мере исследований выявляется много новых стабильных и метастабильных соединений. Это означает, что на политермах (см. рис. 3.9) стабильных соединений и соответствующих максимумов $U_{вз}$, по-видимому, значительно больше, чем мы знаем в настоящее время. Далее, между высокими максимумами стабильных соединений имеется ещё много более низких максимумов, соответствующих метастабильным соединениям.

Устойчивость соединений к изменению концентрации N и интервал размытости переходов ΔN определяется второй производной $d^2\Delta G/dN^2$. Если от реакции отдельными атомами переходить к реакции зёрнами, блоками, то величина этой производной (как и другие изменения свойств) возрастает пропорционально числу частиц в каждом блоке, зёрне. Реальная устойчивость соединения к изменению концентрации в нашем примере ($\Delta N \sim 10^{-3} \%$) получится при реакции

блоками по 10^4 частиц, как и выше, при обсуждении размытости кристаллизации (раздел 2.6)

Если, например, образование соединения FeSi идет блоками по 10^4 частиц, по реакции



то первая и вторая производные от потенциала G по концентрации N будут в 10^4 раз больше, линии соответствующих зависимостей приобретут в 10^4 раз большую кривизну, а интервал ΔN соединения достигнет реального значения. Выше (раздел 2.6) аналогично потребовалось принять, что кристаллизация идет зернами, блоками, чтобы получить реальный почти точечный характер кристаллизации-плавления, малый интервал размытия ΔT плавления по температуре.

Два контактирующих зерна Fe и Si в поликристаллах железа и кремния могут превратиться в блок соединения FeSi за один элементарный акт процесса. Конечно, такой элементарный акт может иметь намного большее время протекания, чем элементарный акт химической реакции между двумя молекулами. Превращение двух блоков по 10^4 частиц каждый является одним элементарным актом в том смысле, что если преодолен общий энергетический барьер, и прошла структурная подстройка фаз, или между блоками Fe и Si образовалась достаточная зародышевая прослойка FeSi, то превращение двух блоков уже практически обязательно дойдёт до конца.

Поэтому соединения A_mB_n и обсуждаемые почти точечные концентрационные переходы не встречаются в системах с малой интенсивностью структурных взаимодействий, с незначительной жесткостью структуры и малыми энергиями активации E процессов, в системах с малой вязкостью. В частности, их нет в состоянии простой жидкости или плотного газа.

Полиморфные превращения

Атомам почему-то не сидится на месте. При охлаждении они часто меняют решетку, у железа — 4 раза, у полония — 6 раз, у кремнезема и льда — больше 10 раз.

Из дискуссии

Как отмечено выше, при изменении концентрации в двойной системе часто происходит ряд (например, 5) переходов от одной кристаллической структуры к другой [103]. Подобным образом при изменении температуры (или температуры и давления) чистое вещество нередко также проходит 5–10 перестроек кристаллической решетки, проходит ряд полиморфных модификаций.

Так, жидкое железо при охлаждении кристаллизуется при $1\,539\text{ }^{\circ}\text{C}$; при дальнейшем охлаждении проходят еще 3 полиморфные превращения, реализуются модификации α , β , γ , δ . Эти превращения железа (включая магнитное превращение) важны для формирования свойств стали, поэтому они тщательно изучены. Интересны «мартенситные» превращения, в которых кристаллы ОЦК-фазы в сплавах железа растут со скоростью больше скорости звука [50].

У полония известны 6 полиморфных модификаций, у льда и кремнезема их больше 10. Известны эмпирические правила, описывающие распространенную последовательность структур. Часто при кристаллизации жидкости получается решетка ОЦК с координационным числом $Z = 8$, которая при последующем охлаждении перестраивается, как и у железа, в плотнейшую шаровую упаковку ГЦК с числом $Z = 12$, как и у железа. Затем следуют перестройки структуры с уменьшением координационного числа Z до 8, 6, иногда до 4-х, 3-х. В решетке, которую называют структурой алмаза, каждый атом имеет 4-х ближайших соседей, в решетке графита — лишь 3-х.

Число известных кристаллических решеток и их перестроек быстро возрастает по мере исследований. Новые модификации дают исследования при больших давлениях. Много новых структур стало известно при освоении глубокого переохлаждения жидкостей, при получении металлических стекол. В частности, обнаружены экзотические квазикристаллы [142] с дальним порядком, но без трансляционной симметрии, структуры, с «запрещенными» в кристаллографии осями симметрии 5-го порядка. Сейчас много новых решеток выявляется при получении наноструктур, например, нанотрубки, наносферы, наноплоскости.

Опыт моделирования убеждает в том, что в традиционной классической модели (или в последовательной традиционной теории) невозможно обосновать такую многочисленность и разнообразие изменений решетки, включая образование экзотических непонятных структур. Далее, как и в случае кристаллизации, получится лишь очень размытая перестройка структуры, в которой атомы изменяют свое окружение, свои ячейки структуры поодиночке, индивидуально, в широком температурном интервале.

В традиционной компьютерной модели со сферическими потенциалами при охлаждении практически получается лишь приближение структуры к плотнейшей шаровой упаковке атомов с координационным числом $Z = 12$. Для объяснения кристаллизации мы и ссылаемся обычно на этот факт. Но в действительности редко кристаллизация дает плотнейшую упаковку атомов при $Z = 12$. В целом реализуется огромное разнообразие кристаллических структур, включая очень необычные и непонятные, прихотливые, ажурные решетки и др. Не для объяснения, но для одного лишь описания этих структур потребовалось создать обширный курс минералогии и петрографии.

В политипических кристаллах иногда, например, каждый сотый (или пятисотый) монослой атомов упаковывается не так, как предыдущие 99 (499) слоев [128]. В квазикристаллах выявляется «запрещенная» в кристаллографии ось симметрии 5-го порядка. Потребовалась длительная драматическая дискуссия против самого Л. Полинга, прежде чем были признаны очевидные опытные данные о существовании квазикристаллов и присуждена соответствующая Нобелевская премия.

Если воспользоваться еще распространенной ссылкой на направленность связи, образованной p -электронами, то для таких веществ можно попытаться обосновать одно полиморфное превращение, в котором низкотемпературная модификация соответствует направленному взаимодействию, когда углы между связями близки к прямым, а высокотемпературная модификация отвечает более плотной упаковке. Не видно возможностей хотя бы как-то обосновать десяток перестроек решетки с образованием экзотических структур.

В традиционной теории при парных потенциалах общая энергия решетки пропорциональна координационному числу Z . Уже при переходе ОЦК-ГЦК энергия связи возрастает по расчету в $12/8 = 1,5$, в полтора раза. В последовательности превращений от $Z = 12$ до $Z = 3$ энергия решетки по расчету изменится в 4 раза. Между тем, реальное изменение энергии связи в полиморфных превращениях имеет величину порядка десятых или сотых долей процента.

В целом остается непонятным — почему атомам *не сидится на месте*, почему они так часто перестраивают решетку, да еще образуют очень необычные экзотические структуры. Непонятны причины огромного разнообразия решеток. Эти вопросы еще предстоит выяснить. Ясно лишь, что эти явления не удастся последовательно объяснить в рамках традиционной модели на основе обычных взаимодействий, как не удастся получить в этой модели и реальное затвердевание, и реальную точечную кристаллизацию.

Найдены некоторые эмпирические закономерности в тех последовательностях решеток, которые проходят вещества при охлаждении. Так, часто при кристаллизации образуется структура ОЦК, которая затем переходит в плотнейшую ГЦК-решетку, и далее реализуются структуры с уменьшающимся координационным числом Z . Железо является единственным элементом, у которого после ГЦК-структуры еще раз реализуется решетка ОЦК. Интересно было бы получить подобную последовательность структур при охлаждении космического пылевого кристалла [196, 197], который образуется без участия химических взаимодействий, очевидно, под действием одних лишь квантовых эффектов.

Иногда создается впечатление, что для одного фазового перехода, именно для перехода в состояние ферромагнетизма в точке Кюри, есть совершенная традиционная теория Кюри — Вейсса, и что зависимость спонтанной намагниченности от температуры вполне определяется магнитным взаимодействием атомарных спинов с их общим средним («самосогласованным») магнитным полем. Теоретическая и реальная кривые намагниченности близки по форме. Однако, чтобы получить реальное значение температуры Кюри, например, для железа (770°C), пришлось бы приписать энергии магнитного взаимодействия спина с полем величину, в 2 600 раз больше действительного значения и к тому же приписать ей противоположный знак. По выражению Р. Фейнмана, мы «...не можем понять явление до конца» [12, т. 7, с. 158, 163].

При переходе железа в ферромагнитное состояние почти все атомы приобретают одинаковое направление магнитного момента. Можно пытаться описать такой переход как «бозе-конденсацию» атомов в одно магнитное состояние, как еще одно проявление «квантового коллективизма» атомов. Интересны попытки получить ферромагнитные жидкости, например, на основе эвтектических расплавов железа или никеля с примесями. Такие эвтектики могут иметь температуру плавления ниже точки Кюри.

В целом теория плавления и фазовых переходов лишь на первый взгляд представляется в принципе простой; при более внимательном рассмотрении выясняется, что это «одна из сложнейших, далеких от разрешения проблем физи-

ки» [55]. Вполне естественно, что часто у исследователей возникает желание покинуть эту трудную область и перейти в какую-либо «точку роста» науки, где быстро появляются новые результаты.

О структуре молекул

Когда Бог решил сотворить Жизнь, он понял, что на камнях или на воде ее не сотворишь. Жизнь лучше основать на углеводородных коллоидах, на полужидких-полутвердых массах со множеством молекулярных структур и превращений между ними.

Из дискуссии

Сейчас атомарная структура молекул, как и структура кристаллических решеток, обсуждаются на основе обычных химических связей — ковалентных, полярных, ионных и др. Это приводит к качественно таким же противоречиям, как при истолковании структуры решеток. Не удастся убедительно объяснить огромное разнообразие внутримолекулярных структур и переходов между ними. Уже для того, чтобы бегло описать без объяснений многочисленные возникающие молекулярные структуры даже в неорганической химии, требуется обширная структурная химия в несколько томов, (например, [195]).

Если строить теорию жесткости молекул и энергий активации E_x химических реакций на обычных связях, то величины E получаются почти независимыми от температуры T . Между тем энергии активации E_x убывают при нагреве, как и энергии активации вязкости или диффузии, пропорционально T^{-n} , часто как T^{-2} , примерно пропорционально доле вымороженных атомов. Структура молекул «рзмякает» при нагреве примерно так же, как структура стекла или вязкой жидкости; отсюда компенсационные эффекты (КЭФ) реакций. Соответствующие корреляции обсуждаются в [8], а в этой книге — в главе 6.

Характерные молекулярные жидкости и кристаллы образуются лишь легкими элементами с высокой «степенью квантовости», с интенсивными квантовыми эффектами. Более тяжелые элементы при тех же внешних электронных оболочках и тех же связях не образуют жестких четко выделенных молекул. Говорят, что молекулярная химия сосредоточена в первых периодах Периодической системы, в нижней части системы — одна физика. Преобладающую часть всех молекулярных структур, целую органическую природу, дают соединения на ос-

нове углеводородов; сейчас выявляется много подобных структур азот водородов. Для такого обилия структур необходимо, очевидно, участие самого квантового элемента — водорода, а также четырехвалентного углерода или пятивалентного азота с ковалентными связями. Наивысшую «степень молекулярности», обособленности молекул, естественно, проявляет самый легкий элемент, водород. У жидкого или кристаллического водорода лишь 0,3 % общей энергии связи приходится на межмолекулярные взаимодействия, а 99,7 % — на связь внутри молекулы.

Особенность легких молекулярных углеводородных структур состоит также в том, что они образуют вязкие жидкости, полимеры и коллоидные системы. Такие полужидкие-полутвердые массы являются основой живых организмов. Здесь подходящие для обмена веществ значения коэффициентов диффузии, скоростей превращений одних молекулярных структур в другие, подходящая скорость перемещения жидких компонент. Соблюдены основные условия обмена веществ с реальными скоростями.

Кусок студня, взвешенный в воде, может иметь примерно такую же интенсивность процессов обмена веществами с окружающим раствором, и характерное время этих процессов порядка часа, как и подобный студню живой организм, например, медуза. Поглощение нужных вещества из окружающего раствора и выделение продуктов метаболизма в окружающую среду может идти примерно с такими же скоростями. Понятно, что живые организмы не могут иметь консистенцию типичного твердого тела, например, камня; в таких системах была бы слишком мала интенсивность процессов обмена.

О геометрии структурных сил

Резюмируя изложенные материалы по структуре кристаллических решеток и молекул, отметим еще раз, что реальную жесткость этих структур и реальные энергии активации E не получают из одних лишь обычных межатомных химических связей. Жесткость структур и E дают четкие корреляции с интенсивностью атомарных квантовых эффектов; их можно получить в модели, вводя квантовое вымораживание атомарных степеней свободы, или вводя структурные силы $F_{ст}$ типа (1.2).

Чтобы получить в модели огромное разнообразие кристаллических решеток, а также описать отмеченное разнообразие внутримолекулярных структур, пришлось бы приписать силам $F_{ст}$ типа (1.2) очень сложную геометрию. Не видно возможностей обосновать такую сложную геометрию квантовых эффектов на ос-

нове современной квантовой теории, на основе представления о волновом движении атомов. Скорее можно надеяться на то, что накопление и обобщение опытных данных по влияниям атомарных квантовых эффектов на тип структуры и ее жесткость поможет как-то конкретизировать представления о самих квантовых эффектах.

3.5. Волновое (квантовое) движение частиц или их волновое взаимодействие

История вопроса

В этой книге приходится сравнивать влияние обычных химических связей и влияние атомарных квантовых эффектов на процессы упорядочения, кристаллизации, затвердевания. Такое сопоставление затруднительно из-за того, что квантовые эффекты сейчас описываются на особенном языке, представляются как следствие особого волнового движения атомов, тогда как другие фундаментальные явления описываются как следствие различных взаимодействий.

Если выясняется, что определенное движение каких-то тел, частиц происходит не так, как этого ожидали, то для описания такого нового необычного движения можно изменить либо законы взаимодействия движущегося объекта с окружением, либо законы движения этого объекта. Логически это две равноправные возможности. Часто нет способов определить силы взаимодействия независимо от движения частиц, в статическом эксперименте, или выяснить закон движения в отсутствие взаимодействий. В этом случае вопрос удобства — менять ли законы движения или законы взаимодействия для описания нового движения. Удобно то решение, которое приводит к более простому математическому описанию и к более ясным логическим рассуждениям. В нашем случае весьма желательно представить квантовые эффекты в виде взаимодействий.

Квантовая механика была единственным фундаментальным законом точного естествознания, когда новое явление было описано за счет изменения уравнений движения частиц, при сохранении старых законов взаимодействия. Движение частицы с импульсом P рассматривается как распространение пакета волн де-Бройля с длиной волны $\lambda = h/P$.

Во всех других случаях для описания новых явлений вводили новые взаимодействия — гравитационные, электростатические, магнитные, ядерные или «сильные» и др. Поэтому квантовые эффекты описываются как бы на другом языке; это затрудняет сопоставление квантовых эффектов с влияниями иной при-

роды. В нашем случае трудно сопоставлять влияние атомарных квантовых эффектов и обычных химических связей на затвердевание.

Здесь также отчетливо проявляются те психологические особенности научного исследования, которые приходится обсуждать почти в каждом разделе этой книги, и которые прослеживаются в истории науки.

Как известно [1], решающий успех в описании всей небесной механики был достигнут, когда Ньютон предложил новый тогда закон всемирного тяготения $F_g = G \cdot m_1 \cdot m_2 / r^2$. Этот закон взаимодействия небесных тел в сочетании с известным законом движения $F = m \cdot a$ позволил точно описать всю небесную механику, например, предсказывать затмения. Чтобы вычислить перемещение небесного тела, интегрируют вместе закон взаимодействия, ($F_g = G \cdot m_1 \cdot m_2 / r^2$) и закон движения ($F = m \cdot a$). Для окончательного результата неважно, в какой закон помещаются те или иные элементы.

При этом ускорение a_1 тела 1 под действием притяжения тела 2 равно $a_1 = F_g / m_1 = G \cdot m_1 \cdot m_2 / m_1 \cdot r^2 = G \cdot m_2 / r^2$.

Если увеличить все массы в N раз и одновременно уменьшить в N раз гравитационную постоянную G , результат не изменится. Все результаты вычислений небесной механики не изменятся от такого увеличения масс в N раз при аналогичном уменьшении G . Такие особенности можно переносить из уравнений взаимодействия в уравнения движения и наоборот, не изменяя результатов.

Можно разделить эффекты, относящиеся к закону взаимодействия и к закону движения, если удастся наблюдать движение без взаимодействий или взаимодействие без движения, в статическом эксперименте. Ньютон постулировал и обосновал закон равномерного прямолинейного движения в отсутствие взаимодействий.

Лишь столетием позже после работ Ньютона закон тяготения был подтвержден Кавендишем прямыми статическими измерениями сил тяготения на крутильных весах (1798 г.). В статическом эксперименте нет движения и не используется закон движения. Сопоставляются два закона взаимодействия, в данном случае закон упругости закручиваемой нити и закон тяготения.

Такие же прямые измерения сил подтвердили закон Кулона (1785 г.) для электростатических взаимодействий. Закон Кулона позволил точно описать многие движения заряженных частиц.

В квантовой механике до настоящего времени не удавалось наблюдать взаимодействие частиц без движения, не было возможности поставить такие статические эксперименты. Не удавалось измерить квантовые взаимодействия неподвижных частиц качественно так же, как измерили силы тяготения и силы взаи-

модействия электрических зарядов Кавендиш в 1798 г и Кулон в 1785 г. Видимо, для квантовых эффектов появляется такая возможность в космических экспериментах последнего времени с пылевыми кристаллами, которые обсуждаются ниже, в разделе 3.7. Неподвижные микронные пылинки в космическом вакууме в условиях невесомости образуют «кристалл», в котором «период решетки» т.е. расстояния между неподвижными пылинками, составляют, например, десятки или сотни микрон. Можно, видимо, «непосредственно наблюдать» неподвижную «молекулу» из двух пылинок с зарядами противоположного знака. В такой «молекуле», кулоновское притяжение пылинок в равновесии компенсируется их квантовым волновым отталкиванием, и такое квантовое отталкивание можно вычислить. Разумные результаты дают оценки равновесного «параметра решетки» пылевого кристалла по формулам для такого волнового отталкивания.

Что же касается движения частиц без взаимодействий, то здесь имеется обширный опытный материал. Имеется множество наблюдений за движением пучков частиц (атомов, молекул, электронов, нейтронов и др.) в пустоте, вдали от каких-то материальных тел, например, в ускорителях.

«Электронный ветер» от Солнца, или потоки частицы от далеких звезд доходят до нас прямолинейно. Аналогично и движение одиночных частиц. Общепринятая практика состоит в том, что при отсутствии взаимодействий для движения частиц записываются классические уравнения равномерного прямолинейного движения. Если, например, электрон дифрагирует на кристаллической решетке, то волновые уравнения записываются для сложения волн на экране, а также для акта отражения электрона от кристаллических плоскостей. Движение электрона до и после акта дифракции на решетке практически молчаливо предполагается прямолинейным, то есть классическим.

Пакет волн де-Бройля с длиной волны $\lambda = h/P$ быстро расплывается, и расчет по волновым уравнениям приводит к выводу, что электрон через какое-то время мог бы двигаться не прямолинейно от источника, а в самых разных направлениях.

Имеется огромный опыт наблюдений за движением обычных лабораторных тел, маятников, волчков и др., а также огромный опыт конструирования и работы машин и механизмов на основе законов классической механики.

Имеется множество прекрасных точных решений для движения небесных тел или заряженных частиц с незначительными квантовыми эффектами. Такие классические законы движения мы хорошо знаем и понимаем, и поэтому по возможности было бы очень полезно сохранить их и для атомов, и для элементарных частиц, а необычные (волновые, квантовые) эффекты объяснить особенностями

взаимодействий. Механизм возникновения взаимодействий мы все равно «не понимаем» [12].

Можно сказать, что классические законы движения — это единственное, что мы очень давно и очень хорошо знаем. Наоборот, каждый новый закон взаимодействий сначала обычно воспринимался как очень необычный, *странный*, и лишь потом к нему привыкали, прощали эту странность, а затем и забывали эту странность, если новый закон взаимодействия хорошо описывал наблюдаемые движения.

Так, привыкание к механике Ньютона продолжалось более 50 лет после 1700 г. В континентальной Европе механика Ньютона была принята «лишь после того, как ушло целое поколение ученых, до конца придерживавшихся заблуждений Декарта» [17]. Даже в 1760 г. Парижская академия наук отклонила работу Эйлера по приливам за то, что она была написана в соответствии с механикой Ньютона. Лишь после такого длительного привыкания было достигнуто лучшее общее понимание механики лабораторных тел и газов. Это привело к ряду важных изобретений. Появился механический ткацкий станок, механическая прялка, а также паровые машины, паровозы, пароходы. Началась первая научно-техническая промышленная революция, основанная на механических изобретениях.

Привыкание к квантовой механике в XX в. также продолжалось примерно 50 лет после 1900 г. Лишь ко второй половине XX в. к квантовой механике достаточно привыкли, окончательно прошло начальное «недоумение и замешательство». Тогда, как и в XVIII в., также пошел поток важных изобретений, основанных на новой механике частиц и на квантовой электронной теории твердого тела. Появились транзисторы (1948 г.), затем элементы памяти компьютеров и процессоров на кристаллах (1950-е гг.), которые являются материальной основой современной бурно развивающейся электроники, интернета, IT-технологий. Сейчас говорят о новой научно-технической революции, которая на этот раз развивается на основе компьютерных технологий. В настоящее время для широкого наступления IT-технологий в разных сферах требуется лишь разработка программ, а также технические усовершенствования «элементной базы» компьютеров и их производства. Физические научные основы этой революции заложены в начале XX века, при создании квантовой механики. Сейчас для распространения IT-технологий не требуется обязательного «познания новых тайн материи».

Уже после создания квантовой механики потребовалось описывать, обсуждать новое явление — ядерные реакции и взаимодействия нуклонов в ядре атома. На этот раз поступили традиционно: был введен не новый закон движения, а новый закон взаимодействия — постулировали ядерные силы или сильные взаи-

модействия между частицами в ядре. Новые силы можно было представлять примерно как ньютоновское или кулоновское притяжение нуклонов в ядре, только очень интенсивное и очень короткодействующее. Поэтому здесь не возникли психологические препятствия. Предполагается, что ядерные сильные взаимодействия очень короткодействующие; они быстро, экспоненциально убывают с расстоянием. При этом ядерные силы мы «не понимаем» ([12], т. 1, с. 232), как, впрочем, не понимаем и другие взаимодействия, не понимаем их природу и механизм возникновения соответствующих сил. Имеются лишь некоторые «необязательные гипотезы», в частности, о том, что силы появляются в результате обмена взаимодействующих тел какими-то неизвестными частицами. Когда новое взаимодействие становится привычным и явно полезным для анализа, мы забываем о том, что оно непонятно.

О создании квантовой механики

Волновые свойства электронов были наглядно продемонстрированы в опытах Дэвиссона и Джермера (1927 г.) по дифракции пучка электронов на монокристалле никеля. Картина дифракции была качественно такой же, как и при дифракции света. Требовалось лишь принять, что движение электронов — это волновой процесс, подобный распространению электромагнитных волн света, и новое очень необычное явление дифракции электронов объяснялось и точно описывалось «поразительно простой» математикой, заимствованной их теории света. Было принято такое объяснение, соблазнительно простое математически. Новое явление впервые описали не за счет введения новых взаимодействий частиц, а за счет изменения законов движения частиц от классических к волновым.

Информация о квантовых и волновых эффектах в поведении электронов и других частиц постепенно накапливалась, начиная с 1900 г. Это «вело к все большему замешательству среди физиков» ([12], т. 7, с. 202). Такое *замешательство* было в значительной степени «устранено работами Шредингера, Гейзенберга и Борна» [12], которые дали возможность точно описать многие новые явления на основе представлений о волновом движении электронов.

Причиной длительного «замешательства» среди физиков перед созданием квантовой механики и последующих противоречий здесь также является, очевидно, сложившаяся идеология физики. В этой книге потребовалось рассмотреть ряд противоречий между сложившейся идеологией и новыми опытными данными; такие противоречия очень затрудняют осмысление новых фактов в разных областях исследований.

До квантовой механики не было других законов для фундаментальных взаимодействий материальных частиц, кроме законов Ньютона и Кулона, и физики 200 лет работали с этими двумя близкими по форме законами тяготения и электростатического взаимодействия. Поэтому они «очень привыкли» к законам Ньютона и Кулона, и «незаметно сложилось мнение» [17], что и все новые взаимодействия будут примерно такими же.

Такие «незаметно складывающиеся мнения» опасны именно тем, что они *незаметны*. Они образуют основы идеологии, остаются «коллективным бессознательным» исследователей данной области. Эти неосознаваемые мнения удается понять и осознать лишь намного позже, когда после длительных трудных поисков, после длительного *недоумения и замешательства* удается преодолеть такие незаметные мнения, преодолеть давление устаревшей идеологии и найти другой, более адекватный подход. В этой книге потребовалось выявить и преодолеть много подобных незаметных или неосознаваемых мнений. Такие мнения незаметно сложились в прошлом под впечатлением блестящих успехов классической кинетической теории, достигнутых в основном до 1900 г. Такое давление укоренившейся, устоявшейся идеологии часто просто не позволяет «признать» новые опытные данные или же заставляет насильственно объяснять их на основе обычных химических связей. Трудно примириться с влиянием качественно иных структурных сил $F_{ст}$ — далекодействующих и обусловленных атомарными квантовыми эффектами.

Когда Савар открыл закон взаимодействия электрического тока с магнитным полем, то эта новая сила оказалась очень необычной, поворачивающей. Уже тогда, в 1820 г., в реакции физиков на это открытие отчетливо проявилась обсуждаемая привычка к законам взаимодействия типа Ньютона и Кулона, несклонность их рассматривать качественно иные взаимодействия, например, поворачивающие. Новая сила была очень не похожа на гравитационные или кулоновские силы, поэтому «наступило длительное трудное *недоумение*» [17]. После трудного преодоления этого недоумения на основе новой силы были созданы электромоторы, которые вскоре стали вполне привычными, а «необычность» силы Савара была забыта. Это «недоумение» хорошо прослеживается по литературе, так как произошло сравнительно недавно.

Еще более необычными казались факты, накопление которых привело к созданию квантовой механики; эти факты привели в начале XX в. к еще большему *недоумению*, еще большему *замешательству* [12] среди физиков. Если пытаться объяснить эти факты новыми взаимодействиями, то требуется считать эти взаимодействия еще намного более необычными, чем в случае закона Савара.

Потребовалось бы считать новое взаимодействие волновым, т.е. осциллирующим по времени, да еще способным давать импульсы, кратные исходной величине. При этом поворачивающую силу Савара можно было прямо измерять в статическом эксперименте; о новом волновом взаимодействии частиц пришлось бы судить лишь по его влиянию на движение малых частиц.

Много работы было проделано для того, чтобы как-то сделать квантовую механику не столь «экзотической», не столь отличной от привычной классической механики. Сам М. Планк, первооткрыватель квантов, не захотел делать вывод об изменении энергии квантами, который следовал из его формулы для излучения черного тела, и предложил считать собственную формулу всего лишь математическим трюком. Далее «было сфабриковано множество гипотез» [12] с целью как-то сгладить возникающие противоречия между данными опыта и привычной классической механикой. Однако, насколько нам известно, такие гипотезы имели целью получить результаты квантовой механики и без волнового движения, и без волновых взаимодействий, объяснить их силами типа привычных гравитационных или кулоновских, сил упругости и др. Это обрекало подобные попытки на неудачу.

Решение ввести столь необычные новые силы представлялось психологически очень трудным, практически неприемлемым для исследователей, *незаметно привыкшим* к законам типа Ньютона и Кулона. Задача не была решена традиционным путем введения, признания новых взаимодействий. Предпочли ввести новые уравнения движения частиц, заимствованные из теории света, тем более, что это вело к «поразительно простой» [12] математике явления.

Однако за простоту математики пришлось расплачиваться тяжелым логическим противоречием. Р. Фейнман ([12], глава 7, параграф 1) для наглядного анализа отмеченного противоречия рассматривает мысленный опыт с дифракцией пучка электронов, аналогичный опыту Юнга 1801 г. по дифракции луча света, рис. 3.10.

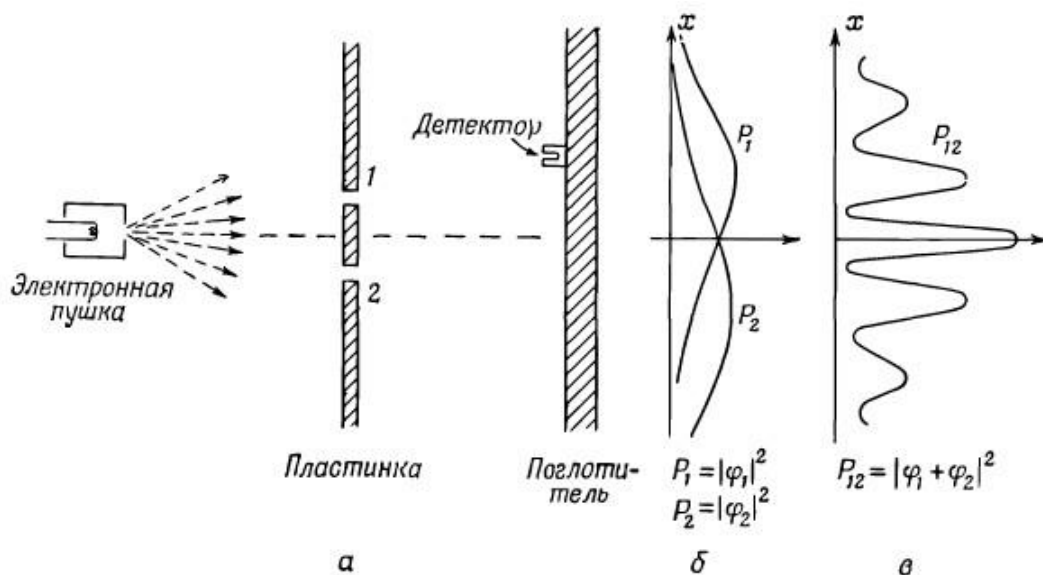


Рис. 3.10. Эксперимент с электронами, повторяющий опыт Юнга по дифракции света [12]; б — классическое распределение без интерференции, в — реальный «волновой» результат

У Юнга луч света проходил через две узкие щели в экране, и полученные от щелей два пучка волн за экраном интерферировали. Аналогичную интерференцию даст пучок электронов, прошедший через две щели. Но одиночный электрон, будучи частицей, может пройти либо через щель 1, либо через щель 2. Однако для объяснения интерференционной картины требуется допустить, что электрон как-то «раздваивается», проходит сразу через две щели. Нужно принять, что электрон ведет себя как пакет волн, проходит сразу через две щели, и дает после экрана два интерферирующих пучка волн.

При реальной дифракции электронов на кристалле роль «щелей», через которые проходят электроны, выполняют промежутки между кристаллическими плоскостями в решетке. Для объяснения реальной дифракции требуется допустить, что даже отдельный электрон как-то проходит через два или более таких промежутков сразу и дает на выходе из кристалла несколько пучков интерферирующих волн де-Бройля. В других случаях приходится говорить, что отдельный электрон как-то разделяется, и его части отражаются от нескольких параллельных кристаллических плоскостей, отражение получается в виде нескольких пучков волн, и эти полученные волновые отражения затем интерферируют. «В этом явлении таится самая суть квантовой механики (с. 203). На самом деле в ней есть только одна тайна». И «никто еще не нашел отгадки этой головоломки» ([12], т. 7, с. 218).

С другой стороны, как уже отмечено, электроны и другие частицы в пустоте могут перемещаться на большие расстояния прямолинейно, как частицы, (например, в ускорителях), тогда как соответствующий им пучок или цуг волн де-Бройля с длиной волны $\lambda = h/p$ быстро расплывается.

Если, например, одиночный электрон прошел через межплоскостное расстояние кристаллической решетки, то он должен, очевидно, выйти оттуда в виде узкого пучка волн де-Бройля шириной порядка 1 нм. Такой волновой пакет быстро расплывается в стороны, примерно как пакет волн на воде, выпущенный из трубы или из узкого канала на большое озеро. Когда этот пакет волн на воде отойдет далеко от своего источника, от канала, он превратится в почти кольцевое волновое возмущение на воде, распространяющееся во все стороны. Когда электрон отойдет далеко от кристаллической дифракционной решетки, то он по расчету должен лететь со значительной вероятностью в любом направлении, а не по прямой от источника. Здесь волновые уравнения приводят к противоречию с действительностью

Волновой пакет распространяется прямолинейно, без расплывания в стороны, лишь в том случае, когда ему некуда расплываться. Такова бесконечная по ширине система волн на море, поднятых ветром, или цунами.

Отметим, что волновая механика материальных частиц была создана тогда, когда еще не было данных о дифракции отдельных электронов на кристалле. Процесс можно было представлять как падение очень широкого, «бесконечного» по сравнению с размером щелей потока электронов на кристалл, прохождение частиц через множество «щелей» (межплоскостных промежутков), и затем движение преобразованного «бесконечного» потока электронов к экрану. В качестве аналогии можно было представлять бесконечную систему волн на море, поднятых ветром. При этом не возникал вопрос о расплывании малого пакета волн де-Бройля, соответствующего одиночному электрону, который прошел через один межплоскостной промежуток. Не было очевидно возникающее противоречие между расплыванием такого пакета и реальным прямолинейным классическим движением электрона в пустоте. Данные о дифракции одиночных частиц появились значительно позже, когда идеология волновой механики частиц уже устоялась, вполне укоренилась, и оставалось лишь констатировать отмеченное противоречие, «эту головоломку» [12].

Если бы данные о дифракции одиночных электронов и о движении их в пустоте появились раньше, было бы, видимо, больше шансов за то, чтобы уже «отцы-основатели» волновой механики частиц поместили бы эти волновые свойства во взаимодействия частиц, а не в закон их движения. Правда, при этом при-

шлось бы вводить очень необычные, психологически почти неприемлемые тогда волновые законы взаимодействия.

Теперь общепринятая практика состоит в том, что при отсутствии взаимодействий для движения частиц записываются классические уравнения равномерного прямолинейного движения. Если, например, электрон дифрагирует на кристалле, то его путь до и после кристалла изображается прямыми. Практически здесь молчаливо предполагается, что волновым является не движение электрона, а лишь его взаимодействие с кристаллом, с дифракционной решеткой. До и после взаимодействия электрон движется классически. Однако мы избегаем признавать это положение; обычно нет соответствующих четких формулировок.

Чтобы описать движение электрона, практически приходится поочередно применять то уравнения волн, то уравнения движения частиц, и в итоге признать, что в действительности электрон «ни на что не похож» ([12], т. 7, с. 202). Приходится признать, что мы знаем лишь некоторые правила, которые указывают — когда нужно писать уравнения движения волн, когда уравнения движения частиц, и не знаем — что же стоит за этими правилами.

При этом в случае света известна природа волнового движения — это колебания электромагнитного поля. В случае частиц приходится предполагать, что возникает волновое движение «чего-то», что мы не знаем, и лишь предполагаем, что по амплитуде колебаний этого неизвестного «чего-то» можно определить распределение вероятностей пребывания частиц в заданных точках. Квантовая механика остается единственным примером, когда новые фундаментальные явления описали за счет введения новых законов движения при сохранении старых взаимодействий. Квантовые эффекты описываются на качественно ином языке, и это затрудняет их сопоставление с эффектами другой природы.

Волновые (или вероятностные, квантовые) свойства электрона проявляются тогда, когда электрон интенсивно взаимодействует с окружающими частицами, например, рассеивается на кристаллической решетке. Волновые свойства незаметны, когда электрон свободно движется вдали от других частиц. Поэтому естественно предположить, что волновые свойства электрона относятся именно к его взаимодействиям, но не к уравнениям движения.

Видимо, не следовало все же отказываться от классических уравнений движения частиц для электрона (ибо это единственное, что мы давно и хорошо знаем) ради соблазнительно простой математики, которая заимствована для электронов из теории света. Не следовало бояться ввести новые очень необычные силы, ибо взаимодействия мы все равно «не понимаем» [12], и каждое новое взаимодействие сначала представлялось очень необычным, даже неприемлемо странным.

Рассмотрим возможности описания некоторых явлений квантовой механики, предполагая, что волновые свойства присущи не законам движения частиц, а их взаимодействиям.

***Примеры анализа задач квантовой механики
на основе предположения о волновом взаимодействии
частиц при классическом движении. Атом водорода***

Ряд важных результатов квантовой механики можно получить прямо из соотношения неопределенностей Гейзенберга $\Delta p \cdot \Delta x = h$, где Δp — неопределенность импульса частицы, Δx — неопределенность координаты. Важным успехом квантовой механики было создание теории про стейшего атома, атома водорода. Считается, что в стационарном состоянии на орбите электрона должна укладываться одна полная волна движения, а в возбужденных состояниях 2, 3...n волн движения электрона. Поэтому с определенной вероятностью W (которую здесь можно не обсуждать) импульс электрона P может иметь значения, соответствующие величине $p = n \cdot h/R$, где $n = 1, 2, \dots$

В ([12], вып. 3, с. 232) соотношение неопределенностей для основного (стационарного) состояния атома (то есть для $n = 1$) Р. Фейнман записал в виде:

$$P = h/R. \quad (3.6)$$

Здесь R — радиус атома. Так как электрон «локализован» на расстоянии $\Delta x = R$ от ядра, то он приобретает импульс $P = h/\Delta x = h/R$ (3.6). Соответствующая этому импульсу P кинетическая энергия (или энергия локализации) равна $E_{\text{л}} = P^2/2m$, где m — масса электрона. Отсюда получают правильные значения *Боровского радиуса* атома водорода и значения его энергии в стационарном состоянии, которую называют *Ридберг* [12].

При таком анализе не требуется явного использования представлений о волновом характере движения частиц. Квантовые закономерности получаются прямо из соотношения неопределенностей, без упоминания о волновом движении. Лишь подразумевается, что само соотношение неопределенностей является следствием волнового движения. Но с таким же успехом можно подразумевать, что это соотношение выражает квантовое волновое взаимодействие частиц, в данном случае взаимодействие протона и электрона. Можно просто принять, что именно вследствие волнового взаимодействия частица, локализованная на интервале Δx координаты x приобретает импульс $P = h/\Delta x$ и соответствующую энергию лока-

лизации. С определенной вероятностью W частица может приобретать также импульс $P = n \cdot h / \Delta x$, кратный исходной величине $P = h / \Delta x$.

В задаче об атоме водорода можно принять значительно более точно определенную величину волновых взаимодействий. Примем, что если две частицы находятся на расстоянии R друг от друга, то между ними возникает волновое (вероятностное, квантовое) отталкивание; каждая частица с определенной вероятностью W получает и затем сохраняет, возобновляет импульс отталкивания от другой частицы величиной:

$$P = n \cdot h / R. \quad (3.7)$$

Средняя по времени величина импульса отталкивания на уровне n равна $P = n \cdot h / R$. Импульс отталкивания P направлен по линии, соединяющей частицы. Соотношение неопределенностей определяет только неопределенность импульса ΔP ; здесь точно задается как направление, так и величина этого импульса P (3.7).

В атоме водорода электрон вследствие волнового взаимодействия с ядром приобретает энергию отталкивания от ядра, или энергию локализации $E_{\text{л}} = P^2 / m$, соответствующую импульсу отталкивания P (3.7):

$$E_{\text{л}} = n^2 \cdot P^2 / 2m = n^2 \cdot h^2 / 2mR^2. \quad (3.8)$$

Сила $F_{\text{во}}$ такого волнового отталкивания будет равна:

$$F_{\text{во}} = dE_{\text{л}} / dR = n^2 \cdot h^2 / mR^3 \quad (3.9)$$

или

$$F_{\text{во}} = 2E_{\text{л}} / \Delta x.$$

Сила $F_{\text{во}}$ данного отталкивания обратно пропорциональна кубу расстояния R^3 . Сила кулоновского притяжения электрона к протону убывает по 2-й степени расстояния, является более дальнедействующей и преобладает на больших расстояниях. Полная энергия E атома водорода равна сумме волновой энергии отталкивания $E_{\text{л}}$ (3.8) и энергии кулоновского притяжения $E_{\text{к}}$ электрона с протоном, причем $E_{\text{к}} = e^2 / R$, и

$$E = E_{\text{л}} + E_{\text{к}} = n^2 \cdot h^2 / 2mR^2 + e^2 / R.$$

Стационарный радиус a атома отвечает условию минимума E при $n=1$:

$$d E/d R = 0$$

или

$$d E/ d R = -h^2/mR_0^3 + e^2/R_0 = 0. \quad (3.10)$$

Можно сказать, что при таком значении радиуса R_0 силы взаимного волнового отталкивания ядра с электроном $F_{В0}$ уравновешиваются силами их кулоновского притяжения $F_{к}$.

Из (3.10), как и в [12], получаются правильные формулы и реальные значения для равновесного (стационарного) *Боровского* радиуса R_0 и соответствующей ему стационарной энергии E_0 атома водорода которую называют *ридберг*:

$$R_0 = h^2/me^2 = 0,528 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$E_0 = me^4/2h^2 = -13,6 \text{ эв.}$$

При повышенных значениях $n = 2, 3, \dots$, из (3.10) получаются правильные значения энергии для возбужденных состояний атома. Получается реальный энергетический спектр атома водорода.

Если мы представляем квантовые эффекты в виде волнового отталкивания частиц (3.9), то для энергии E_L вместо обычного термина «квантовая энергия локализации частицы» можно использовать термин «квантовая (или волновая) энергия отталкивания одной частицы от другой». Волновой характер такого отталкивания проявляется в том, что соответствующий ему импульс P может иметь величину, пропорциональную $1, 2, 3 \dots n$ исходного значения $P = h/R$, возможны переходы между такими энергетическими уровнями. Импульс $P = n \cdot h/R$ (3.7) также может осциллировать, колебаться со временем около его среднего значения. Можно называть эту величину импульсом волнового отталкивания частиц.

*Рассеяние электронов на кристаллической решетке.
Бозе-конденсация идеального газа*

Рассмотрим рассеяние электронов на кристаллической решетке. Сейчас приходится считать, что даже одиночный электрон как-то разделяется и отражается от нескольких кристаллических плоскостей сразу.

Электрон приходит на кристалл в виде пучка волн де Бройля с длиной волны:

$$\lambda = h/mv,$$

затем части этого пучка отражаются от разных плоскостей кристалла и далее эти отраженные пучки волн интерферируют, рис. 3.11.

Максимумы отражения получаются в том случае, если разность длины пути для разных отражений составляет целое число длин волн $n\lambda$, или λ в простейшем случае при $n = 1$. При этом интерферирующие пучки волн приходят на экран в одной фазе, и их амплитуды складываются. Так как $\lambda = h/mv$ по формуле де-Бройля, то первый ($n = 1$) максимум отражения на рис. 3.11 получится при условии:

$$\lambda = 2d \cdot \sin \Theta = h/mv. \quad (3.11)$$

Рассмотрим данное рассеяние электронов, предполагая, что они движутся классически, но испытывают волновое взаимодействие с атомами решетки. Проходя между двумя плоскостями рис. 3.11, электрон будет локализован на интервале d по линии А-В.

Тогда в результате предполагаемого волнового взаимодействия (3.7) электрон получит импульс отталкивания

$$P = h/\Delta x = h/d \quad (3.12)$$

от одного из атомов А или В по линии d . На экране будут фиксироваться электроны, получившие такой импульс отталкивания вверх, рис. 3.11.

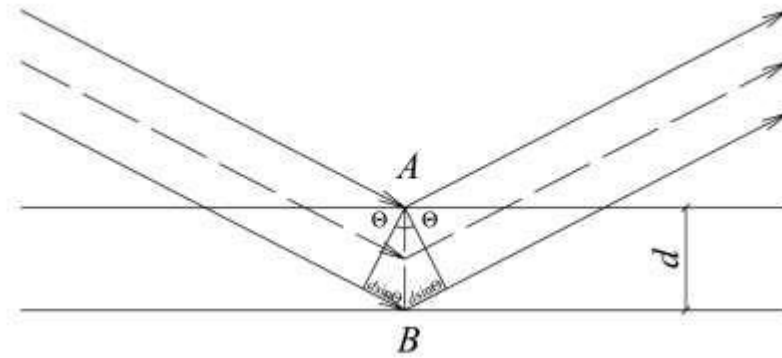


Рис. 3.11. Дифракция электронов на кристаллической решетке [12]

Угол отражения Θ будет равен углу падения в том случае, если импульс отталкивания (3.7) будет равен удвоенной вертикальной составляющей $P_1 \cdot \sin \Theta$ начального импульса $mv = P_1$, с которым электрон приходит к кристаллической решетке, то есть при

$$2 \sin \Theta = P/mv = h/dmv$$

или

$$2d \cdot \sin \Theta = h/mv, \quad (3.13)$$

что совпадает⁸ с результатом традиционной трактовки (3.11).

«Дифракция» электронов на кристаллической решетке послужила важнейшим аргументом в пользу их волнового движения. Однако здесь видно, что из опытов по «дифракции» электронов отнюдь не следует с неизбежностью вывод об их волновом движении, о том, что электрон приходит на решетку в виде пучка волн де-Бройля, отраженные пучки интерферируют, и т.д. Такая же картина «дифракции» получается из волновых взаимодействий (3.7) электрона с атомами при классическом движении электронов.

Отметим, что движение электрона до и после взаимодействия с решеткой на рис. 3.11 изображается прямыми линиями. Практически тем самым мы признаем, что при отсутствии взаимодействий электрон движется классически, прямолинейно. Волновой пакет де-Бройля быстро расплылся бы. Выше в этой главе потребовалось обсудить уравнение состояния для квантового идеального газа

⁸ Расчет становится сложнее, если щели узкие, а расстояния между ними относительно большие, как в опыте Юнга.

и для его конденсации Бозе — Эйнштейна. Рассматривают сосуд, содержащий газ; считается, что по ребру сосуда длиной Δx , могут укладываться 1, 2, 3, ...n дебройлевских волн движения атомов. Отсюда вытекает основная закономерность теории: энергия n -го энергетического уровня пропорциональна n^2 , или плотность энергетических уровней $N(\epsilon)$ пропорциональна $\epsilon^{0.5}$. Качественно такой же результат получится, если считать, что атомы газа испытывают волновое отталкивание с импульсом (3.7) от стенок сосуда или от атомов, образующих стенки сосуда. Такие же закономерности получаются для энергетических уровней обобщенных электронов металла в образце размером Δx .

Особенность данного случая состоит в том, что обычно интервал Δx велик, атомы газа могут находиться на значительном, макроскопическом расстоянии от стенок, поэтому импульс P и энергия локализации E_L при обычных условиях будут малы. Атомы газа обычно занимают лишь немногие из множества разрешенных энергетических уровней. Для вычисления средних значений применяется не суммирование, но интегрирование. Лишь при низкой температуре и высокой плотности газа значительная часть его атомов сосредотачивается на низшем энергетическом уровне под действием статистического притяжения и образуют конденсат Бозе — Эйнштейна.

Часто считается, что потенциальная яма, в которой атом колеблется в кристалле, не постоянная по ширине, а параболическая: $\Delta x \sim E^2 \neq \text{const}$.

Поэтому колебания получаются гармоническими. Размер электронных оболочек атома соизмерим с межатомным расстоянием, и атом уже нельзя считать материальной точкой. С приближением одного атома к другому «сминаются» их электронные оболочки в результате кулоновского взаимодействия (а также в результате волнового (3.7)) отталкивания электронов. Энергия отталкивания по химическим связям быстро возрастает, например, пропорционально R^{-12} в потенциале Леннарда — Джонса и как R^{-14} в потенциале Борна — Майера. В такой яме величина энергии n -го уровня пропорциональна n , уровни располагаются на равных расстояниях друг от друга. Для таких условий построена теория Эйнштейна теплоемкости кристалла.

Сопоставление химических и ядерных взаимодействий

Сопоставим энергию волнового отталкивания (3.8) частиц $E_0 = h^2/2mR^2$ в ядре атома и в атоме водорода. В ядре такое квантовое (волновое) отталкивание нуклонов уравнивается ядерными силами, в атоме водорода отталкивание электрона от ядра уравнивается кулоновским притяжением. Отношение пол-

ной энергия связи нуклонов в ядре $E_{\text{я}}$ к энергии электрона в атоме водорода $E_{\text{э}}$ примерно равно, видимо, отношению волновых энергий отталкивания в сравниваемых системах

$$E_{\text{э}} / E_{\text{я}} = m_{\text{н}} R_{\text{я}}^2 / m \cdot R_{\text{э}}^2 \quad (3.14)$$

Здесь m — масса электрона, $m_{\text{н}} = 2\,000 \cdot m$ — масса нуклона, $R_{\text{я}}$ — размер ядра, $R_{\text{э}} = 0,528 \cdot 10^{-10}$ м — боровский радиус атома водорода. Полная энергия $E_{\text{э}}$ связи электрона в атоме водорода составляет 13,6 эв (Ридберг). Полная энергия связи нуклонов в ядрах $E_{\text{я}}$ имеет величину около 7,5 Мэв на нуклон в тяжелых ядрах и около 8,5 Мэв в легких. Такая разница в 1 Мэв обеспечивает выделение энергии около 1 Мэв в ядерных реакциях деления тяжелых элементов, в частности, в основной используемой ядерной реакции деления урана-235.

Подставим указанные значения в формулу (3.14) и вычислим размер ядра $R_{\text{я}}$. Получается $R_{\text{я}} = 1,8 \cdot 10^{-15}$ м, что по порядку величины соответствует действительности. Размер ядра действительно имеет величину порядка 10^{-15} м.

Короткодействующие ядерные силы притяжения нуклонов становятся незначительными на расстоянии порядка 10^{-14} м. Если нейтрон в результате каких-то процессов выйдет за пределы влияния короткодействующих ядерных сил, окажется на расстоянии $R = 10^{-14}$ м от центра ядра, то силы его волнового отталкивания от ядра уже не будут уравновешены ядерными силами. Энергия E_0 (3.8) отталкивания нейтрона перейдет в кинетическую энергию движения испускаемого нейтрона от ядра величиной:

$$E_0 = h^2 / 2mR^2 = 9,4 \text{ Мэв.}$$

Так как постоянная Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ дж·с, масса нейтрона $m = 1,6 \cdot 10^{-27}$ кг, $1 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Эта оценка дает правильный порядок величины энергии быстрых нейтронов, испускаемых ядрами. Обычно примерно такую же энергию порядка (5–10) Мэв должен иметь быстрый нейтрон, чтобы преодолеть волновое отталкивание (3.7, 3.9) от ядра, проникнуть в него извне и вызвать ядерную реакцию.

Альфа-частицы, испускаемые ядрами, имеют энергию примерно того же порядка величины: в случае урана — 4,5 Мэв, у плутония — 6,5 Мэв, основной диапазон их энергий — 4–8 Мэв.

Особый случай образуют уран-235 и плутоний-239; их ядра поглощают не только быстрые нейтроны с энергией 5–10 Мэв, но и медленные тепловые нейтроны, причем с высокой вероятностью. Эта особенность делает уран-235 и плутоний-239 удобными для применения в качестве ядерного топлива и ядерной «взрывчатки».

Можно предполагать, что при медленном приближении нейтрона к такому ядру в нем успевают пройти перестройки, подготавливающие поглощение нейтрона, усиливающие ядерные силы притяжения нейтрона и понижающие энергетический барьер, который должен преодолеть поглощаемый ядром нейтрон.

Оценим соотношение энергии ядерных и химических реакций. Например, в важнейшей химической реакции горения $C + O_2 = CO_2$ выделяется энергия 4,1 эв на моль или $4,1/44 = 0,093$ эв в расчете на нуклон вещества реагентов. В ядерных реакциях деления (в частности, в основной ядерной реакции деления урана-235) выделяется около 1 Мэв на нуклон, или на 7 порядков величины больше.

Ядерная бомба может дать взрыв мощностью порядка 10 тыс. т тринитротолуола в расчете на каждый килограмм ядерного заряда. В этом случае ядерная «взрывчатка» действительно оказывается примерно в 10^7 раз эффективнее химической взрывчатки. Действительно, $(10^4 \text{ тонн})/1\text{кг} = 10^7$.

Таким образом, оценка порядка величины энергии ядерных и химических взаимодействий по формуле (0) для волнового отталкивания дает разумные результаты. При этом расчет ведется «из первых принципов», используются лишь массы частиц и характерные расстояния между ними. Квантовые эффекты, выраженные в форме волнового отталкивания частиц, записываются «на одном языке» с химическими или ядерными взаимодействиями и действительно становятся удобными для сопоставлений с эффектами другой природы.

Особенности волнового (квантового) отталкивания частиц

Уже из немногих приведенных примеров видно, по нашему мнению, что представление о волновом движении частиц можно успешно заменять гипотезой об их волновом отталкивании, по крайней мере, в ряде случаев. Волновые или квантовые свойства можно перенести из законов движения во взаимодействия. При этом отпадают отмеченные выше противоречия, рассмотренные Р. Фейнманом. Не требуется предполагать, что электрон как-то разделяется на части, эти части проходят сразу через две щели экрана или через несколько межплоскостных промежутков кристалла, или же отражаются от нескольких кристаллографиче-

ских плоскостей. Становится понятным простое прямолинейное движение частиц в пустоте, хотя связанный с ними волновой пакет быстро расплывается. Из истории науки известно, что толкования без логических противоречий обычно оказываются более плодотворными.

В XX в. по мере развития квантовой механики и перехода к более сложным задачам приходилось конкретизировать и дополнять волновые представления о движении частиц, вводить их спин, дополнительные квантовые числа, и т.д. Представление о волновом взаимодействии частиц также потребует, очевидно, дополнять и конкретизировать в более сложных случаях. В обширной теории корпускулярно-волновых свойств рассмотрено множество задач как для частиц, так и для электромагнитных волн.

Наблюдаемый опытный факт состоит в том, что частица с определенной вероятностью W приобретает импульс $p = n \cdot h / \Delta x$ (3.7), если эта частица оказывается локализованной на интервале Δx данной координаты например, между двумя другими частицами, или на расстоянии Δx от другой частицы. Этот факт можно объяснить как из волнового движения частицы, так и из волнового взаимодействия ее с окружением. Во втором случае не возникают отмеченные противоречия и можно детализировать, конкретизировать представления о предполагаемом волновом взаимодействии частиц, в частности, представить его в виде отталкивания (3.7, 3.9) по линии, соединяющей частицы.

Известны «необязательные гипотезы», объясняющие механизм возникновения различных взаимодействий. Для предполагаемого волнового взаимодействия частиц также можно подбирать подобную необязательную гипотезу. Например, можно принять, что электрон и протон с определенной вероятностью обмениваются какими-то неизвестными частицами.

Допустим, такая частица обмена несет импульс P . Каждый акт поглощения электроном такой обмениваемой частицы, приходящей от протона, а также акт испускания электроном такой частицы обратно в сторону протона, сообщает электрону импульс отталкивания от протона величиной $P = h/R$. Если электрон сразу выполняет 1, 2...n таких актов поглощения-испускания частиц обмена, то он приобретает импульс отталкивания от протона величиной $P = n \cdot h/r$, переходит на n -й энергетический уровень.

Расстояние между электроном и протоном обмениваемая частица проходит, при той же скорости, тем быстрее, чем меньше расстояние R . При меньшем R интенсивнее этот обмен частицами между протоном и электроном, больше получаемый импульс P , поэтому P обратно пропорционален расстоянию R , $P = h/R$.

Сразу после поглощения обмениваемой частицы электрон имеет повышенный импульс P отталкивания от протона. Через какое-то время кулоновское притяжение отчасти гасит, компенсирует этот импульс, и он может стать меньше средней величины. Затем поглощается электроном или испускается им в сторону протона новая частица обмена, и импульс P волнового отталкивания электрона от протона снова приобретает повышенное значение. Поэтому возможны «волновые» колебания импульса P со временем.

Акт поглощения или испускания такой частицы обмена является квантом взаимодействия. Это взаимодействие является квантовым в том смысле, что оно идет порциями, соответствующими одному такому акту. Если гравитационное и кулоновское взаимодействие также идет через обмен какими-то частицами, то они тоже квантовые, но их кванты столь малы по сравнению с общей величиной силы, что не фиксируются на опыте. Эти силы взаимодействия, в отличие от квантовых сил отталкивания, выглядят постоянными.

Постоянная сила, равная кулоновскому притяжению $F = k \cdot e^2/R^2$, способна полностью погасить, уменьшить до нуля импульс волнового отталкивания электрона от ядра $P = h/R$ за время P/F , т.е. за

$$t = (h/R)/(k_1 \cdot e_2/R_2) = h \cdot R/k \cdot e_2 = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ с,}$$

так как заряд электрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ кулона, постоянная k_1 в законе Кулона $F = k_1 \cdot q_1 \cdot q_2$ равна $k_1 = 9 \cdot 10^9$ если заряд e выражен в кулонах. Интервал времени между двумя актами поглощения-испускания предполагаемыми частицами обмена должен, очевидно, быть меньше времени, необходимого для погашения импульса P . Следовательно, частота ν обмена ядра и электрона испускаемыми частицами должна быть больше $\nu = 1/t = 0,7 \cdot 10^{16}$ Hz. Полученное предельно малое значение частоты примерно на порядок больше частоты на границе видимого и ультрафиолетового света ($0,75 \cdot 10^{15}$ Hz). Обмен ядра и электрона предполагаемыми частицами взаимодействия должен идти с высокой частотой.

Такие взаимодействия будут волновыми, осциллирующими, в том смысле, что импульс отталкивания P колеблется около средней величины с высокой частотой ν . Взаимодействия являются волновыми или квантовыми также в том смысле, что средний по времени импульс отталкивания P может иметь значения $P = n \cdot P_0$, кратные минимальной величине P_0 .

Волновые свойства, присущие всем малым частицам, часто традиционно обсуждают на примере электрона. Но сейчас уже получена экспериментально даже дифракция для больших молекул с атомным весом порядка 1 000 или для

нано-частиц фуллеренов C_{60} , которые практически можно считать уже не молекулами, а малыми коллоидными частицами.

Сейчас микромир представляется качественно отличным от лабораторного макромира из-за иных законов движения. Интересно, что до Ньютона также существовали подобные представления о том, что отличие небесного мира от земного сводится к особым законам движения. Считали, что в «совершенном, божественном» небесном мире планеты и звезды совершают математически строго правильные движения, точно описываемые простые перемещения, например, круговые. Там «тихо плавают в тумане хоры стройные светил». Наоборот, в низменном, греховном, примитивном земном мире движения неправильные, как сейчас сказали бы, турбулентные, искаженные трением и случайностями, не поддающиеся точному описанию. Движение телеги или волокуши далеко от математически правильного. Телегу вряд ли стоит автоматизировать.

Согласно известной легенде, Ньютон понял, что падающее на голову яблоко движется с той же самой гравитационной постоянной G , с какой Луна искривляет путь под влиянием притяжения Земли. Так земной мир сомкнулся с небесным в единой классической механике.

Падение яблока почти не зависит от сопротивления воздуха, и это земное движение почти столь же простое и математически правильное, как и небесные движения светил. По мере развития техники новые технические устройства все больше базируются на таких понятных, математически правильных, предсказуемых процессах, обусловленных открытыми за последние столетия точными общими взаимодействиями. Технический прогресс во многом состоит в переходе к процессам, не осложненным случайными колебаниями прочности или упругости материалов, трением и др. Движение поезда на магнитной подушке или спутника уже почти не зависит от трения.

Ситуация в квантовой механике сейчас напоминает ту, которая существовала в небесной механике после Кеплера и до Ньютона. С 1619 г. были известны три закона Кеплера, т.е. правила, позволявшие определять параметры движения планет и их спутников, но не было объединяющей идеи и общего точного закона, который появился в виде закона тяготения Ньютона. Сейчас в квантовой механике мы также знаем лишь некоторые правила, указывающие, в каких случаях для движения частиц в микромире нужно писать классические уравнения, и когда — волновые.

3.6. Квантовое волновое отталкивание частиц и кинетика процессов образования новых химических связей. Спекание. Реакции соединения

Анализ корреляций показал, что упорядочивающее действие атомарных квантовых эффектов примерно столь же значительно, как и упорядочивающее действие обычных связей. Температура кристаллизации примерно в одинаковой степени определяется тем, насколько атомы *плотно сжаты* и какова *степень квантовости* системы атомов. В корреляциях получается двухпараметрическая зависимость температуры кристаллизации от квантовых параметров и от степени их сжатия, например, от энтропии S и $S_{вз}$, с примерно равным влиянием двух параметров ([8], см. также главу 6 этой книги).

Сейчас квантовые эффекты в поведении частиц описываются как волновое движение этих частиц, на другом языке по сравнению с другими явлениями. Поэтому их трудно сопоставлять с другими влияниями. Ввести в модель кристалла квантовое движение атомов сейчас настолько трудно, что *никто не захочет* [76] пытаться применять квантовые формулы, пока есть хоть какая-то надежда обойтись привычными классическими уравнениями. В нашем случае требуется сопоставлять упорядочивающее действие атомарных квантовых эффектов с аналогичным действием обычных связей, в простейшем случае — с упорядочивающим действием отталкивания в системе жестких сфер при сжатии и охлаждении. Если атомарные квантовые эффекты представлены в виде волнового отталкивания (3.7, 3.9), то они вводятся в компьютерную атомарную модель столь же легко, как и обычные силы взаимодействия, например, ионные или дисперсионные.

Во многих физико-химических процессах элементарный акт сводится к установлению химических связей между атомами без разрыва или ослабления других взаимодействий. Так, если спекаются два сжатых листа металла, то элементарный акт процесса — образование новых связей между контактирующими атомами двух образцов через границу раздела. При спекании двух образцов NaCl через границу раздела устанавливаются кулоновские взаимодействия между ионами Na^+ и Cl^- , которые принадлежат разным образцам.

При конденсации паров атомы или молекулы падают из паров на поверхность кристалла или жидкости и образуют связи с частицами конденсата. Аналогично выглядит процесс адсорбции инородных частиц из газовой фазы на поверхность твердого тела или жидкости. В химических реакциях соединения, например, $H + H = H_2$ элементарный акт процесса также сводится к установле-

нию связей между двумя атомами. Таким же процессом может быть объединение двух молекул в газе в совместный переходный комплекс, который затем может испытывать другие превращения, например, распаться на две иные комбинации атомов, на две новые молекулы. В таких процессах образования связей энергия взаимодействия только увеличивается, общая энергия понижается. Не видно обратных явлений ослабления или разрыва каких-то связей.

Поэтому последовательное обсуждение или компьютерное моделирование приводят к выводу, что такие процессы идут без преодоления энергетических барьеров E , они безактивационные, $E = 0$, и поэтому должны идти беспрепятственно, очень быстро при любой температуре. Их характерное время в модели будет порядка периода колебания атома, например, 10^{-12} с. Вполне очевидно, что компьютерное моделирование таких процессов при наиболее надежных потенциалах взаимодействия типа Леннарда — Джонса или Борна — Майера даст примерно такое время процессов, т.е. почти мгновенное их протекание. Именно такое время спекания получается в наших компьютерных экспериментах и в моделях других авторов.

Между тем в действительности обсуждаемые процессы образования новых связей при пониженных температурах идут трудно и медленно, с преодолением значительных энергетических барьеров E . Так, при температуре ниже 600 °С мы не дождемся признаков спекания двух листов железа, даже если они сжаты прессом так, что смяты неровности поверхностей. Говорят, что атомы почему-то «отказываются устанавливать новые связи через границу раздела, даже если они притиснуты друг к другу прессом». Ионы двух сжатых образцов NaCl почему-то «не хотят» устанавливать через границу кулоновские взаимодействия.

Приближение атома к поверхности конденсата и его поглощение можно обсудить качественно так же, как и проникновение нейтрона в ядро. При классическом рассмотрении все такие процессы обычно получаются безактивационными и идут без преодоления энергетического барьера, $E = 0$. Учет волнового отталкивания (3.7, 3.9) между нейтроном и ядром приводит к появлению энергетического барьера E разумной величины 5–10 Мэв. Учет квантового отталкивания между конденсатом и приближающимся атомом также даст значительный энергетический барьер E , который должен преодолеть атом, прежде чем он будет захвачен полем химического притяжения конденсата. При классическом рассмотрении подобные процессы обычно безактивационными и, соответственно, должны идти очень быстро при любых температурах. Однако есть много данных, что при невысоких температурах такие процессы идут медленно, трудно, в них преодолеваются значительные энергетические барьеры E .

Смеси газообразных кислорода и водорода, природного газа и воздуха могут долго оставаться инертными, если их «не поджигать». Здесь также молекулы «не хотят взаимодействовать при соударениях». Лишь при нагреве, например, до $(400-600)^\circ\text{C}$ такие смеси взрываются по механизму цепных реакций.

В целом ситуация с обсуждаемыми процессами подобна состоянию в теории процессов переноса, обсужденных в главах 1, 2. Компьютерное моделирование при наиболее надежных потенциалах и там и здесь даст практически безактивационные и очень быстрые процессы. В действительности могут наблюдаться любые доступные измерения скорости процессов с характерным временем их протекания от периода колебания атома до года, или даже до геологической эпохи. При охлаждении скорость процессов может уменьшаться, как и в процессах переноса, на 20 порядков величины и более. В традиционной классической модели получаются безактивационные ($E = 0$) очень быстрые процессы, на опыте выявляются значительные энергии активации E , например, $E = 46 \text{ RT}$. В традиционной модели в элементарных актах обсуждаемых процессов энергия только понижается, в действительности она, видимо, сначала увеличивается при сближении частиц за счет волнового отталкивания и лишь затем понижается.

При более сложных и менее изученных взаимодействиях можно подбирать сложные потенциалы, при которых удастся обосновать реальные энергетические барьеры за счет направленности, насыщенности связей, и т.д. При этом величины E получатся почти постоянными, не зависящими от температуры. Однако обсуждаемые явления общие, и их нельзя объяснить частными особенностями каких-то особых взаимодействий. Кроме того, выявляемые на опыте барьеры E ряда реакций не постоянны, а нарастают при охлаждении пропорционально T^{-n} , $E = E_0 \cdot T^{-n}$. Энергия активации E рассмотренных реакций получается пропорциональной «степени квантовости» атомарной системы, например, примерно пропорциональной доле квантово-вымороженных атомов, (см. [8], в этой книге см. главу 6).

Чтобы прийти к согласию с опытом, нужно вводить в модель дальнедействующие силы межатомного отталкивания, коррелирующие с интенсивностью атомарных квантовых эффектов. Для этого подходит квантовое или волновое отталкивание (3.7, 3.9).

В модели с таким отталкиванием, например, при спекании, потребуется сначала преодолеть это квантовое отталкивание (3.7) между сближающимися атомами двух образцов, повысить энергию системы, преодолеть барьер E , прежде чем будет достигнут молекулярный контакт атомов двух образцов и начнется образование связей через границу образцов, которое сопровождается уже по-

нижением энергии. Появится энергетический барьер E , необходимый для реального описания процесса спекания. Поэтому в такой модели, дополненной отталкиванием (3.7, 3.9), как и в действительности, процесс спекания может продолжаться, например, несколько часов при высоких температурах или даже геологическую эпоху при низких температурах.

Силы $F_{\text{во}}$ волнового отталкивания (3.9) частиц убывают обратно пропорционально R^3 , то есть по третьей степени расстояния. Эти силы являются более дальнедействующими по сравнению с обычными химическими связями. Например, дисперсионные химические силы притяжения атомов убывают по 7-й степени расстояния, пропорционально R^{-7} . Правда, силы кулоновского взаимодействия двух ионов при ионной химической связи убывают лишь пропорционально R^{-2} , но при увеличении расстояния

для групп ионов эти силы быстро убывают вследствие экранирования зарядов. Если объединить ионы в электронейтральные пары, диполи, то силы взаимодействия таких диполей убывают уже как R^{-4} . Силы взаимодействия квадруполь (четверок ионов), убывают как R^{-6} , и т.д. В целом волновое (квантовое) отталкивание атомов является более дальнедействующим по сравнению с силами химической связи. Нужно приложить большое давление сжатия, чтобы преодолеть это отталкивание (3.9), чтобы сблизить два образца твердого тела до молекулярного контакта, до такого расстояния, на котором силы притяжения по образующимся химическим связям через границу будут уже больше сил волнового отталкивания фаз.

Именно из-за отсутствия такого дальнедействующего отталкивания в традиционных моделях не удастся построить корректную теорию спекания твердых тел (глава 2). Аналогично не получается последовательная теория «расклинивающего давления» в промежутках между двумя образцами твердого тела (глава 4), или в пленках жидкости между ними, например, в пленках смазки в подшипниках трения. Аналогично в модели не получают реальные энергетические барьеры E , т.е. энергии активации для процессов конденсации, адсорбции, для реакций соединения.

Оценка сил квантового отталкивания при спекании

Атомы или ионы двух сжатых образцов упорно не хотят устанавливать связи через границу раздела, хотя они притиснуты друг к другу прессом.

Из дискуссии

Оценим силы квантового (волнового) отталкивания между атомами применительно к технически важным процессам спекания сталей, то есть сплавов на основе железа. В решетке γ -железа координационное число Z равно 12, около каждого атома находятся 12 ближайших соседних атомов на расстоянии $R_0 = 0,26$ нм. Силу $F_{во}$ волнового отталкивания двух атомов железа определим по формуле (3.9):

$$F_{во} = h^2/mR_0^3. \quad (3.15)$$

Эта сила действует на площадь $S = R_0^2$ кристаллической ячейки в решетке железа и создает давление:

$$P = F/S = h^2/mR_0^5. \quad (3.16)$$

Отметим, что используемая формула (3.9) для сил квантового отталкивания является точной; из нее получаются, например, правильные значения энергетических уровней атома водорода и правильные значения углов рассеяния электронов при их дифракции на кристаллической решетке. Давление отталкивания пары атомов железа из (3.16) по одной связи получается равным 240 атм. Всего связей с ближайшими атомами первой координационной сферы 12, $Z = 12$, поэтому при всестороннем сжатии получится давление от ближайшей координационной сферы примерно $P = 12 \cdot 240 = 2\,880$ атм.

Вследствие дальнего действия обсуждаемого волнового отталкивания $F_{во}$ суммирование этих сил (или интегрирование) нужно вести по большому числу сфер соседних атомов, окружающих данный атом. При $F_{во} \sim R^{-3}$ в таких задачах [155] интегрирование приводит к выражению:

$$F_{во} = (K \cdot R^2/R^3) dR = K \cdot \ln(R/R_0), \quad (3.17)$$

где K — константа. Согласно (3.17), общая величина волнового отталкивания $F_{\text{во}}$, которое данный атом испытывает со стороны всех окружающих атомов, в $\ln(R/R_0)$ раз больше того отталкивания, которое данный атом испытывает от ближайшего окружения, от первой координационной сферы, расположенной на расстоянии R_0 от данного атома. При этом интеграл получается расходящимся, если вести интегрирование по бесконечной среде. При бесконечном радиусе R среды в (3.17) силы волнового отталкивания $F_{\text{во}}$ также становятся бесконечными. Вероятно, интегрирование нужно вести по объему того зерна или образца металла, в пределах которого сохраняется единая ориентация решетки. При характерном размере зерна $R = 0,5$ мм множитель $\ln(R/R_0)$ в (3.17) равен 20. Суммарная сила отталкивания каждого атома всем окружением получается в 20 раз больше сил отталкивания его первой координационной сферой, то есть 12-ю ближайшими соседями. В целом давление сил квантового отталкивания в решетке железа будет в $12 \cdot 20 = 240$ раз больше, чем в паре атомов по формуле (3.16) и составит примерно

$$P_1 = 12 \cdot 20 \cdot P = 240 \cdot h^2 / mR_0^5 = 55\,000 \text{ атм.}$$

Здесь масса m атома железа составляет 56 г/моль. Для нашей темы важно то, что приведенная оценка дает большое давление P_1 сил отталкивания. Чтобы вычислить давление отталкивания атома на поверхности первого листа металла от прижимаемого прессом второго листа, нужно вести интегрирование сил $F_{\text{во}}$ по полупространству второго листа, который отдален на расстояние некоторого зазора. Ясно, что квантовое отталкивание атомов в решетке, а также отталкивание двух сжимаемых листов железа может быть больше предела прочности металла, который оценивают в $2\,000 \text{ кг/см}^2$, или $2\,000 \text{ атм}$. Поэтому неровности сжимаемых поверхностей будут смяты раньше, чем сжатие листов прессом сблизит атомы двух образцов до атомарного контакта и приведет к образованию химических связей через границу, то есть к спеканию листов. Поэтому два листа железа не спекаются при сжатии прессом с усилием больше предела прочности металла, хотя при таком сжатии сминаются неровности поверхностей. Для преодоления сил волнового отталкивания, для достижения молекулярного контакта через границу раздела и для реального спекания требуется значительно большее давление сжатия, превышающее силы волнового отталкивания. Реальное спекание достигается, например, при давлении мощного взрыва.

Аналогично пленки смазки не выдавливаются из подшипников скольжения даже при многотонных нагрузках на подшипник.

При высоких температурах выше точки рекристаллизации (у железа — выше $1\ 000\ ^\circ\text{C}$) некоторые зерна одного листа уже рекристаллизуются, т.е. перестраивают решетку под влиянием поля структурных сил соседнего зерна из другого листа так, что решетки двух контактирующих зерен согласуются, приобретают одинаковую ориентацию. После этого сливаются, спекаются два зерна, принадлежащие двум разным образцам, происходит элементарный акт спекания. Говорят, что зерно «проросло через границу». Возможно, обсуждаемое отталкивание не действует в пределах зерна или образца с единым дальним порядком. Отталкивание существует лишь в отношении «чужих» атомов, принадлежащих другому образцу с зернами другой ориентацией решетки, с другим полем структурных сил $F_{\text{ст}}$. Когда прошло спекание, поля сил $F_{\text{ст}}$ соединенных областей согласованы, отталкивания нет.

На кристаллической подложке могут осаждаться новые слои вещества из газа или из раствора за счет реакции, конденсации, адсорбции; создаются также покрытия за счет электрохимического процесса. Эти новые слои вещества почти всегда оказываются с самого начала спекшимися, соединенными в одно твердое тело с подложкой. В таких случаях нет поля структурных сил, конкурирующего с полем подложки, противодействующим ему, нет присоединяемых твердых зерен с иной решеткой.

Скорость конденсации, адсорбции, реакций соединения атомов или молекул

Если выполнить компьютерное моделирование процесса испарения-конденсации, то в традиционной модели конденсированной фазой будут поглощаться почти все атомы, падающие из паров на поверхность жидкости или твердого тела. При обычных потенциалах взаимодействия в традиционной классической модели маловероятна такая ситуация, при которой атом или молекула, падающие из паров в жидкость, могли бы отразиться от поверхности жидкости и улететь обратно в газовую фазу. Такой же результат даст, очевидно, и последовательный анализ процесса методами традиционной кинетической теории.

Давление паров при температуре плавления составляет у воды 4.7 мм ртутного столба или 0,0069 атм, у аргона или углерода около 1 атм, у железа — несколько меньше 0,1 мм Hg. Скорость V теплового движения атомов (молекул) составляет $V = (1,5kT/m)^{0,5}$.

Для воздуха при $0\ ^\circ\text{C}$ $V = 360$ м/с; это скорость звука. Для более легких молекул воды получается $V = 450$ м/с. Если на поверхность конденсированной фа-

зы из паров падает поток частиц массой M кг/см², то он создает давление p , равное $p = M \cdot V$. При давлении $p = 1$ атм = 10^5 Па в случае потока молекул воды из паров в жидкость или в лед получается:

$$M = p/V = 10^5 \text{Па}/450 \text{м/с} = 220 \text{ кг/м}^2. \quad (3.18)$$

Слой льда, помещенный в атмосферу паров воды с давлением 1 атм, должен расти за счет падающих молекул примерно на 250 см/с = 15 м/минуту (при достаточном теплоотводе), т.е. с нереально большой скоростью. Если слой льда помещен в вакуум, то при равновесном давлении паров $p = 4,7$ мм Hg он должен убывать (испаряться) со скоростью 1,5 см/с или 0,9 м/минуту.

Из этих данных видно, что скорость обмена веществом паров и конденсированной фазы в традиционной классической модели получается нереально большой. В действительности эти скорости намного меньше, например, на 2 порядка величины. Чтобы получить реальный результат, нужно ввести дальнедействующее отталкивание падающей молекулы от поверхности конденсата, например, волновое отталкивание (3.7), которое создало бы энергетический барьер E (например, $E = 4,6 RT$), преодолеваемый при падении молекул в жидкость, рис. 3.12. В классической модели атомы свободно или безактивационно ($E = 0$) падают из паров в конденсат; в действительности они преодолевают значительный энергетический барьер E , который в предлагаемой модели создают силы волнового отталкивания.

Здесь, как и при анализе спекания, необходимы силы отталкивания типа (3.7) падающего атома или молекулы от поверхности конденсата, чтобы получить согласие с данными опыта.

Для процессов адсорбции примесей на поверхность или их десорбции с поверхности конденсата в газ аналогично получаются уравнения $M = p/V$. Поток M адсорбируемых частиц из газа на поверхность равен $M = p/V$, где p — равновесное давление адсорбируемых частиц в газе. Здесь также получаются нереально большие скорости адсорбции-десорбции, которые описываются простыми уравнениями (3.18). В действительности скорости процессов оказываются меньше, причем выявляются многочисленные тонкие разнообразные зависимости скорости десорбции от структуры и состояния поверхности, от перестроек структуры твердого адсорбента и др., например, [194]. В традиционной модели (или теории) скорость адсорбции-десорбции полностью определяется равновесным давлением адсорбируемого вещества в газе.

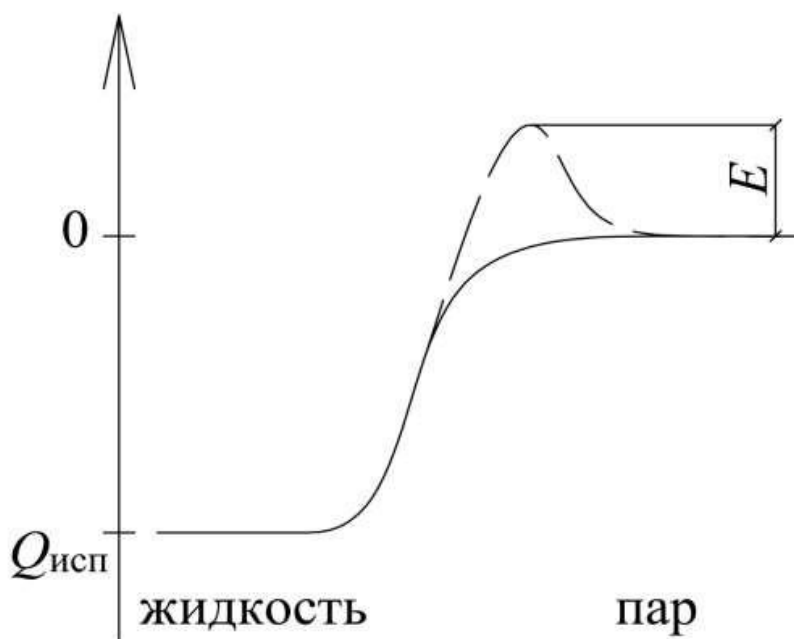


Рис. 3.12. Предполагаемое (сплошная линия) и действительное (штриховая) изменение энергии взаимодействия молекулы при переходе границы жидкость — пар. E — энергия активации конденсации

«Падение» свободного атома на большую молекулу в модели получается подобным падению такого атома в конденсат. Аналогично можно рассмотреть и «падение» одной молекулы на другую, за которым может последовать их объединение в переходный комплекс, а затем акт химической реакции между молекулами. Если кристалл — надмолекула, то соединение молекул подобно спеканию кристаллов.

Моделирование таких процессов приведет, очевидно, к качественно таким же противоречиям с действительностью, как и моделирование процессов переноса, рассмотренное в главах 1, 2. При наиболее надежных и обоснованных потенциалах типа Борна — Майера или Леннард — Джонса для ионного или дисперсионного взаимодействия в модели получатся безактивационные ($E = 0$) и очень быстрые процессы соединения молекул или комплексов, их присоединения к поверхности конденсата. Такие акты будут протекать за время порядка периода колебания атома, например, 10^{-12} с. В действительности время подобных процессов при охлаждении может стать очень большим и составить, например, год при низкой температуре. Смесь водорода и кислорода сколь угодно долго остается инертной при низких температурах и взрывается лишь при нагревании, например, до $(400-500)^\circ\text{C}$, по механизму цепных реакций. Реакции горения в классической модели при обычных потенциалах получатся практически безак-

тивационными ($E = 0$), в действительности их энергии активации E имеют обычную величину порядка десятков кдж/моль [30]. Реакции типа $H + H = H_2$ при последовательном традиционном анализе также получаются безактивационными ($E = 0$) и очень быстрыми, но в действительности часто протекают медленно и трудно.

При более сложных и менее изученных взаимодействиях здесь также можно пытаться объяснить действительность, например, за счет направленности и насыщенности ковалентных связей или особенностей определенных взаимодействий. Однако обсуждаемые явления общие, присущие всем веществам, поэтому их нельзя объяснить частными особенностями конкретных разновидностей связей.

Для согласия с действительностью здесь, как и выше, необходимо вводить в модель дальнедействующее отталкивание атомов или молекул, чтобы создать энергетические барьеры E , препятствующие соединению молекул.

Если объяснять барьеры E сложными особенностями связей, то получаются обычно постоянные величины E , не зависящие от температуры. В действительности барьеры E возрастают при охлаждении в десятки раз, часто как T^{-2} , примерно пропорционально доле вымороженных атомов, что приводит к компенсационным эффектам (КЭФ) для этих процессов (см. [8], в этой книге — главу 6).

3.7. Плазменный пылевой кристалл

Данные космических экспериментов по пылевым кристаллам

В последнее время интересные данные по обсуждаемой теме дали эксперименты с пылевыми кристаллами на Международной Космической Станции (МКС), в условиях невесомости и космического вакуума, рис (3.13–3.18)⁹. Начали эти опыты еще в 1998 г. космонавты А. Соловьёв и П. Виноградов по инициативе академика В. Фортова.

⁹ К сожалению, мы случайно столкнулись с этими материалами в интернете лишь тогда, когда рукопись книги уже лежала в издательстве.



Рис. 3.13. Из разреженного облака пыли кристаллизуется сравнительно плотный упорядоченный пылевой кристалл. Из пылинок образуются также пылевые нити, или нитевидные кристаллы [196]

В экспериментальной камере поддерживали космический вакуум, соответствующий окружающей МКС ионосфере с концентрацией свободных электронов, например, $(10^4-10^6) \text{ см}^{-3}$. В камере также создавали плазму, затем вводили облако микронных пылинок.

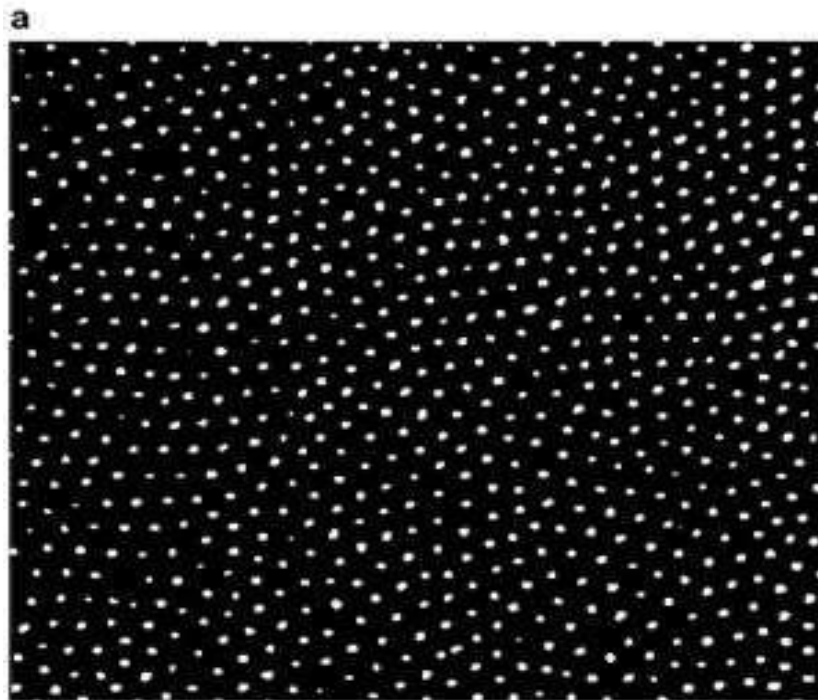


Рис. 3.14. Разреженный реальный пылевой кристалл [196] (вверху)
и обычное представление о кристалле как о системе
плотно сжатых сферических атомов

Плазменно-пылевой кристалл

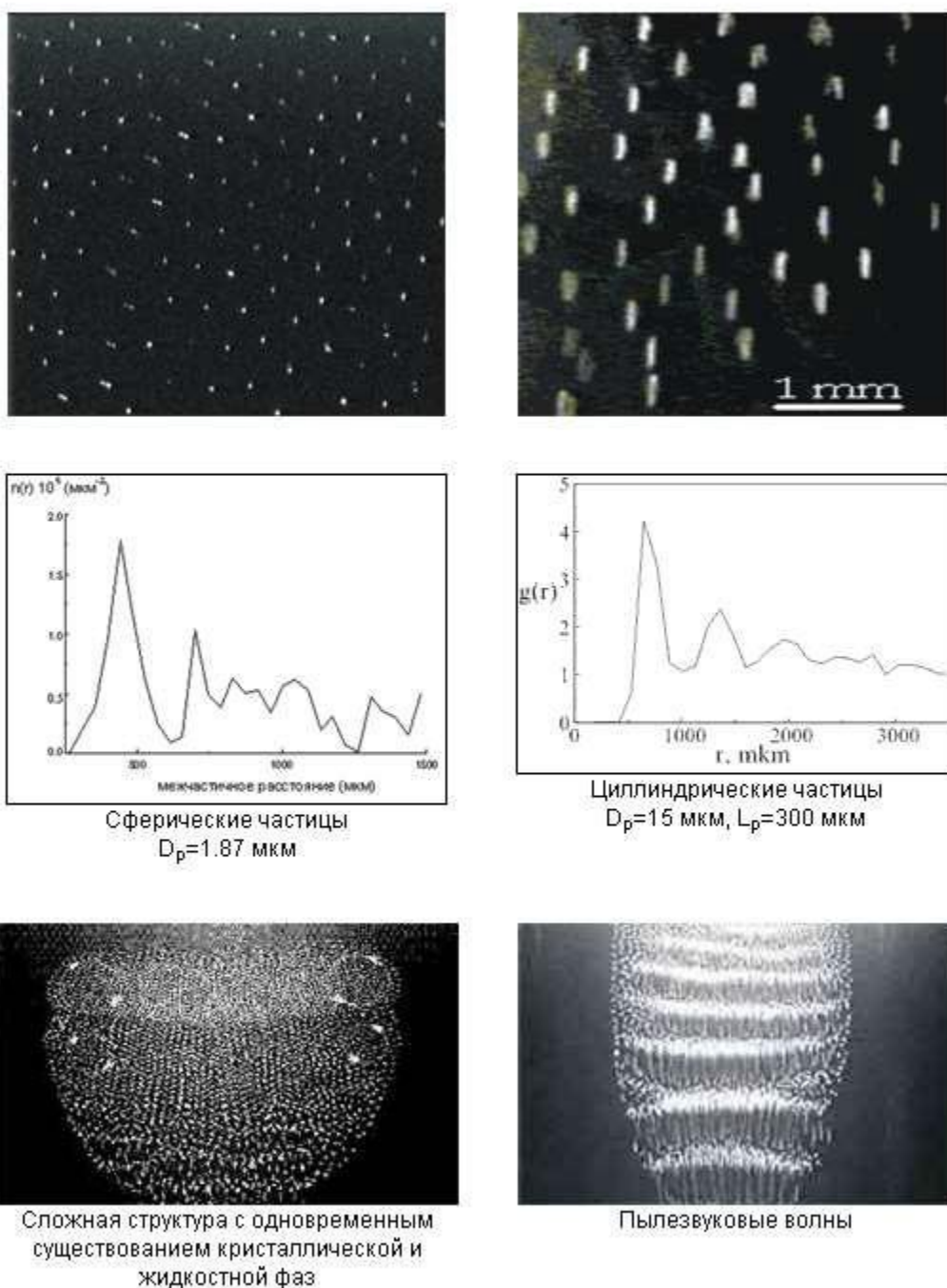


Рис. 3.15. Разреженный пылевой кристалл и «жидкий кристалл» с ориентированными удлиненными частицами (вверху). «Плавление» и звуковые волны в пылевых кристаллах (внизу) [196]

Предполагалось, что получится какой-то пылевой газ, или пылевая плазма, почти равномерно заполняющая камеру.

Неожиданно для исследователей почти вся пыль концентрировалась, «кристаллизовалась» в небольшой пылевой кристалл, обладающий некоторой проч-

ностью и достаточно четко выраженной «кристаллической решеткой». Такой кристалл под действием электромагнитных импульсов летает по экспериментальной камере как целое. В космическом вакууме из пылинок образуются также нитевидные структуры, подобные обычным нитевидным кристаллам, или длинным молекулам, рис. 3.13, 3.18.

Сейчас считается, что упорядочение-кристаллизация при образовании обычных кристаллов идет по тому же механизму, как и упорядочение в уплотняемой системе жестких сфер, за счет отталкивания контактирующих жестких сердцевин атомов-шариков; «кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении» (рис. 3.14, внизу). Такое упорядочение — «чисто геометрический процесс, который можно наблюдать даже с банками на полке».

Основной вывод глав 1 и 2 этой книги состоит в том, что такое отталкивание, одни лишь обычные химические связи не дают твердое тело и жесткую кристаллическую решетку. В создании кристалла участвуют квантовые дальнедействующие структурные силы $F_{СТ}$. Пылевой кристалл наглядно подтверждает эти выводы. Кристаллическая структура здесь образуется без контакта частиц, вообще без химических связей. Упорядочивающиеся пылинки располагаются в пылевом кристалле на значительных расстояниях друг от друга. Равновесные или стабильные расстояния между ними имеют величину порядка микрона или десятков микрон, даже порядка 500 мкм. Для нашей темы пылевые кристаллы интересны тем, что здесь можно наблюдать действие одних лишь структурных дальнедействий $F_{СТ}$ «в чистом виде», или одних лишь квантовых эффектов, без вмешательства химических связей. Получается «кристаллический квантовый идеальный газ» из пылинок. Жесткость структуры такого кристалла и ее характер полностью определяются дальнедействиями $F_{СТ}$.

Межчастичные расстояния или «параметры решетки» пылевого кристалла примерно равны размеру коллоидных частиц, или расстояниям между ними в коллоиде. Расстояния между пылинками соответствуют радиусу R дальнедействия структурных сил $F_{СТ}$, или величине порядка коллоидного параметра L . В пылевых кристаллах межчастичные расстояния имеют величину от $R \sim L \sim 1$ мкм, как и в толстых пленках Дерягина, и до $R \sim L \sim 10^2$ мкм, как в масштабном факторе прочности [8]; в этой книге такие данные подробно обсуждаются в главе 5. Пылевые кристаллы, как и коллоидные системы, образуются, видимо, именно под влиянием таких структурных дальнедействий $F_{СТ}$, отражающих межатомные квантовые эффекты.

В водных растворах коллоидные частицы в ряде случаев также выстраиваются в структуры типа кристаллических решеток, которые имеют небольшую

прочность. Такие структуры называют «ультраслабые твердые тела» или «агрегаты» [168]. Образуются и нитевидные структуры из коллоидных частиц, подобные нитям полимеров и подобные пылевым нитевидным кристаллам, рис. 3.13, 3.15. Так, BaSO_4 образует в воде глобулярные частицы коллоида, которые затем выстраиваются в нити; такие системы называют геллертами. Геллерты отличаются от обычных коллоидов тем, что они обладают не только повышенной вязкостью, но еще и некоторой прочностью, как и коллоиды с полимерными нитями¹⁰, например, пищевые студни.

Обычное объяснение «пылевого кристалла», как и теория ионных кристаллов, строится на кулоновских взаимодействиях: пылинки заряжены, между ними действует кулоновское отталкивание, и это приводит к упорядочению пылинок. Но при одних лишь кулоновских силах не получилась бы структура, обладающая столь четким порядком и определенной прочностью. Так, в компьютерной модели из ионов не получается твердый кристалл с жесткой структурой; получается лишь текучая ионная жидкость, которая соответствует расплавленной соли, перегретой до состояния простой жидкости. Для объяснения «дальнего порядка» в пылевом кристалле и его прочности также требуются квантовые структурные взаимодействия $F_{СТ}$, как и для объяснения свойств обычных ионных кристаллов.

Далее, в целом система пылевого кристалла электронейтральна; между видимыми пылинками имеются невидимые заряженные ионы и электроны плазмы, которые компенсируют заряд пылинок. Электронейтральная в целом система заряженных частиц, стремясь к минимуму энергии, всегда находит и приобретает такую конфигурацию, что ее энергия понижается. В сумме слагаемых притяжения и отталкивания в целом получается преобладание кулоновского притяжения. На притяжении и отталкивании ионов, например, Na^+ и Cl^- , Ca^{+2} и O^{-2} , образуются очень прочные кристаллические решетки ионных соединений типа NaCl , CaO .

Молекула $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ имела бы кулоновскую энергию притяжения $E = e^2/a$. В кристаллической решетке NaCl преобладание межионного притяжения над отталкиванием составляет энергию решетки $E=1,748 e^2/a$, в 1,748 раз больше, чем в молекуле; здесь a — период решетки, 1,748 — постоянная Маделунга. На взаимодействии ионов Me^+ и «электронной жидкости» образуются также прочные и плотные решетки металлов. В пылевом кристалле между сравнительно крупными пылинками с большими зарядами Z (например, $Z = 10^3 - 10^5$) распола-

¹⁰ Даже частички сажи над газовой плитой могут образовать «паутину»; они также проявляют склонность выстраиваться в нити. Частички осевшей тонкой пыли при сметании могут образовать очень легкий ажурный «клубок», нити которого составлены из пылинок.

гается много ионов плазмы, в основном однозарядных ($Z = 1$). В этом отношении «решетка» пылевого кристалла на МКС больше похожа на решетку металла.

Опыт моделирования ионных систем показывает, что при одних лишь кулоновских взаимодействиях пылевой кристалл уплотнялся бы и дальше, почти до контакта пылинок. Так контактируют ионы в ионных кристаллах. Пока не наступил такой контакт, во взаимодействии ионов преобладает притяжение, и система уплотняется.

В пылевой плазме также сначала видно преобладание притяжения над отталкиванием. Исходное сравнительно разреженное облако пыли может почти равномерно заполнить всю камеру; но затем пыль «кристаллизуется», концентрируется в более плотную упорядоченную массу — пылевой кристалл рис. 3.13–3.15. Но затем уплотнение системы прекращается, кристалл приобретает стабильную, очевидно, равновесную плотность. Кулоновские силы в целом дают притяжение; в реальном пылевом кристалле действуют, очевидно, кроме кулоновского притяжения, еще и другие силы отталкивания между пылинками, и это короткодействующее отталкивание предотвращает дальнейшее уплотнение кристалла.

О природе сил отталкивания между пылинками

Остается непонятным — какие силы препятствуют дальнейшему уплотнению системы плазменного пылевого кристалла, в котором в электростатических взаимодействиях преобладает притяжение. Какое отталкивание не позволяет пылинкам сближаться дальше?

Можно предполагать, что такое отталкивание обеспечивают силы квантового или волнового отталкивания $F_{\text{во}}$ между атомами порошинок. Это те же силы, которые не позволяют электрону в атоме водорода приблизиться к ядру ближе, чем на расстояние боровского радиуса. Такие же силы не позволяют нейтрону проникнуть в ядро, если он не имеет энергии больше 5–10 Мэв. Величину таких сил в каждой паре атомов можно определить по той же формуле (3.15), как и для атома водорода:

$$F_{\text{во}} = h^2/mR_0^3.$$

Видимо, аналогичные силы не позволяют сблизиться до атомарного контакта атомам двух листов металла, сжатых прессом, не позволяют им установить химические связи через границу образцов и обеспечить спекание образцов.

Рассмотрим «атом водорода», или «молекулу», составленную из двух пылинок, которые содержат по N атомов и имеют заряды величиной Ze противоположных знаков; Z — число избыточных зарядов электрона, которые содержит пылинка. Сила кулоновского притяжения таких порошинок будет равна $F = (Ze)^2/R_0^2$, а сила волнового отталкивания — $F_{в0} = N^2h^2/mR_0^3$, если рассматривать порошинки как материальные точки, вся масса и весь заряд Ze которых сосредоточены в центре. Каждый из N атомов одной порошинки испытывает волновое отталкивание от каждого атома другой, поэтому общая сила отталкивания возрастает в N^2 раз по сравнению с парой атомов. Равновесный (или «боровский») радиус R_0 такого «атома водорода» из двух порошинок определится равновесием кулоновского притяжения и волнового отталкивания (3.7, 3.9), как и у реального атома водорода, следовательно:

$$N^2h^2/mR_0^3 = (Ze)^2/R_0^2. \quad (3.19)$$

Формула (3.20) для «боровского радиуса» системы двух пылинок отличается от формулы Бора для атома водорода $R_0 = h^2/me^2$ лишь наличием множителей N и Z , т.е. лишь учетом того, что каждая пылинка, в отличие от атома водорода, содержит не один, а много (N) атомов и много (Z) элементарных зарядов. Обе взаимодействующие «частицы» (пылинки) являются многоатомными и многозарядными.

В ионных решетках типа NaCl параметр решетки, то есть межионное расстояние Na–Cl примерно равно такому расстоянию в отдельной молекуле Na^+Cl^- . Поэтому расчет расстояния между порошинками по формуле (3.20) будет пригоден, очевидно, также и для оценки такого расстояния R_0 в пылевом кристалле, то есть для оценки параметра решетки такого кристалла.

Выполним расчет для пылевого кристалла рис. 3.15, который состоит из сферических частиц боросиликатного стекла диаметром 1,87 мкм с «параметром решетки» или средним расстоянием между пылинками $R_0 = 400$ мкм. Если бы заряды таких сферических пылинок были противоположного знака, то они смогли бы образовать «ионную молекулу или атом водорода» из двух пылинок с межчастичным расстоянием R_0 около 400 мкм.

Основу силикатных стекол образует кремнезем SiO_2 со средним атомным весом $A_{cp} = (2 \cdot 16 + 32)/3 = 20$ и с плотностью $2,1 \text{ г/см}^3$. Масса $m=20$ атома в порошинках больше массы электрона в $2000 \cdot 20 = 40\,000$ раз, или на 4,6 порядка величины. Пылинки могут иметь большой заряд, например, 10^5 единиц, на 5 порядков больше заряда электрона. Расстояние между пылинками (400 мкм) больше,

чем у атома водорода ($0,528 \cdot 10^{-10}$ м) примерно в $8 \cdot 10^6$ раз или на 6,9 порядка величины. Рассчитаем из (3.20) число атомов N в пылинке; оно получается на $(4,6+5 \cdot 2+6,9)/2=10,75$ порядков величины больше, чем у водорода. Следовательно, $N = 6 \cdot 10^{10}$ атомов. При плотности $2,1$ г/см³ это соответствует шарикау силиката диаметром $D = 1,25$ мкм. Действительный диаметр D порошинок составляет $D = 1,87$ мкм. Следовательно, выполненная ориентировочная оценка дает разумный результат.

Пылинки с диаметром на порядок меньше, при $D = 0,187$ мкм, будут иметь межчастичное расстояние 4 мкм при заряде $Z = 10^3$. Для частиц с диаметром еще на порядок меньше, при $D = 0,0187$ мкм равновесное расстояние составит 4 мкм уже при единичном заряде $Z = 1$. При диаметре еще в три раза меньше ($D = 6,2$ нм) и $Z = 1$ пылинки будут уже соприкасаться, $R_0 < D$. Системы из более мелких пылинок получаются более плотными, например, такими, как на рис. 3.14. «Газ» из таких пылинок может образоваться лишь при отсутствии плазмы и электрических зарядов у пылинок.

Таким образом, приемлемые результаты дает предположение о том, что пылевому кристаллу не позволяют дальше уплотняться силы волнового отталкивания $F_{во}$ между атомами порошинок. Это те же силы, которые не дают электрону в атоме водорода упасть на ядро, на протон. Подтверждается предположение о том, что жесткость структуры пылевого кристалла и «дальний порядок» в нем поддерживается квантовыми структурными силами $F_{ст}$, в частности, отталкиванием $F_{во}$.

Выше отмечено, что, видимо, такие же силы отталкивания $F_{во}$ не позволяют сблизиться до атомарного контакта и образовать химические связи через границу атомам двух листов металла, сжатых прессом, не позволяют листам спекаться. Атомы, принадлежащие разным образцам, «отказываются устанавливать химические связи через границу», хотя они придавлены друг к другу прессом. Никакая очистка поверхностей не меняет картину в целом. Аналогично ионы Na^+ и Cl^- двух сжатых образцов $NaCl$ «отказываются устанавливать кулоновское взаимодействие через границу». Между атомами или ионами двух образцов существует, очевидно, интенсивное отталкивание через границу, которое не позволяет внешнему давлению сблизить их до молекулярного контакта, до такого расстояния, на котором уже устанавливаются короткодействующие химические связи.

Как отмечено в предыдущем разделе 3.6, сумма (или интеграл) при вычислении давления отталкивания в бесконечной среде получаются расходящимися. Вероятно, в действительности в подобном отталкивании участвуют лишь атомы зерен или блоков, расположенных на поверхности сжимаемых листов ме-

талла, и реальные силы $F_{\text{во}}$ не становятся слишком большими, как при расчете для бесконечной среды. Силы отталкивания $F_{\text{во}}$ двух контактирующих сферических частиц в плазме пропорциональны N^2/R или R :

$$F_{\text{во}} = K \cdot N^2/R \text{ или } F_{\text{во}} = K1 \cdot R^5.$$

Здесь K , $K1$ — константы. Для двух больших шаров радиусом R расчетные силы $F_{\text{во}}$, пропорциональные R^5 , также становятся уже весьма большими, доступными прямым измерениям. Вероятно, реальные силы $F_{\text{во}}$ у больших шаров также меньше расчетных. Для более крупных пылинок в пылевом кристалле эти силы также, вероятно, окажутся меньше, чем по расчету, как и для двух листов металла.

Пониженное отталкивание для маленьких пылинок согласуется с известным фактом: тонкие порошки более склонны к некоторой начальной стадии спекания, к «слеживанию», к образованию как бы твердых тел с небольшой прочностью. Насыпанные бурты из тонких порошков имеют повышенный угол естественного откоса; они не осыпаются при таких углах, при таких нагрузках, как более крупные частицы.

Более крупные пылинки не «слеживаются», и после длительного хранения в контейнере свободно высыплются из него в виде пылевого газа из одиночных пылинок.

Другие следствия

Рассмотрим другие следствия из предположения о том, что пылевой кристалл формируется силами $F_{\text{во}}$ волнового отталкивания между пылинками при электростатическом притяжении заряженных пылинок и ионов плазмы.

Возможен, видимо, пылевой кристалл и из электронейтральных пылинок, без зарядов Ze на пылинках, без ионно-электронной плазмы в пространстве между ними. Интересен был бы эксперимент, в котором в экспериментальной камере в начальный момент нет (или очень мало) ионно-электронной плазмы. В этом случае при введении небольшого количества пыли, видимо, получился бы пылевой газ из электронейтральных пылинок, в котором не было бы электростатического притяжения, и действовали бы лишь силы волнового отталкивания пылинок $F_{\text{во}}$. Если добавлять пыль, или сжимать систему, (как это обычно делают в физических экспериментах с газами) то можно снова вернуться к плотности, достигнутой на рис. 3.14, 3.15, и, соответственно, к упорядоченным пылевым

кристаллам. На пылевом кристалле без электрических зарядов было бы проще обсуждать роль структурных квантовых сил $F_{ст}$.

При комнатных температурах молекулы воздуха имеют скорость теплового движения около скорости звука (360 м/с). Пылинка диаметром около 1 мкм может иметь число частиц и массу m примерно на 9 порядков больше, чем молекула. Скорость ее теплового движения пропорциональна $m^{-0.5}$ ($v^2 = 3kT/m$) и будет иметь величину порядка 1 см/с. Примерно такую скорость теплового движения пылинок, видимо, в принципе можно наблюдать в пылевых системах.

Считается, что почти полное прекращение теплового движения в газе — это конденсация Бозе — Эйнштейна (БЭК) в пространстве импульсов. Материалы раздела 3.1 и предлагаемая модель приводят к выводу, что упорядочение-кристаллизация, т.е. переход порядок-беспорядок, — это конденсация БЭК в пространстве координат. В обсуждаемых экспериментах с пылевыми кристаллами можно, видимо, пытаться «визуально наблюдать» ту и другую конденсацию Бозе — Эйнштейна.

Квантовые эффекты мы обычно представляем как неклассическое волновое движение частиц в форме распространения пакетов волн де-Бройля. В обычных физических опытах мы наблюдаем лишь отдаленные последствия таких представлений о природе квантовых эффектов. В обсуждаемых экспериментах с пылевыми кристаллами можно пытаться «непосредственно визуально наблюдать» квантовые явления на уровне отдельных частиц, и уточнять очень важные фундаментальные представления о том, что же такое сами эти квантовые эффекты. В частности, можно надеяться детально проследить динамику перемещений, обусловленных квантовыми эффектами, силами $F_{во}$, получить аргументы для решения вопроса о том, являются ли квантовые эффекты особенностями движения или же особенностями взаимодействия частиц.

Система двух пылинок с электрическими зарядами противоположного знака была бы интересна и сама по себе, а не только для оценки «параметра решетки» пылевого кристалла, как выше. Так как здесь всего две частицы (пылинки), то сила кулоновского притяжения их известна точно, если нет плазмы. Можно было бы точно определить и силы волнового отталкивания $F_{во}$ между пылинками по формуле (3.19) из условия их равновесия с кулоновским притяжением пылинок.

Такой эксперимент в определенной мере был бы подобен опыту Кулона 1784 г. Как известно, до его измерений наблюдали и знали только отдаленные следствия электростатических взаимодействий. В приборе Кулона с заряженными шариками на крутильных весах удалось детально наблюдать всю динамику сближения, затем колебания зарядов около их положения равновесия, а в точке

равновесия точно определить само значение силы взаимодействий, затем написать сам точный закон Кулона.

При столкновениях элементарных частиц наблюдается ряд квантовых эффектов, поэтому интересно было бы наблюдать столкновение пылинок, при котором они сближаются по инерции до расстояния, меньшего равновесного радиуса R_0 и определять квантовые силы $F_{во}$ на малых расстояниях. Интересно также столкновение пылинки со стенкой и др.

В сплошном пылевом кристалле иногда начинала образовываться полость, рис. 3.16; это был один из самых неожиданных результатов экспериментов на МКС. Возможно, интенсивное квантовое отталкивание $F_{во}$ крупных частиц пыли с большими зарядами Z «растягивает» всю систему, в том числе и электронно-ионную плазму между пылинками. Части этой плазмы оказывается энергетически выгоднее перетечь в полость, особенно если удастся перенести туда часть заряда с пылинок, и образовать в полости более плотную структуру ионной плазмы без пылинок.

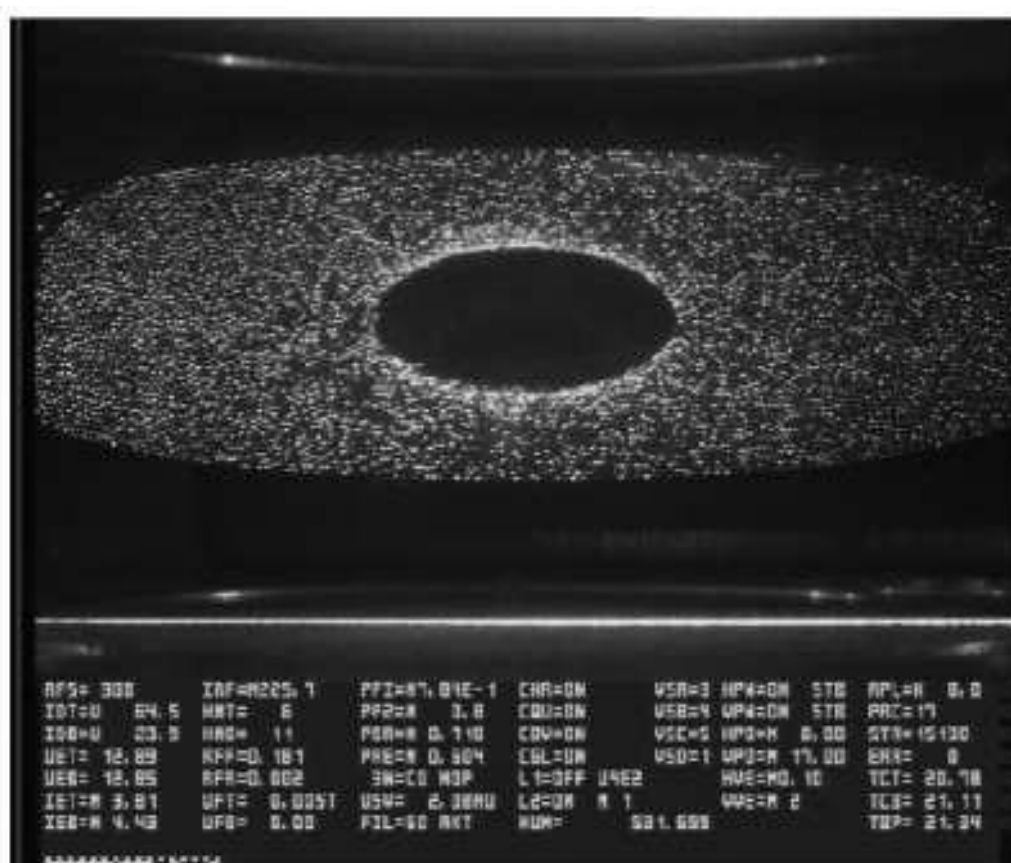


Рис. 3.16. Полость, образовавшаяся в пылевом кристалле [195]

Подобным образом жидкая эвтектика при кристаллизации распадается на зерна почти чистых компонентов. Полость в пылевом кристалле можно уподо-

бить такому зерну эвтектики размером порядка 1 мм или 0,1 мм. В космических эксперименте видны лишь пылинки, и невидим второй компонент пылевого кристалла — молекулярно-ионная плазма. Зерно такой эвтектики при большом увеличении представляется макроскопическим образованием, поэтому выделение такого зерна, не содержащего пылинок, выглядит как удивительное образование большой области пустоты, обширной полости внутри кристалла. При нагреве и плавлении зерна эвтектики обычно сливаются в гомогенную жидкость; интересно было бы наблюдать такой процесс на пылевом кристалле с полостью.

Аналогично в опытах с движением пылинок в космическом вакууме можно надеяться детально проследить динамику перемещений, обусловленных квантовыми эффектами, силами $F_{во}$, уточнять на опыте закон таких квантовых отталкиваний.

Можно пытаться наблюдать тепловое колебание в такой молекуле из двух пылинок, и его скачкообразное прекращение, «квантовое вымораживание» движения при определенном понижении температуры, а также другие квантовые эволюции системы.

Если сделать какую-то дифракционную решетку с ячейками размером, например, порядка 10 мкм, то, возможно, удастся наблюдать «дифракцию» малых пылинок, проходящих через эту решетку. До сих пор не удавалось наблюдать дифракцию частиц крупнее молекул.

В целом на пылевых кристаллах в принципе можно, видимо, «непосредственно визуально наблюдать» многие квантовые эффекты. В обычных экспериментах мы наблюдаем лишь отдаленные последствия этих эффектов.

***Колебания двух независимых решеток
в двухкомпонентном пылевом кристалле.
Пылевые «ДНК-структуры», подобные молекулярным***

Можно пытаться моделировать качественное различие в поведении систем из одинаковых и неординарных частиц, *своих и чужих* частиц, то есть пылинок основного компонента и примеси, которое для обычных кристаллов обсуждается выше в разделе 3.2. Например, интересно было бы выявить повышенную подвижность в пылевом кристалле частиц примеси, что соответствовало бы опытным данным о повышенных коэффициентах диффузии примесей в обычных кристаллах.

В двухкомпонентном идеальном газе компоненты по определению «не чувствуют» друг друга. Квантовое статистическое притяжение атомов данного ком-

понента действует лишь на свои атомы, не действует на чужие атомы других компонентов. Квантовые структурные силы каждого компонента приводят к независимой кристаллизации каждого из них, к образованию двух независимых решеток, которые могут колебаться как целое относительно других решеток.

Создается впечатление, что именно такое колебание двух независимых пылевых решеток относительно друг друга наблюдается в видеоролике «Космический эксперимент» о пылевом кристалле, рис. 3.17. Темные более крупные частицы образуют решетку «первого компонента», и светлые частицы — свою «решетку примеси». Решетка светлых частиц колеблется как целое относительно решетки темных частиц с большой амплитудой порядка половины параметра решетки. Эти «частицы примеси» движутся синхронно, сохраняя правильную собственную решетку. Правда, число частиц в кадре невелико, и за 5 секунд, представленных на ролике, проходит лишь около десяти колебаний, но относительные колебания двух жестких решеток представляются очевидными.



Рис. 3.17. Двухкомпонентный пылевой кристалл. На видеоролике [195] видны колебания «кристаллической пылевой решетки» примеси (светлые частицы) относительно решетки основного компонента (темные частицы)

Выше сделан вывод, что внутримолекулярные структуры, как и структуры сложных кристаллических решеток, не получатся в модели из одних лишь обычных химических связей. Это наглядно подтверждается тем, что из пылинок в ва-

кууме получается спиральная структура, подобная молекуле ДНК, причем без контакта пылинок, то есть вообще без участия химических связей, рис. 3.18. Очевидно, такую структуру создают дальнедействующие квантовые структурные силы $F_{ст}$. Можно предполагать, что такие сложные структуры указывают на соответствующую сложную геометрию самих квантовых эффектов.

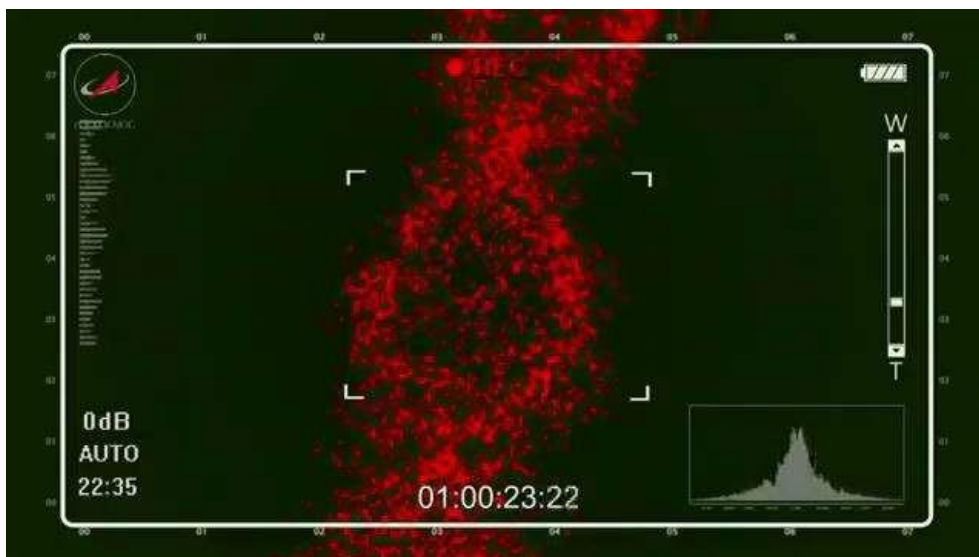
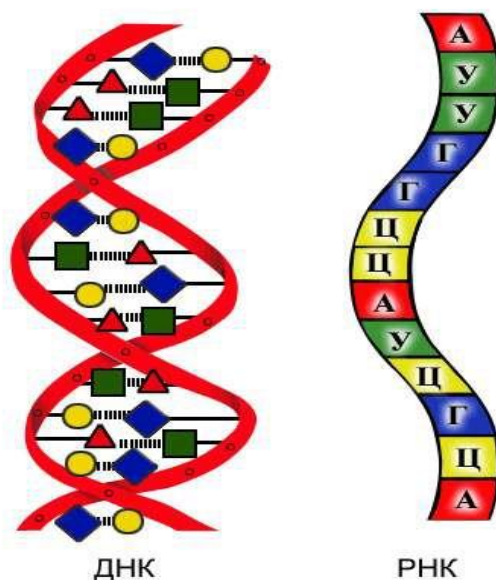


Рис. 3.18. Структуры ДНК- и РНК-молекул (вверху) и структура типа ДНК, образованная пылевой плазмой в космическом эксперименте на МКС [196]

Структуры типа ДНК или РНК определяют наследственность живых организмов, поэтому их понимание очень важно. Предполагается, что здесь ключ к биологическому совершенствованию живых организмов, к «созданию человека с заданными характеристиками», даже к «практическому бессмертию». Поэтому идет огромная работа по расшифровке этих структур и по их истолкованию, которое сейчас выполняется, естественно, на основе представлений об обычных химических связях между атомами таких молекул. Но теперь становится понятно, что в образовании таких структур участвуют также качественно иные силы — квантовые структурные взаимодействия $F_{ст}$. Подобные структуры образуют даже пылинки в вакууме без химических связей. Учет структурных сил позволит, очевидно, дать более адекватное истолкование также и структур «молекул наследственности» и самих явлений наследственности.

Сопоставление пылевых и обычных кристаллов

Считается, что упорядочение-кристаллизация при образовании обычных кристаллов идет по тому же механизму, как и упорядочение в уплотняемой системе жестких сфер, за счет отталкивания жестких сердцевин атомов-шариков; «кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении». В этом случае упорядочение в разных веществах должно наступить при одинаковой плотности упаковки жестких сердцевин атомов, именно при $V_0/V = 0,55$, как и в системе жестких сфер. Кристаллизация завершается при такой плотности системы, когда объем жестких сфер V_0 составляет 55 % от общего объема V системы [55]. При обычных потенциалах межатомного взаимодействия такая плотность системы достигается в модели при приведенной температуре $(RT_{пл}/U_{вз}) = 0,02$.

Но в действительности кристаллизация наступает при более высокой температуре и меньшей плотности системы; приведенная температура плавления примерно в 2–3 раза выше расчетного значения 0,02 у веществ с наименьшей интенсивностью атомарных квантовых эффектов и примерно в 5 раз выше у легких легкоплавких веществ, которые имеют высокую долю вымороженных связей. Химические связи и квантовые эффекты выступают в соответствующих корреляциях как два фактора, которые примерно в равной степени определяют температуру плавления, дают примерно одинаковые коэффициенты корреляции с величиной $(RT_{пл}/U_{вз})$. Так, тугоплавкие тяжелые элементы в точке плавления имеют пониженную долю вымороженных атомов (меньше 10 %), но высокую плотность упаковки жестких сердцевин атомов (например, 80 %), пониженную амплитуду колебаний, $A/d < 0,1$. У кристаллического гелия, наоборот, доля вы-

мороженных атомов приближается к 100 %, но плотность упаковки невелика, видимо, порядка 10 %, амплитуда колебаний приближается к периоду решетки. Приведенная температура кристаллизации тугоплавких элементов мала, (0,03–0,05), у легкоплавких она составляет примерно 0,10 [7, 8]. В этой книге такие корреляции рассмотрены в главе 6.

Наибольшую степень квантовости и, соответственно, наименьшую плотность упаковки сердцевин атомов имеют «квантовые кристаллы» гелия-4 и гелия-3; они дают крайние точки в отмеченных корреляциях. Сжимаемость гелия примерно на 4 порядка величины больше, чем у обычных кристаллов; это свидетельствует о том, что жесткие сердцевин атомов очень далеки от соприкосновения друг с другом, от состояния «плотно сжатой толпы». Плотность упаковки жестких сердцевин атомов мала, видимо, порядка 10 %. Как у пылевого кристалла, так и у кристаллического гелия, очень мала прочность; у гелия она соответствует прочности слабого студня, примерно на 5 порядков меньше обычных значений для кристаллов. Поверхность «твердого» гелия легко взбалтывается от качаний прибора.

В этом плане гелий наиболее похож на пылевой кристалл. Он также кристаллизуется почти без влияния химических связей, почти без отталкивания жестких сердцевин атомов, в основном за счет квантовых эффектов, структурных сил $F_{СТ}$, за счет которых, видимо, образуется и структура пылевого кристалла, обладающая некоторой жесткостью.

Видимо, как пылевой кристалл, так и кристаллический гелий целесообразно рассматривать как «кристаллический идеальный газ», который отличается от обычного газа тем, что он прошел конденсацию Бозе — Эйнштейна (БЭК) как по импульсам, так и по координатам частиц. Под влиянием квантового статистического притяжения частицы сосредоточились («конденсировались») на низшем энергетическом уровне как по скорости движения, так и по конфигурации, т.е. по форме ячеек структуры, по координационному числу Z . В этом плане результат конденсации БЭК пылинок только по импульсам можно пытаться рассматривать как переход в «сверхтекучую пылевую жидкость» и искать ее аналогии со сверхтекучим жидким гелием He II.

ГЛАВА 4. КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ, ЕЕ ЗЕНИСТАЯ ИЛИ БЛОКОВАЯ СТРУКТУРА

4.1. Введение. Традиционная модель и квазикристаллические свойства

К счастью, физики обычно не читают работ металлургов. Но иногда, видимо, кто-то вчитается, приходит в ужас, и начинается очередная перебранка.

Из дискуссии

В металлургии давно и успешно применяются такие воздействия на жидкий металл, которые *незаконны* с точки зрения традиционной кинетической теории, не должны давать какого-либо эффекта, или, как иногда говорят, *противоречат физике*. Ряд таких воздействий позволяют получить при последующей кристаллизации расплава более мелкозернистый слиток с улучшенными механическими свойствами. Для измельчения зерна и других изменений в промышленности широко применяется ультразвуковая обработка расплава [147]. Подобное действие оказывают также *озвучивание* жидкого металла звуковыми частотами, «потоковая обработка», т.е. интенсивное перемешивание расплава, а также перегрев выше определенной температуры — «термевременная обработка» расплава (ТВО). Такие явления становятся понятными, если предположить, что в расплаве могут сохраняться зерна или блоки расплавленного поликристалла, и эти зерна могут измельчаться и разрушаться перечисленными воздействиями на жидкость.

При последовательном анализе методами традиционной теории получается, что такие воздействия на жидкий металл не должны давать какого-либо результата. В компьютерных экспериментах структура релаксирует, приближается к равновесию за время счета, соответствующее времени жизни системы менее наносекунды (10^{-9} с). Максвелловское время τ релаксации атомарной структуры расплава (перехода в равновесное состояние) имеет величину, порядка периода колебания атома τ_0 например, 10^{-13} с:

$$\tau = \eta / G = 10^{-4} / 10^9 = 10^{-13} \text{ с} = \tau_0,$$

и жидкий металл должен почти мгновенно *забывать* о перечисленных воздействиях. Между тем опыт свидетельствует о длительной *памяти* расплава о таких влияниях и даже о его *наследственности*. При расплавлении крупнозернистого металла и его обратной кристаллизации снова получается крупнозернистый слиток, а при переплавке мелкозернистого металла снова получается мелкозернистая структура. Наследуются даже тонкие особенности зерен эвтектики, например, розеточные или глобулярные формы выделения зерен графита в стали.

Наблюдается также частичное расслаивание гомогенного, казалось бы, расплава, при его центрифугировании или обычном отстаивании. При выдержке в течении нескольких часов тяжелый компонент накапливается в нижней части вертикальной трубки с расплавом, а более легкий — в верхней. Такое расслоение невозможно в гомогенном расплаве, но возможно при существовании достаточно крупных зерен почти чистых компонентов, соответствующих зернам поликристаллического состояния.

Таких эффектов не должно быть с традиционной точки зрения. Тем более неприемлемыми для теоретиков представляются те объяснения этих явлений, которые приводят исследователи металлургических процессов. Поэтому периодически вспыхивают острые ожесточенные дискуссии, которые для краткости часто называют *спорами физиков и металлургов*. Конечно, здесь правильнее было бы говорить не о физиках вообще, а о радикальных сторонниках традиционной кинетической теории, о ее приверженцах. Подобные споры возникают и по свойствам других жидкостей (например, воды), которые оказываются практически важными и поэтому интенсивно исследуются экспериментально. В общем случае можно говорить не о противостоянии физиков и металлургов, а о спорах теоретиков и экспериментаторов. При этом некоторые теоретики обобщают обширный экспериментальный материал, исходят из опытных данных, и поэтому в этих спорах нередко оказываются на стороне экспериментаторов или металлургов. Ярким примером здесь является Я.И. Френкель, выводы которого не находили понимания у коллег-физиков, но охотно принимались металлургами.

Здесь ясно проявляется противоречие традиционной идеологии и действительности, теории и опыта. Те приемы, которые для металлургов являются обыденной, даже рутинной производственной (или исследовательской) практикой, *противоречат физике* с точки зрения приверженцев традиционной кинетической теории. Когда вспыхивает подобная дискуссия, исследователи-металлурги часто просто не могут понять — почему вдруг их *начинают клеймить* за опи-

сание тех рутинных приемов плавки, которые успешно применялись десятилетиями, но до сих пор никого не интересовали?

Подобные расхождения теории и опыта наблюдаются и при анализе других жидкостей, например, аномалий воды. Ряд таких явлений получает естественное объяснение, если принять, что жидкость при плавлении может наследовать зернистую структуру поликристалла и передавать ее затем новому поликристаллическому материалу при последующей обратной кристаллизации. Если межатомная структура релаксирует, приходит к равновесию почти мгновенно, за $(10^{-9}-10^{-13})$ с, то зернистая структура жидкости, может, очевидно, сохраняться, по крайней мере, несколько часов или дней. Процессы, определяемые обычными химическими связями, имеют характерное время, например, порядка пикосекунды или наносекунды. Зернистая структура жидкости, наследуемая от поликристалла, определяется дальнедействующими структурными эффектами; перестройки зернистой структуры имеют, очевидно, большое характерное время, например, порядка нескольких часов.

В традиционной компьютерной модели не получается реальный строгий дальний порядок и, соответственно, не получится зернистая структура. Традиционная теория мало что может сказать о зернистой структуре поликристаллов и, соответственно, мало занимается этой структурой, размером и видом зерен. Приемы выращивания крупных правильных красивых монокристаллов приходится подбирать эмпирически. Аналогично подбирают приемы получения поликристаллических веществ с зернами определенного вида и размера.

Между тем зернистая структура поликристаллов оказывается очень важной для получения материалов с нужными механическими и физическими свойствами. Многие металловеды очень много времени проводят за приготовлением и анализом шлифов с ясно выраженной зернистой структурой. Найдено много важных эмпирических зависимостей между особенностями этой структуры и свойствами материала.

Если зернистая структура поликристаллического вещества почти не попадает в зону основных интересов традиционной теории, то тем более эта теория не может принять зернистую структуру жидкости. Зерна поликристалла — маленькие кристаллики с дальним порядком, которые охватывают, например, $10^{12}-10^{18}$ атомов. Каждое зерно может дать характерную «монокристаллическую» дифрактограмму дальнего порядка, если пучок излучения узкий и весь рассеивается одним зерном. Сейчас получены уже и «монокристаллические» электронограммы от отдельных крупных зерен жидкости.

В традиционной теории считается, что зернистая структура, как и другие отличительные свойства кристаллического вещества, получается в результате упорядочения-кристаллизации. Зерен не может быть в жидкости, как не может быть и других квазикристаллических свойств, причиной которых является, согласно теории, дальний порядок. Отсюда периодические ожесточенные споры физиков и металлургов, теоретиков и экспериментаторов.

В предлагаемой модели как отличительные свойства кристалла, так и квазикристаллические свойства жидкости обусловлены структурными силами $F_{ст}$, например, с потенциалом () и с радиусом дальнего действия 10^4-10^6 периодов решетки. У жидкости полный комплекс квазикристаллических свойств появляется, очевидно, тогда, когда становятся значительными структурных взаимодействий $F_{ст}$. Если реальная вязкость жидкости становится уже заметно больше, чем расчетная вязкость по формулам теории простой жидкости, если возникает жесткость структуры и энергии активации E , появляются квазикристаллические свойства. Жидкость переходит от состояния простой перегретой жидкости в состояние реальной жидкости с заметными взаимодействиями $F_{ст}$ и с квазикристаллическими свойствами. Вода проявляет такую повышенную вязкость уже около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; теоретически здесь уже появляются квазикристаллические свойства. Экспериментально выявлять их легче и удобнее при более низких температурах, где жесткость структуры и энергии активации E значительно выше, и, следовательно, интенсивность структурных сил больше, а квазикристаллические свойства (или аномалии воды) более явно выражены.

В компьютерной модели зернистую структуру, как и дальний порядок, невозможно получить при одних лишь обычных взаимодействиях. Элементы дальнего порядка появляются при наложении структурных сил типа (1.2). Если с потенциалом (1.2) в модели получается дальний порядок (раздел 2.5), то, очевидно, элементы такого дальнего порядка и зернистую структуру можно получить в модели уже и при температуре жидкого состояния.

Известно, что зерна поликристаллического твердого металла измельчаются при деформации сдвигами разных направлений, например, при интенсивной ковке. Зерна часто измельчаются также при полиморфных превращениях, особенно если происходит новая трудная перекристаллизация металла, или процесс ведут при быстром и глубоком переохлаждении.

При большой деформации в одном направлении зерна вытягиваются в направлении сдвига; такие вытянутые зерна, такую текстуру имеет проволока после глубокой вытяжки или прокатанный металл. Далее, если твердый металл выдержать при повышенной температуре (у железа — выше $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$) то зерно

растет; происходит рекристаллизация. Соседние зерна сливаются и укрупняются. Можно предполагать, что аналогичные изменения происходят и с зёрнами в жидкости. Такое предположение приводит к ряду правильных выводов.

У расплава микрообъемы жидкости претерпевают много разнонаправленных сдвигов при обработке расплава ультразвуком, примерно как у твердого металла при ковке; зерно жидкости при озвучивании измельчается, в чем мы убеждаемся после кристаллизации. Зернистая структура жидкости невидима при обычном исследовании расплава, но обнаруживаются, *как при проявлении фотопленки*, при кристаллизации. Слиток, наследующий зернистую структуру озвученного расплава, получается более мелкозернистым.

У сплавов на основе жидкого железа около температуры $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ наблюдается «полиморфное превращение» с резким изменением как вязкости, так и рентгенограммы, с почти скачкообразным изменением ряда свойств и структуры. Здесь происходит, очевидно, измельчение зерна в расплаве, так как жидкий металл, прошедший такое превращение, дает при кристаллизации более мелкозернистый слиток. Это явление, очевидно, аналогично измельчению зерна поликристалла при перекристаллизации в точке полиморфного превращения или фазового перехода.

Если твердый металл претерпевает глубокую деформацию, происходит большой сдвиг в одном направлении, то зерна из равноосных превращаются в вытянутые. Говорят, что образуется текстура в виде колоний параллельных вытянутых зерен. Средний размер зерна по одной оси может намного превосходить размер по другим осям. Такая текстура наблюдается, например, на зернах проволоки, которая получена глубокой вытяжкой. Зерна вытягиваются по оси проволоки при ее волочении.

Подобную деформацию В.П. Майборода и соавторы задавали микрообъемам жидкого металла, заставляя его втекать в тонкую длинную кварцевую трубку. После затвердевания в трубке зерна твердого металла оказались вытянутыми по оси трубки, и образовали текстуру, подобную текстуре проволоки [29]. Видимо, зерна жидкости вытягиваются при ее течении и затем наследуются твердым металлом при кристаллизации.

Цель первых трех разделов этой главы — анализ явлений, которые кратко перечислены здесь, и которые связаны, очевидно, с зернистой структурой жидкости, с предполагаемым наследованием зернистой структуры при плавлении и кристаллизации.

Споры теоретиков и экспериментаторов. Состояние вопроса

— Не-ет, свободную дискуссию
нельзя открывать. Ни в коем слу-
чае! Тут такая рубка начнётся!
Мужики же в топоры кинутся!

*Из обсуждения регламента
на оргкомитете конференции*

Согласно традиционным взглядам, кристаллическое вещество имеет ряд отличительных свойств, которые жидкость не может иметь даже в зародышевом виде, даже с очень малой интенсивностью. Эти свойства обусловлены наличием жесткой кристаллической решетки, дальним порядком, которого нет в жидкости. К таким отличительным свойствам кристалла относятся:

а) дальний порядок в структуре и огранка, зернистая структура поликристаллов;

б) жесткость структуры, большие реальные энергии активации E , механическая прочность, упругость сдвига;

в) способность к «точечным», скачкообразным изменениям типа решетки, к структурным фазовым переходам, к полиморфным превращениям. Превращения приводят к особенностям на политермах свойств;

д) длительная «память» о внешних воздействиях, большие времена релаксации (часы, дни и более).

Это положение очень «устоялось», представляется обычно настолько очевидным и привычным, что оно не требует не только обоснования, но и упоминания. Действительно, опыт моделирования убеждает в том, в традиционной модели жидкости нельзя получить такие свойства даже в очень ослабленном, зачаточном виде. Но теперь ясно также, что такие свойства невозможно «честно» получить и в традиционной модели кристалла. Для их моделирования нужно вводить в программу компьютерного эксперимента качественно иные взаимодействия, например, структурные силы $F_{ст}$ с потенциалом (1.2).

В традиционной теории и в традиционной компьютерной модели жидкости невозможны квазикристаллические свойства, но они регулярно выявляются на опыте. Поэтому неизбежно вспыхивают дискуссии теоретиков и экспериментаторов, которые для краткости жаргонно называют *спорами физиков и металлургов*.

Такие споры часто оказываются ожесточёнными, что характерно для идеологических противостояний. Экспериментаторы *открывают* на опыте такие

свойства жидкости, теоретики **закрывают** их, исходя из теоретических соображений, так как в традиционной теории таких свойств **не может быть**.

Еще в 1960-е гг. вспыхнула такая дискуссия по результатам центрифугирования жидкого чугуна и других металлов, главным образом по опытам Самарина-Вертмана. После центрифугирования легкий углерод чугуна оказывался преимущественно в одном конце ампулы, а тяжелое железо — в другом. Такое «частичное расслоение» невозможно в случае гомогенного расплава, но вполне возможно в том случае, если в жидком чугуне после расплавления сохраняются достаточно крупные зерна углерода, соответствующие зернам твердого чугуна.

Сейчас подобное частичное расслоение расплавов получено уже не только при центрифугировании, но и при простой выдержке вертикальной трубки с расплавом, при его отстаивании (как в бутылке молока).

Много споров прошло по данным о взаимодействиях коллоидных частиц на больших расстояниях порядка микрона и более. Теоретики то соглашались с тем, что на опыте частицы **как будто действительно как-то чувствуют друг друга**, то отвергали истолкования данных опыта экспериментаторами или даже побуждали их «отречься» не только от истолкований этих данных, но и от самих данных. Если мы выходим из-под давления традиционной идеологии, признаем существование структурных сил $F_{ст}$ типа (1.2) с радиусом дальнего действия R порядка коллоидного параметра $L \sim 1 \mu\text{м}$, то причина споров отпадает.

Нам пришлось участвовать в спорах по «полиморфному превращению или фазовому переходу» в сплавах железа около $1\ 640\ ^\circ\text{C}$. Здесь жидкая сталь проявляет «особенности» на политермах свойств. В частности, отчетливо выявлялись «аномалии» вязкости, изломы или ветвление ее политерма, даже скачки вязкости. Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов обнаружили здесь в ряде расплавов изменение дифрактограмм, то есть интенсивную перестройку структуры в сравнительно узком интервале температур порядка нескольких десятков градусов [111]. Такие изменения структуры, сопровождающиеся значительными изменениями свойств, принято считать доказательством структурного превращения или фазового перехода.

Перегрев жидкой стали выше $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ называют термо-временной обработкой металла [24], ТВО. По данным [112], ТВО применяется при выплавке 70 марок стали на десятках заводов страны, а также в производстве многих алюминиевых сплавов, чугунов, аморфизирующихся расплавов и др. [112]. Обычно она приводит к измельчению зерна, значительному повышению пластичности металла (на 30 %) и др.

Однако полиморфное превращение в жидкости противоречит традиционной идеологии; это противоречие долго оставалось незамеченным, но около 1985 г., как говорят исследователи-металлурги, их вдруг *начали клеймить* за описание старых рутинных способов обработки жидкого металла. Вспыхнули острые споры. В течение 1985 г. журнал «Известия вузов. Черная металлургия» опубликовал много статей за и против «полиморфного превращения» в жидком железе около 1640 °С. Тогда казалось, что физики *вообще разгромили* металлургов (или экспериментаторов). Многие исследователи после этих споров на 10–15 лет перестали публиковать свои дифракционные данные об изменениях структуры сплавов и об изменениях их свойств в области обсуждаемого превращения. Даже в опытных данных по аномалиям вязкости в большинстве на какое-то время оказались те экспериментаторы, которые не находили этих аномалий в области перехода. Авторы обобщающей книги [114] приводят 7 групп исследователей, обнаруживающих аномалии, и 8 групп, по данным которых аномалии не выявляются или почти не выявляются. Видимо, аномалии отчетливо видны при измерениях вязкости в вискозиметре Швидковского, методом крутильных колебаний, при мягких воздействиях на расплав. При жестких механических воздействиях в вибрационном вискозиметре они незаметны. Зернистая структура жидкого металла может разрушаться интенсивными вибрациями, и тогда аномалий часто не видно.

Многие исследователи жидких металлов после 1985 г. 10–15 лет не публиковали накопленные данные по этому превращению. Затем такие публикации постепенно возобновились, но всячески смягчалась терминология, *чтобы не сердить физиков*. Основной термин последовательно смягчался. Вместо «полиморфного превращения» и «фазового перехода» в жидком железе говорили о «структурных перестройках», «превращениях». Затем говорили лишь об «аномалиях политерм», об их «ветвлении» и «особенностях» политерм вязкости и других свойств. Однако это чисто словесные смягчения. Сочетание подобных особенностей на политермах структуры и свойств и является тем признаком, по которому уже давно принято констатировать полиморфное превращение.

Такие ожесточенные дискуссии развивались примерно по одной схеме. Экспериментаторы постепенно накапливали данные по какому-либо квазикристаллическому свойству расплава, будь то тенденция к его расслоению, дальнего действия включений или «полиморфные превращения» в расплаве. Затем приверженцы традиционной теории осознавали, что эти данные противоречат их теории, и вспыхивали споры. Обычно теоретикам удавалось найти недостатки в объяснениях полученных данных, или даже поставить под сомнение сами эти данные,

так что на какое-то время такие данные переставали публиковать. Но через постепенно такие публикации возобновлялись, лишь со смягченной терминологией в истолкованиях. Примерно так же изменялось и восприятие тех обобщений данных опыта, которые выполнил Я. И. Френкель.

Прошло также много не столь широких или местных споров по этим темам. Так, в Свердловске (Екатеринбурге) известна дискуссия еще 1950-х гг. по работам И.М. Кочнева, заведующего лабораторией цветной металлургии Института металлургии Уральского филиала АН СССР. Он добился обсуждения этого вопроса на физическом семинаре ИФМ УФАИ, руководимом академиком С.В. Вонсовским, был раскритикован и в дальнейшем почти не возвращался к этому вопросу. Известна дискуссия по кластерным моделям жидкого металла, предложенным И. А. Новохатским, В.И. Архаровым, и др. [58].

Нередко на конференциях экспериментаторы (или «металлурги») в большинстве докладов сообщали все новые данные, например, об особенностях поли-терм и изотерм, тогда как в теоретической секции той же конференции одно упоминание о таких свойствах вызывало недоумение, резкое неодобрение или же «длительное трудное замешательство».

Например, на IV Всесоюзной конференции по структуре и свойствам металлов и шлаков (Свердловск, сентябрь 1983 г.) в результате обобщения таких доводов было предложено вообще отказаться от самого термина «квазикристалличность» как не отвечающего физической реальности (профессор Е. И. Харьков). С другой стороны, предлагалось, «если уж не проходит махровый квазикристаллизм, то строить не столь грубый, компромиссный, более гибкий квазикристаллизм» (В.Н. Клименков), ибо нужно же объяснять структурные перестройки в жидкости.

Часто во время таких дискуссий физики (точнее — приверженцы традиционной теории) имеют преимущество за счет теоретической эрудиции и влияния в соответствующих инстанциях. Но через какое-то время постепенно наступает осознание того, что опытные данные или факты — *упрямая вещь*, и постепенно все возвращается *на круги своя*. Сейчас последствия многих таких споров уже сошли на нет, и многие споры уже забыты.

Такие своеобразные отношения теории и опыта ясно показывают, что новые опытные данные противоречат традиционной идеологии: она явно устарела. Традиционная теория говорит лишь, что «*этого не может быть*» об одних опытных фактах и ничего не может сказать о других.

Квазикристаллические свойства жидкости примечательны тем, что здесь прошло множество дискуссий, и противоречия традиционной теории и опыта достаточно хорошо обсуждены и ясно выявлены. Но имеются обширные другие массивы опытных данных, противоречащих теории, которые остаются не обсужденными, а соответствующие противоречия — не осознанными. В каждой главе этой книги обсуждаются такие массивы данных, противоречащих традиционной теории, но обычно эти расхождения теории и действительности по другим вопросам остаются не осознанными.

К сожалению, и споры по «квазикристаллизму» не доходят до идеологических истоков расхождения теории и опыта. Остается непонятным, почему для теоретиков неприемлемы большие массивы опытных данных, почему они хотят «проверить», оспорить, или сами эти данные, или хотя бы их истолкования. Споры часто концентрируются на точности измерений, на логической стройности обсуждения. К таким опытным данным часто предъявляются резко завышенные требования об их достоверности, точности, воспроизводимости. Такие требования почти эквивалентны непризнанию обсуждаемых фактов. Дискуссии не доходят до ясного вывода о том, что здесь традиционная теория явно противоречит опыту, и, следовательно, необходима ломка традиционной идеологии. Чтобы выйти из противоречий, нужно принять, что жесткость атомарных структур и их вид, а также дальний порядок и зернистая структура, определяются не обычными химическими связями, а качественно иными далекодействующими структурными эффектами, например, силами $F_{ст}$ типа (1.2).

Другие жидкости. Вода, аргон, силикаты

Вода — самая необычная субстанция на Земле.

Профессор В. Воейков, МГУ

Подобные конфронтационные дискуссии возникают и по свойствам других жидкостей, по которым накапливается много данных. При этом такие свойства традиционно объясняются особенностями обычных связей в данном веществе, и поэтому соответствующие теории получают свои для каждой группы веществ, и развиваются практически независимо от анализа других жидкостей.

Вода постоянно встречается в быту, в медицине, технике, в химии, в повседневной практике, и поэтому она хорошо изучена, в отличие, например, от жидкого аргона. Давно известны такие аномалии воды, как максимум плотности при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, минимум теплоемкости при $31\text{ }^{\circ}\text{C}$. За последние десятилетия выросла целая

богатая индустрия питьевой воды, изучено много биологических и медицинских эффектов действия на организм воды с различной предысторией. Выясняется, что можно приготовить «структурированную» воду, или «энергонасыщенную» воду. Такие свойства сохраняются долго, например, сутки и больше. Время релаксации молекулярной структуры по Максвеллу составляет примерно 10^{-12} с, и по традиционной теории вода должна почти мгновенно «забывать» о структурировании, энергонасыщении и всех других воздействиях. Однако реальная вода, долго «помнит» о внешних воздействиях, как и жидкие металлы.

Носителем такой длительной памяти не может быть молекулярная структура, релаксирующая за время порядка периода колебания. Можно предполагать, что таким долго сохраняющимся элементом структуры у воды, как и у металлов, является ее зернистая (или «надмолекулярная») структура, которую она может наследовать от льда и передавать ему при обратной кристаллизации.

Когда тщательно готовят «быстрый» и «сверхбыстрый» лед для соревнований конькобежцев мирового уровня, учитывается ряд особенностей льда, которые он наследует от исходной воды. Сейчас у льда найдено уже более 10 кристаллических решеток, полиморфных модификаций. В размытом виде подобные структуры прослеживаются и в воде.

Имеется много указаний на то, что вода, полученная из паров, отличается от «талой» воды, полученной таянием льда; вода долго «помнит свою наследственность», как помнит о различных внешних воздействиях. Иногда говорят, что вода — «одно из самых сложных и интересных веществ», в отличие, например, от жидкого аргона, который считается характерным примером простой жидкости, наиболее соответствующим традиционной теории. Хотя вода — одна из самых изученных жидкостей, но, согласно профессору В. Воейкову, «про воду мы знаем чрезвычайно мало. Только последние 15–20 лет стали интенсивно развиваться исследования воды как самой необычной субстанции на Земле». Примерно то же самое можно сказать и о жидкой стали, так как по ней также накоплено много данных.

По свойствам воды также начались острые разногласия между специалистами традиционной теории и «практиками», которые, например, профессионально отвечают за влияния разновидностей воды на живые организмы, за эффективность лекарств в виде водных растворов. Здесь также споры отличаются конфронтационностью и ожесточенностью, как и «споры физиков и металлургов». Подобные ожесточенные противостояния характерны для идеологических дискуссий, для столкновений враждующих религий и др. Благодаря обширным мате-

риалам в интернете ожесточенность таких споров о воде сейчас более общеизвестна¹¹, чем в спорах физиков и металлургов.

Пока по свойствам воды было немного данных, ее можно было считать простой или почти простой жидкостью, которая в целом соответствует традиционной кинетической теории. Сейчас накоплено много данных, у воды постепенно выявляется уже весь комплекс квазикристаллических свойств, которые невозможны в традиционной классической теории, и поэтому воспринимаются как странные, интересные, необычные и др. Так вода становится «самой необычной субстанцией на Земле». Обычными или нормальными считаются те явления, которые понятны в традиционной классической теории.

Сейчас «аномалии» каждой жидкости объясняются на основе особенностей ее химических связей. У воды ответственными за аномалии считаются полярные и водородные связи, у жидкого железа — особенности взаимодействий в переходных металлах, у силикатов — направленные кремнекислородные связи. Для каждой жидкости строится своя теория обсуждаемых «аномалий».

В предлагаемой модели причиной появления всех квазикристаллических свойств является нарастание атомарных квантовых эффектов при охлаждении, рост структурных взаимодействий F_{ct} типа (1.2). Можно предполагать, что у всех жидкостей формируется качественно одинаковый полный комплекс квазикристаллических свойств.

Вероятно, с водой можно выполнять те же приемы обработки жидкости, которые отработаны на жидкой стали: «термовременную обработку» воды, ультразвуковую обработку, и др. За счет «поточковой обработки», жидкой воды перед ее замерзанием можно готовить лед с текстурой, с вытянутыми зёрнами. За счет такой обработки жидкой стали готовятся слитки с такой зернистой структурой, как у проволоки после глубокой вытяжки.

У силикатов главной аномалией представлялась высокая вязкость, которая может, например, на 15 порядков величины превышать вязкость воды, жидких металлов, а также значения вязкости по формулам теории простой жидкости. Построен ряд теорий, согласно которым высокая вязкость объясняется направленными связями Si-O, которые образуют полимерные цепи, плоские или объемные сетки, каркасы, и др., разработана микрокристаллическая теория стекла и др.

¹¹ В интернете много отзывов о В.Л. Воейкове типа «он просто свихнулся», «он позорит МГУ» и др. Это примерно тот же стиль дискуссий, как и в «спорах физиков с металлургами». Такие дискуссии характерны для идеологических противостояний.

Отметим, что сейчас многие сведения или данные быстрее и удобнее отыскиваются обычным поиском через интернет, а не просмотром указанных в ссылках публикаций. Уменьшается необходимость скрупулезно приводить такие ссылки.

Сейчас ясно, что состояния со всеми значениями вязкости, доступными измерению, можно в принципе получить у любого вещества при переохлаждении и стекловании жидкости.

Каждая жидкость является «простой», соответствует традиционной теории в околокритической области, и имеет приведенную вязкость «как перегретая вода». Каждую жидкость при охлаждении и переохлаждении можно «провести» через все состояния типа «густой мед», «мягкий асфальт», застекловать и довести до полного затвердевания с повышением вязкости на 20 порядков величины, даже если мы не можем приписать данной жидкости направленность связей. Часто промежуточные состояния малоустойчивы и имеют небольшое время жизни, но это неважно при анализе вязкости.

На примере кристаллизации аргона надеялись найти *атом водорода* всей теории затвердевания и прочности, выявить основную суть затвердевания в его наиболее простой и ясной форме. «Простейшее твердое тело — это, по-видимому, кристаллический аргон, атомы которого связаны ван-дер-ваальсовыми силами» (Займан). Отсюда международные программы исследования аргона. Аргон и металлы долго были и часто остаются также одним из самых популярных объектов компьютерного моделирования, в частности, методом молекулярной динамики.

Но сейчас накопилось уже много данных о «непростом» поведении жидкого железа, и его пришлось исключить из числа простых жидкостей; обычно это объясняют тем, что железо — переходный металл побочной подгруппы Периодической системы. Теперь считается, что вполне простыми следует считать лишь «хорошие» металлы основных групп таблицы Менделеева. Эти металлы исследованы значительно меньше, чем железо; вполне возможно, что при более подробном исследовании они также окажутся явно не простыми уже и выше точки плавления.

Накапливаются данные и о непростом поведении аргона. Его вязкость и ее температурный коэффициент около точки плавления уже в несколько раз превышают значения теории простой жидкости [8]. Видимо, основное «достоинство» аргона состоит в том, что он труднодоступен, и по нему мало данных, особенно в состоянии переохлаждения.

Полные политермы вязкости длиной 20 порядков величины всех веществ качественно одинаковы. Наше мнение о резком различии природы аргона и кремнезема вызвано в основном тем, что методы перегрева и переохлаждения жидкостей сейчас мало разработаны, поэтому мы знаем лишь небольшие «кусочки» этих полных политерм, причем нам известен лишь отрезок политермы с малой вязкостью у аргона и с высокой вязкостью — у силикатов. Но сейчас уже ясно,

что кремнезем можно перегреть до вязкости аргона, а аргон переохладить до вязкости кремнезема.

Каждая жидкость считается простой, пока изучены лишь ее состояния с малой вязкостью. По мере накопления данных, очевидно, у каждой жидкости можно найти множество «аномалий», т.е. несоответствий теории простой жидкости. При тщательном изучении любая жидкость может показаться «самой необычной субстанцией», какими уже представляются вода и жидкая сталь. В пределе, очевидно, у каждой жидкости можно выявить качественно одинаковый полный комплекс квазикристаллических свойств.

4.2. Опытные данные по наследованию жидкостью зернистой структуры расплавляемого поликристалла

«Память», «наследственность», термовременная обработка жидкого металла

В 1985 г, когда физики *принялись клеймить* металлургов за неграмотность, многие из них лет на 15 спрятали свои данные.

Из дискуссии

Известно, что если расплав получен плавлением крупнозернистого твердого образца, и расплав не подвергали перегреву или другим воздействиям, то при обратной кристаллизации такого первичного расплава снова можно получить крупнозернистый материал. Плавление и обратная кристаллизация мелкозернистого образца обычно снова дает мелкозернистый металл. Показано, что при соответствующих предосторожностях можно даже расплавить монокристалл (например, висмута), взвешенный в жидкости, и при обратной кристаллизации вновь получить монокристалл той же ориентации [30]. Наследуется не только размер зерна, даже ориентация его решетки, в данном случае — решетки монокристалла. В принципе можно, видимо, сохранить при переплаве очень многие или почти все особенности зернистой структуры поликристалла.

В практике металлургии считается очевидной такая *память и наследственность* жидкого металла [48]. Широко используется тот факт, что при переплаве наследуется не только крупно- и мелкозернистость, но и более тонкие особенности и детали структуры. Так, в чугунах «наследуется» форма и объёмная доля зерен, выделений карбидов и углерода. Переплавляя чугун с «розеточны-

ми», «кустообразными» или с «ветвистыми» выделениями, обычно снова получают образец с выделениями того же типа. Микроструктура и качество сварного шва оказываются зависящими от зернистой структуры расплавляемой электродной проволоки. Термическая и механическая обработка, измельчающая зерно, применяется к металлическому лому перед расплавлением. В результате после переплавки получается более мелкое зерно структуры, получают мелкозернистые слитки с улучшенными свойствами металла.

Память» многих сортов жидкой стали «теряется» при перегреве выше температуры $1\ 640\ ^\circ\text{C}$. В результате такого нагревания расплав *забывает* зернистую структуру исходных поликристаллов, из которых он получен, *теряет наследственность*. Говорят, что такой перегрев *отшибает память* расплава. Около этой температуры резко меняется рентгенограмма (или дифрактограмма) расплава, что свидетельствует о глубоком изменении не только зернистой, но и атомарной структуры расплава в узком температурном интервале (30 К). Практически можно говорить о размытом полиморфном превращении в жидкости [111].

В модели структуру жидкого железа ниже $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ получают размытием объемно-центрированной кубической решетки (ОЦК), а выше $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ — размытием гранецентрированной кубической решетки ГЦК. Говорят, что здесь ОЦК-подобная жидкость превращается в ГЦК — подобную. Около $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ выявляются также особенности на политермах свойств расплава, в частности, скачки, изломы или ветвление политерм вязкости, рис. 4.1. Аналогичное ветвление наблюдали на политермах поверхностного натяжения, магнитной восприимчивости, плотности и других свойств.

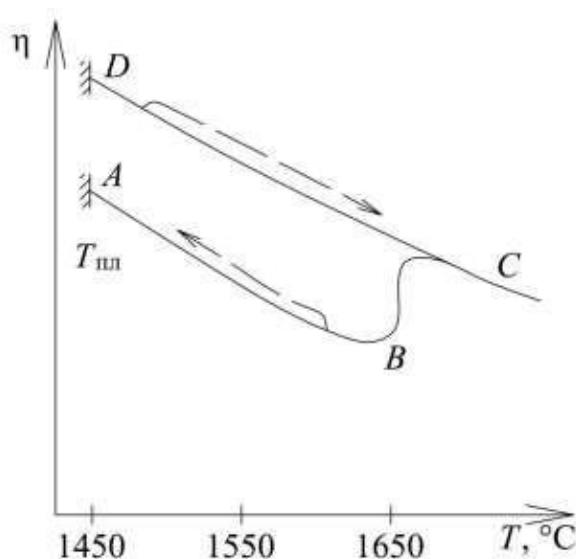


Рис. 4.1. Схема ветвления политерм вязкости сплавов на основе железа

Подобный перегрев жидкого металла выше определенной температуры, т.е. термовременную обработку, применяют на десятках заводов [112].

Расплав, полученный плавлением крупнозернистого металла, (точка А), даёт политерму вязкости η — T по ветви АВ. Если не подвергать его значительному перегреву, то при обратном охлаждении вязкость снова изменяется по ветви АВ, а при кристаллизации получается крупнозернистая структура с пониженными технологическими характеристиками — проявляются «память» и «наследственность» расплава. Но если жидкий металл подвергнуть перегреву выше определённой «критической» температуры $T_{кр}$ (то есть провести термовременную обработку), то при охлаждении его вязкость изменяется уже по другой ветви CD, рис. 4.1.

При кристаллизации «обработанного», т.е. перегретого выше $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ расплава наблюдается повышенное переохлаждение, получается более выгодная мелкозернистая структура, и получаемый металл проявляет повышенную пластичность.

В кристаллическом состоянии часто зерно измельчается при полиморфных превращениях. Если происходит трудная перекристаллизация, то нарушается исходная зернистая структура. При ТВО, т.е. при перегреве жидкого металла выше $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ также происходит, очевидно, измельчение (или разрушение) зернистой структуры уже в жидкости, что приводит к потере структурной «памяти» и «наследственности». При кристаллизации такой жидкости наблюдается более трудный и медленный рост зерна. Можно предполагать при $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ также переход жидкого железа в состояние простой безструктурной жидкости, при котором теряются уже все структурные особенности. Эти данные широко применяются при определении режимов термовременной обработки жидких сталей и других сплавов. Подобные превращения найдены также у ряда других переходных металлов (у Cr, Ni, Co) и у их сплавов, а также у алюминия и других металлов. По этим темам подготовлено порядка 100 диссертаций. Но обилие или даже «избыток» фактического материала отнюдь не приводит к ясности вопроса и нередко воспринимается теоретиками как «информационный шум», который, скорее, затрудняет понимание. Здесь ясно видно, что простое увеличение числа данных, фактов, противоречащих традиционной идеологии, отнюдь не приводит само по себе к её ломке и преобразованию.

Зародышеобразование и кинетика кристаллизации при литье

Металлурги всячески смягчают выражения, избегают радикальных выводов. Теоретики старательно не замечают эти явления. Поддерживается худой мир, так как добрые ссоры никого не удовлетворили.

Из дискуссии

При термовременной обработке стали часто обрабатывается первичный жидкий металл, в процессе его получения из руды. Но подобные вопросы давно возникали при анализе процессов литья, в которых жидкий металл получается плавлением готового твердого. Для литейщиков также важно влияние перегрева металла на кинетику кристаллизации и на качество отливок, которое во многом определяется их зернистой структурой. Основной факт состоит в том, что перегрев расплава выше определенной критической температуры T_k , как и при термовременной обработке (ТВО), приводит к более трудной кристаллизации, к увеличенному переохлаждению и к мелкозернистой структуре изделия, получаемого литьем, что часто очень важно технологически. Этот факт также вполне естественно объясняется разрушением зернистой структуры жидкости при температуре T_k , которая может совпадать с температурой структурных перестроек в расплаве типа «полиморфных превращений». В силикатных расплавах подобные превращения выявляются около 570 °С и 870 °С (параграф 3.3). Но в теории кристаллизации не применялись термины типа «фазового перехода», поэтому процессы, аналогичные ТВО, здесь не вызывали возражений физиков и дискуссий.

С этими вопросами столкнулся еще Тамман более 100 лет назад; перегрев органической жидкости выше определенной температуры T_k резко изменял режим последующей кристаллизации и получаемую зернистую структуру. В дальнейшем эти явления анализировал Стюарт [30]. В теории кристаллизации Таммана [30] роль «генов наследственности», передающих информацию от поликристалла к расплаву и обратно, выполняли особые гипотетические «анизотропные молекулы» органических жидкостей. Предполагалось, что они способствуют образованию зародышей кристаллизации; сохраняются в расплаве от твердого состояния; при перегреве выше T_k предполагался необратимый распад таких «анизотропных» молекул. Отметим, что «полиморфизм» органических жидкостей часто подобным же образом объясняли изомеризацией сложных органических молекул [116, 117].

В.И. Данилов [127] и другие исследователи убедительно показали, что зародыши кристаллизации в некоторых системах появляются лишь на малых твёрдых частицах дисперсных примесей. При этом введение подобных «чистых» частиц, например, в жидкий салол не приводит к кристаллизации; инициируют кристаллизацию и служат ее зародышами лишь такие частицы, которые извлечены из кристаллического салола, или, по крайней мере, растирались и спекались с твердым салолом. Опираясь на обычные короткодействиями, предполагают образование на поверхности твёрдых частиц адсорбционных моно- или полимолекулярных слоёв салола, которые служат зародышами кристаллизации, неясным образом «дезактивируются» при перегреве и вновь «активируются» при кристаллизации или при растирании частиц с салолом.

Но если «генами наследственности» и носителями наследуемой информации о структуре являются анизотропные молекулы, монослои, ассоциаты и др., то процессы их активации и дезактивации при критической температуре должны идти по закономерностям химических реакций и, значит, должны иметь большой температурный интервал размытия ΔT , например, порядка (100–1 000) К. Между тем изменение свойств расплава около критической температуры имеет интервал размытия порядка 10^1 , даже 10^0 , т.е. идет как полиморфное превращение или как слегка размытый структурный фазовый переход. Если мы примем, как и в предыдущих вопросах, что «генами наследственности» является наследуемая зернистая структура, которая разрушается (полностью или частично) при критической температуре, то такие трудности снимаются, и отпадает необходимость вводить представления о гипотетических анизотропных молекулах, активных и неактивных адсорбционных слоях и др.

Микронеоднородность эвтектических расплавов

Зачем столько споров об отстаивании расплавов, об их центрифугировании? В каждой бутылке молока идет то же самое, в каждом молочном сепараторе.

Из дискуссий

Можно предполагать, что при расплавлении эвтектических расплавов сохраняется зернистая структура твердой эвтектики; первичный расплав представляет собою смесь жидких (или студнеобразных) зерен чистых компонентов, подобных зернам расплавляемой твердой эвтектики. Разрушение зернистой струк-

туры при критической температуре $T_{кр}$ или при температуре перехода к простой жидкости $T_{п}$ в этом случае сопровождается не только структурными, но ещё и концентрационными эффектами; вместо жидкости, состоящей из зёрен почти чистых компонентов, получается гомогенный эвтектический раствор. Поэтому естественно объясняется тот факт, что эффект ветвления политерм в таких системах выражен более явно, а расхождение ветвей нагрева АВ и охлаждения CD (см. рис. 4.1) обычно увеличено по сравнению с однофазными системами. Есть мнение, что у чистых веществ это ветвление вообще отсутствует, и, следовательно, концентрационный эффект является основным или единственным.

Имеется много данных рентгенографии [122], электронографии, нейтронографии, γ -спектроскопии, которые подтверждают существование областей почти чистых компонентов в первичных эвтектических расплавах [125]. Ещё В.И. Данилов показал, что эвтектические расплавы Pb-Bi, Sn-Bi, Sn-Pb и Sn-Zn рассеивают рентгеновское излучение так, как должна рассеивать смесь микрообластей почти чистых компонентов [127]. Первичный расплав эвтектики дает рентгенограмму в виде суммы рентгенограмм почти чистых компонентов, но не гомогенного раствора.

Качественно такие же результаты дают и многие современные исследования структуры таких расплавов, в том числе электронно- и нейтронографические. После достаточно большого перегрева первичного расплава на рентгенограмме выявляется структура гомогенного раствора; такая структура должна получаться на кривой ДЕ охлаждения после перегрева расплава, разрушения микрообластей чистых компонентов.

Убедительные доказательства концентрационной микро-неоднородности или микро-расслоения таких расплавов дают опыты по их центрифугированию. Бунин еще в 1946 г. центрифугировал расплавы Sn-Bi и получил разность концентраций висмута в 10 % в начале и конце пробирки. Многократно центрифугировали чугуны (в частности, Самарин — Вертман в 1960-е гг.) и констатировали в них существование кластеров или скоплений атомов углерода размером порядка 1–10 нм. К настоящему времени накоплено много таких данных по различным системам. В хорошо изученной системе Sn-Pb эвтектический расплав частично расслаивался и без центрифугирования, при обычной выдержке в вертикальной трубке в течение нескольких часов под действием обычной силы тяжести.

Обширный новый материал получен γ -спектроскопией [132]. Судя по величине вязкости, и по дифрактограммам, температуры гомогенизации расплавов (штриховка) соответствуют, перегреву на 100–400 °С над линией ликвидуса, рис. 4.2. Выше на дифрактограммах расплава уже нет признаков микро-расслоения.

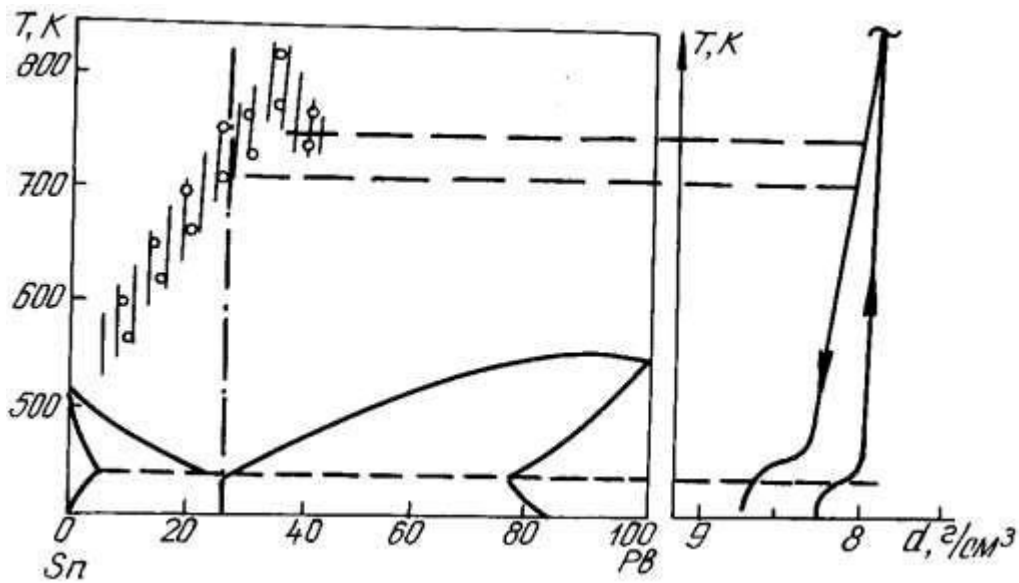


Рис. 4.2. Область гомогенизации расплава (заштрихована), перехода «эвтектической» микронеоднородной структуры расплава в однородную [132]. Справа — ветвление политермы плотности в эвтектическом расплаве Sn-Pb по данным γ -спектроскопии

Дифракционные данные наглядно и убедительно доказывают микро-неоднородность расплавов, но не позволяют уверенно определить размер зерен компонентов. Была предложена концепция микроэмульсионного строения таких расплавов [132] с размером микрокапелек эмульсии порядка нанометров, которые почему-то образуются при плавлении поликристалла. Предполагаемый размер таких микронеоднородностей (или микрокапель), например, на 3–4 порядка величины меньше размера зерен эвтектики поликристалла или толщины пластинок в пластинчатой эвтектике. Капельки размером в нанометры соответствуют дальности действия обычных химических связей, поэтому их допущение казалось приемлемым компромиссом традиционной теории и опытных данных.

Однако скорость всплывания таких микрокапелек по закону Стокса оказывается столь малой, что она не может обеспечить наблюдаемой скорости изменения концентраций при выдержке расплава. Чтобы объяснить реальную скорость изменения концентраций в вертикальной трубке при «отстаивании» расплава Sn-Pb, требуется принять, что легкие капельки олова всплывают со средней скоростью порядка $V = 10^{-5}$ м/с или 3,6 см/ч. По формуле Стокса:

$$V = (2 \Delta\rho \cdot g \cdot r^2) / 9 \eta.$$

Разность плотности $\Delta\rho$ объемов жидкого свинца и олова составляет $6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а вязкость расплава $\eta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, поэтому реальная скорость всплытия капелек $V = 10^{-5} \text{ м/с}$ получается при радиусе капелек $r = 1,2 \text{ нм}$. Этот размер предполагаемых зерен жидкости, наследуемых от расплавляемого поликристалла, совпадает по порядку величины с характерным размером пластинок в твердых пластинчатых эвтектиках или с размером малых зерен эвтектики.

Таким образом, чтобы объяснить реальную скорость «отстаивания» расплава эвтектики, рис. 4.3, нужно принять, что при расплавлении сохраняются зерна эвтектики с размером порядка микрометров. Недостаточно допустить существование микронеоднородностей с размером порядка нанометров.

На рис. 4.3 представлены кривые частичного расслоения или отстаивания расплава Sn + 40 % Pb в течение часа при различных температурах. Отстаивание быстрее идет при более низкой температуре 250°C . Можно предполагать, что при повышенных температурах усиливается взаимное растворение зерен, сохранившихся в расплаве от твердой эвтектики.

Как отмечено выше, микронеоднородности размером в несколько нанометров недостаточны и для объяснения явлений наследственности, «монокристаллических» электронограмм от расплава и др. Сейчас становится ясно, что недостаточно принять существование неоднородностей с размером порядка нанометров, требуется признать наследование жидкостью зернистой структуры поликристалла, считать расплав «эмульсией» с размером зерен-капелек порядка не нанометров, а микрометров. Такие зерна рис. 4.4, 4.5 содержат, например, на 9 порядков больше атомов, чем предполагаемые микронеоднородности.

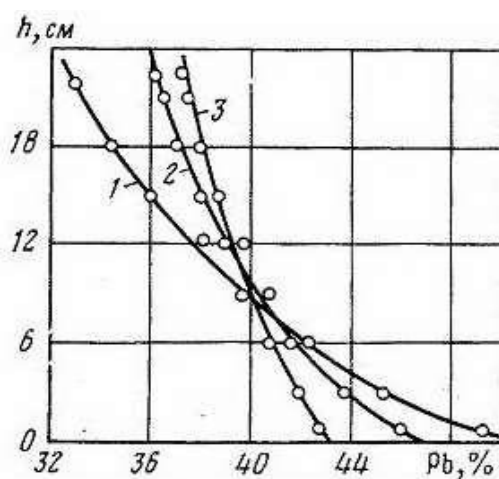


Рис. 4.3. Влияние температуры на распределение свинца по высоте вертикального капилляра для сплава Sn + 40 % Pb (мас): 1 — 200 °C; 2 — 250 °C; 3 — 350 °C (60 мин) [57]

Подобным образом традиционная теория допускает образование лишь тонких пленок жидкости толщиной порядка нанометров, но в действительности образуются толстые пленки с особыми свойствами толщиной порядка микрометров.

Понятие о микронеоднородности расплавов было, очевидно, попыткой объяснить факты так, чтобы возможно меньше противоречить традиционной теории, попыткой *меньше сердить физиков*. Например, когда диссертация отправляется в ВАК на утверждение, очень важно не рассердить кого-либо из рецензентов, среди которых нередко встречаются приверженцы традиционной кинетической теории.

На рис. 4.4 представлены структуры верха и низа затвердевшего вертикального образца соответственно с пониженным и повышенным количеством свинца. Видно, что зерна сплава имеют размер порядка микрометров. Зерна также вытянуты по вертикали, в направлении всплывания легкого олова.

Данные о частичном расслоении расплавов при их центрифугировании (Самарин, Вертман и др.), а затем данные по отстаиванию расплавов в вертикальной трубке вызвали острые дискуссии.

Естественно было искать какой-то компромисс эксперимента и традиционной теории, как-то смягчать противоречия. В частности, микронеоднородности представляли очень малыми, рассматривали их как наноструктуры, или «как бы молекулы», а не микронные образования, соответствующие зернам твердой эвтектик.

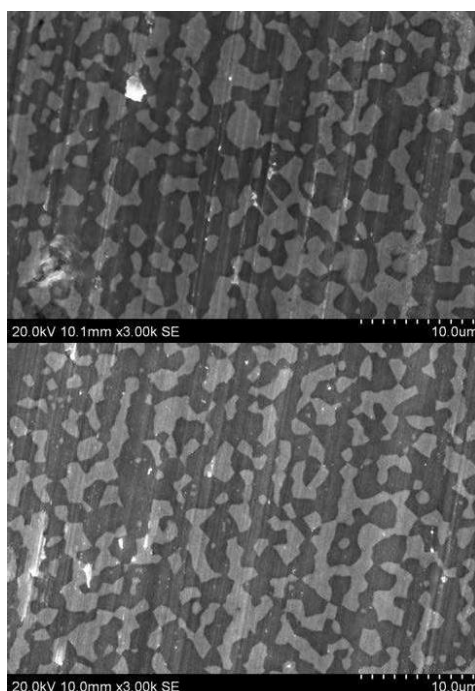


Рис. 4.4. Структуры верха и низа вертикального образца для сплава Sn + 40 % Pb (мас) после выдержки [57]. Зерна вытянуты по вертикали, в направлении всплывания олова

Если, например, диссертация отправляется в ВАК на утверждение, очень важно не рассердить кого-либо из рецензентов, среди которых много приверженцев традиционной теории. Естественно, диссертанты пытаются всячески смягчить терминологию, и хотя бы сделать поменьше выявляемые неоднородности, которые при большом размере иногда воспринимаются как «противоречащие физике».

Однако, чтобы получить реальную скорость всплывания компонентов, нужно принять размер зерен в расплаве порядка нескольких микрометров, а не нанометров.

Интересно, что процессы центрифугирования и отстаивания расплавов подобны центрифугированию (сепарированию) и отстаиванию молока. Молоко — эмульсия, которая содержит (3–5) % малых капелек молочного жира, рис. 4.5.

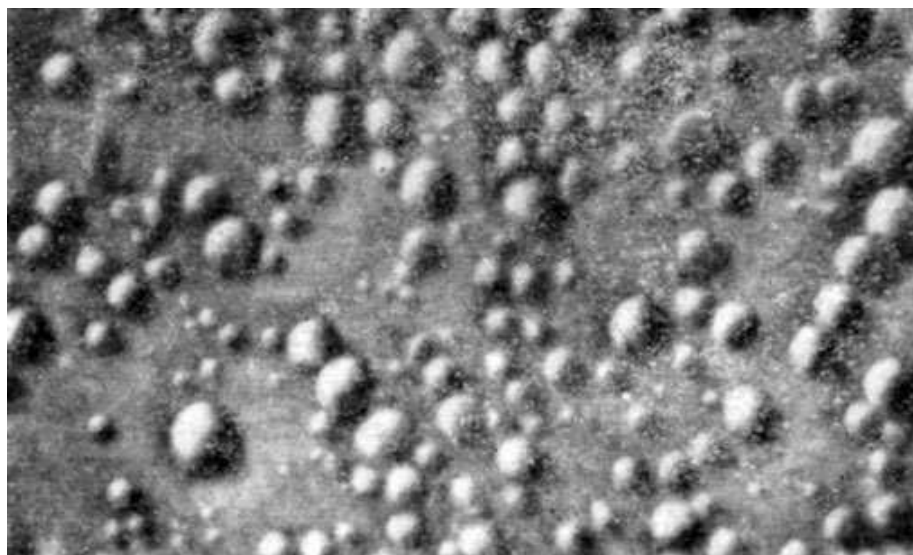


Рис. 4.5. Капельки молочного жира в молоке размером порядка нескольких микрометров

Если для сплавов зернистую структуру пока удастся выявлять лишь в твердом состоянии, то у молока структуру эмульсии фотографируют и в жидкости. Размер капелек жира в молоке оценивают в 2–5 микрон, с колебаниями от 0,5 до 10 микрон, что близко к размеру малых зерен в твердой эвтектике. При отстаивании, например, за день, жир всплывает в верхние слои сосуда, в частности, к поверхности молока в бутылке. В течение нескольких часов, где частичное расслоение («отстаивание») расплава Sn-Pb экспериментально изучено, скорость расслоения расплава примерно такая же, как у молока.

При промышленной переработке молоко сепарируют (центрифугируют), и быстро разделяют его на сливки, содержащие, например, 20 % жира (иногда —

до 60–80 %) жира, и обрат. Далее сливки «сбивают» в масло, которое уже почти полностью состоит из жира.

В теории коллоидов подобные процессы «сбивания» называют градиентной коагуляцией коллоида, когда в результате перемешивания раствора частицы коллоида сталкиваются, слипаются, укрупняются и выпадают в осадок.

Для молока инициаторами свертывания являются кислоты. Обычно молоко свертывается накапливающейся собственной молочной кислотой. В сыроварении применяют иногда свертывание молока раствором борной кислоты.

Можно, видимо, пытаться «сепарировать» расплавы и разделять их на почти чистые металлы примерно так же, как сепарируют молоко. При этом для сепарирования легкоплавких расплавов типа Sn-Pb могут оказаться пригодными даже обычные молочные сепараторы со стальными пластинами.

Можно пытаться проводить с расплавами процессы «сбивания» (или градиентной коагуляции), а также их «свертывания» добавками электролитов примерно так же, как это делают с молоком и другими коллоидами. Правда, зернистые микронеоднородные расплавы являются, видимо, метастабильными системами с невысокой устойчивостью, и многие воздействия могут переводить их в равновесное гомогенное состояние.

Если расплав чистого свинца в U-образной трубке контактировал с расплавом чистого олова, то происходила диффузия олова в свинец и наоборот [57]. Видимо, микронеоднородная зернистая жидкая эвтектика метастабильна. Она наследуется от твердой эвтектики при расплавлении и может сохраняться достаточно долго. Но при перегреве неоднородного расплава, или в результате ультразвуковой обработки он гомогенизируется, превращается в однородный раствор. В жидком состоянии микро-неоднородность после этого уже не восстанавливается. Неоднородность возникает снова лишь после кристаллизации и повторного расплавления зернистой эвтектики; ее зерна сохраняются в свежерасплавленной жидкости.

Потоковая обработка

Обработка в [29] состоит в том, что жидкий металл перед кристаллизацией втекает в тонкую длинную кварцевую трубку. При ламинарном течении по трубке микрообъемы жидкости претерпевают большую деформацию сдвига и растягиваются в направлении течения. Из уравнений течения можно показать, что степень растяжения микрообъемов по длине трубки достигает величины порядка отношения длины трубки к диаметру. Если это отношение имеет величину по-

рядка 100, и исходные зерна размером 10 мкм были равноосными, то теоретически можно вытянуть зерна в ленты длиной $L \approx 1\ 000$ мкм и толщиной $b \approx 0,1$ мкм. После кристаллизации на полученном в трубке твердом стержне металла действительно выявляется тонкополосчатая структура, состоящая из «растянутых» по длине стержня зерен, рис. 4.6, с толщиной полос порядка нескольких десятых микрона [29].

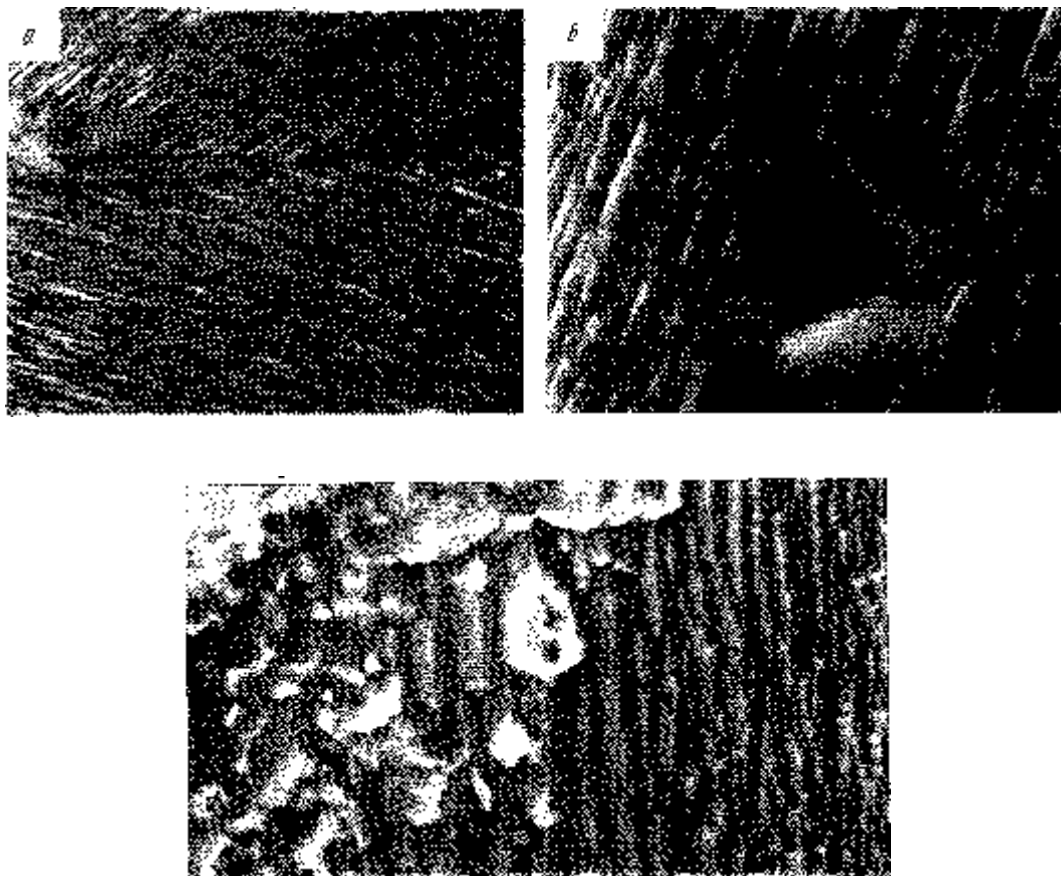


Рис. 4.6. Текстуры, из вытянутых зерен, полученные с помощью «поточковой обработки» жидкого металла [29] при втекании его в трубку

Тем самым весьма наглядно, по нашему мнению, подтверждается зернистое строение жидкости, деформация ее зерен при течении, а также наследование этих деформированных зерен при кристаллизации.

Как известно, зерна измельчаются, а также деформируются, вытягиваются или «расплющиваются» и др. при механической обработке твердого металла; это приводит к образованию текстуры, например, из мелких зерен, вытянутых по одной оси. Часто металл с такой текстурой из удлиненных параллельных зерен имеет улучшенные механические свойства. Обычно кованный, прокатанный, прес-

сованный или подвергнутый вытяжке металл по механическим свойствам лучше литого, необработанного.

Так, при волочении проволоки, как и при потоковой обработке, зерна также вытягиваются вдоль одной оси, в направлении растяжения металла. При глубокой вытяжке степень растяжения зерен также может достигать, например, 10-кратной величины и больше, как и при потоковой обработке жидкого металла, если длина трубки, в которую втекает металл, намного больше ее диаметра.

Но при современном состоянии теории образование такой текстуры, естественно, объясняется не зернистой микроструктурой жидкости, но иными причинами, в том числе на уровне наноструктур: частичным наследованием атомного упорядочения жидкостей, террасной кристаллизацией, анизотропией сил поверхностного натяжения и др. [29].

Слиток, полученный из жидкого металла, пропущенного через капилляр, будет подобен по структуре бухте спрессованной и спеченной проволоки, если форма зерен сохранится. Подобную деформацию зерен можно получить, очевидно, и при фильтрации жидкого металла через слой пористого огнеупора, или через слой сыпучего материала.

Отметим, что и сама струя жидкости будет, очевидно, анизотропной по кинетическим свойствам. Так, диффузия или ионный электроперенос вдоль вытянутых зерен могут в большой степени идти по межзеренным границам, по механизму поверхностной диффузии и, соответственно, быстрее. Имеются и соответствующие опытные данные: Б.М. Лепинских и сотрудники показали анизотропию электропроводности в струе вязкого силикатного расплава [108]. Это объясняли с помощью полимерной модели расплава, ориентацией удлиненных кремнекислородных цепочек в направлении течения. Теперь можно ожидать таких же эффектов и для атомарных жидкостей, не имеющих полимерных цепочек.

Отсюда следует интересный вывод: можно, видимо, изменять форму и размеры зерен по определенным осям, получать текстуру твердого материала, улучшать его физические и механические свойства путем обработки не в твердом, а еще в жидком состоянии, с ничтожными энергетическими затратами на деформацию. Можно выполнять «обработку металла давлением», «волочение» или «штамповку» его, «дисперсионное упрочнение» и др. еще до кристаллизации.

Зерно слитков, получаемых из расплава, измельчается в результате перемешивания жидкого металла, в результате воздействия на него вибрацией, звуковыми колебаниями или ультразвуком. Эти воздействия на жидкость могут дать примерно такие же деформации микрообъемов жидкости или зерен, как иковка твердого металла множеством небольших ударов. В результате перечисленных

воздействий на расплав обычно улучшаются механические свойства получаемого затем твердого металла. Ряд таких работ выполнен, в частности, профессором Э.А. Пастуховым и сотрудниками.

Зерно твердого металла измельчается, а его свойства улучшаются, если расплав перед кристаллизацией прошел интенсивное перемешивание. Известно много данных об улучшении качества мартеновского металла, если он прошел в жидком состоянии *чистый кип* — достаточно длительное кипение ровным мелкими пузырьками СО.

В жидком состоянии в принципе нетрудно провести и намного более глубокую деформацию вещества по сравнению с деформацией, достигаемой в твердом состоянии. Уменьшая радиус капилляра и увеличивая его длину, можно на несколько порядков увеличить «глубину вытяжки» или степень деформации микрообъемов, деформацию растяжения зерен. Еще на несколько порядков величины более глубокую деформацию микрообъемов и зерен можно получить при «истирании» жидкости в какой-то «мельнице». Подобными методами можно, вероятно, получить такое измельчение и формоизменение зерен, какого не удастся добиться обработкой твердого вещества; если это так, то будут получены недостижимые ныне свойства. Подобная «мельница» для истирания жидкости может иметь вид, например, автомобильного (или мотоциклетного) многодискового сцепления, работающего в масляной ванне. Можно заставить жидкость последовательно проходить ряд узких промежутков между дисками, которые вращаются в противоположных направлениях. Возможно, таким «истиранием» жидкости можно так измельчить ее зерно, что по виду зернистой структуры она приблизится к стеклу, и для стеклования такой жидкости будут достаточны значительно меньшие скорости охлаждения, чем для стеклования обычной жидкости. Возможно, повысится ее термодинамическая активность и энергия.

Можно предполагать изменение вязкости и повышение реакционной способности вещества в результате такой обработки уже в жидком состоянии. Можно ожидать после обработки более трудной кристаллизации и более легкого стеклования. У прозрачных жидкостей, вероятно, изменятся также оптические свойства при длинах волн, соответствующих размеру зерна.

В твердом металле при повышенной температуре происходит *рекристаллизация*. У железа эти процессы начинаются несколько выше 800 °С. Наблюдается рост зерна; зерна сливаются, объединяются. Вместо колонии мелких вытянутых зерен может образоваться одно крупное почти разносное зерно. Очевидно, подобные процессы возможны и с зернами структуры жидкости. В этом случае жидкость «теряет память» о предшествующих механических воздействиях на нее.

Но в реальных процессах часто не удается дождаться такого видоизменения зернистой структуры жидкости, ее память оказывается длительной, время релаксации велико.

Профессор Р.А. Апакашев поставил также эксперименты, подтвердившие изменение механических свойств твердого металла в результате потоковой обработки его перед кристаллизацией. Так, жидкое олово пропускали через трубку диаметром 1 мм и длиной 50 мм. В результате такой потоковой обработки получились образцы олова с твердостью на 7 % меньше стандартных значений. Комнатные температуры для легкоплавкого олова лежат выше точки стеклования, поэтому измельчение зерна приближает материал не к состоянию стекла, но к состоянию переохлажденной жидкости. Поэтому полученный результат представляется вполне естественным.

4.3. Элементы дальнего порядка в жидкости. Предел прочности и модуль сдвига жидкости

О дальнем порядке в жидкости

Одно из основных, «краеугольных» положений традиционной теории состоит в том, что затвердевание наступает вследствие упорядочения-кристаллизации, вследствие установления дальнего порядка. В твердом кристалле имеется дальний порядок в размещении атомов, а в жидкости — лишь ближний порядок. Поэтому от кристалла можно получить дифракционную картину рассеяния в виде дебаеграммы с тонкими линиями или в виде лауэграммы с рефлексами, каждый из которых соответствует определенной кристаллографической плоскости. В жидкости нет кристаллографических плоскостей, поэтому на ее дифрактограмме выявляются не рефлексы, а лишь размытое тусклое «галло». Выявляются лишь несколько характерных межчастичных расстояний, соответствующих максимумам на радиальной функции распределения (РФР) и характеризующих ближний порядок.

Согласно предлагаемой модели, жесткость структуры реальной жидкости и ее энергетические барьеры E , создаются качественно таким же упорядочивающим полем сил $F_{СТ}$, как и структура кристалла, хотя поле структурных сил жидкости имеет меньшую интенсивность. В пределах зерна реальной жидкости может существовать дальний порядок. Поэтому реальная жидкость имеет полный комплекс квазикристаллических свойств, включая элементы дальнего порядка и способность образовывать зернистые «поликристаллические» структуры, а также

некоторую прочность в «застудневшем» состоянии. При этом размер зерен d может иметь величину порядка радиуса дальнего действия R стабилизирующих структуру эффектов, т.е. порядка коллоидного параметра L , $d \approx R \approx L \approx 1$ мкм. Можно надеяться получить от жидкости «монокристаллическую» дифрактограмму, если пользоваться достаточно узким пучком излучения с поперечником меньше размера зерна, меньше 1 мкм, т.е. если вся дифрактограмма будет получаться от одного зерна жидкости.

Прямое и исчерпывающее доказательство дальнего порядка и зернистой структуры жидкости содержат, по нашему мнению, работы В. П. В.П. Майбороды и соавторов [29, 127]. Они получили в целом большой материал по «кристаллическим» дифрактограммам от жидких пленок, доказывающий возможность как дальнего порядка в жидкости, так и ее зернистой структуры [29]. Такую зернистую или блоковую структуру жидкости непосредственно наблюдали на растровых электронных фотографиях свежееобразованной поверхности жидкого галлия. Поверхность капли имела вид зернистого «поликристаллического» излома. В результате облучения или окисления поверхности сглаживались ее неровности, соответствующие зернам (блокам).

На рис. 4.7 представлена «монокристаллическая» электронограмма с рефлексами, полученная от пленки жидкого индия при 350°C . Такие электронограммы с рефлексами дают гексагональные кристаллы индия с 6 гранями. Каждый такой рефлекс является «зайчиком отражения» электронного луча от одной из 6 кристаллографических плоскостей.

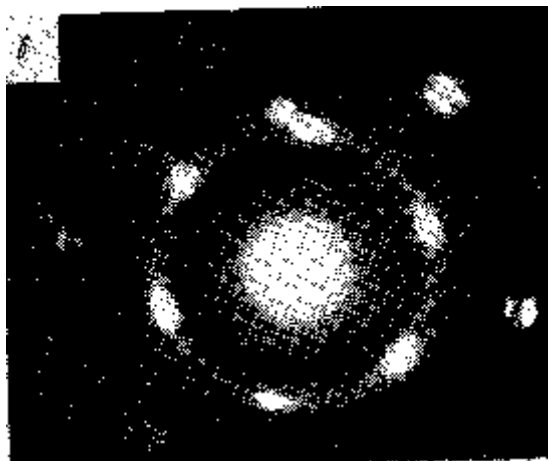


Рис. 4.7. «Монокристаллическая» лауэграмма с рефлексами от плёнки жидкого индия, температура 350°C , [29]. Каждый рефлекс соответствует определенной кристаллографической плоскости

Ряд таких электронограмм получен также от островковой пленки жидкого олова на подложке углерода [29], в интервале 450–700 °С, на сотни градусов выше точки плавления олова (232 °С). Такие электронограммы характерны для кристаллического олова. Лишь при высоком перегреве до 700 °С рефлекс электронограммы размываются, и на электронограмме появляется тусклое «галло», характерное для жидкого олова.

Обсуждаемая электронограмма в интервале от 450 до 700 °С свидетельствует о том, что вся облучаемая поверхность жидкого олова рассеивает электроны как одно зерно, как «квазимонокристалл». Если бы под электронный пучок попало N зёрен, то число рефлексов возросло бы в N раз.

Эти данные одновременно доказывают и зернистую структуру жидкости, так как «кристаллические» дифрактограммы от жидкой пленки получаются лишь при использовании очень узких электронных пучков (например, 0,1 мкм), что позволяет всю дифракционную картину получить от одного зерна в пленке жидкости. Имеются, таким образом, прямые доказательства зернистой или блоковой структуры жидкости, наследуемой при кристаллизации, а также дальнего порядка в жидкости в пределах одного зерна.

В работах В.П. Майбороды имеется еще ряд «кристаллических» дифрактограмм от жидкости, которые свидетельствуют о ее дальнем порядке. Ряд подобных электронограмм с рефлексами получил Ю.И. Масленников от расплавов систем Pb-Sn и Bi-Sb [126]. Выясняется, что при соответствующей проработке литературы можно быстро увеличивать число таких данных об элементах дальнего порядка в жидкости; можно найти много таких данных. Такие результаты исследований структуры противоречат современной идеологии, поэтому они либо не привлекают внимания, либо рассматриваются как «непонятные, странные» и т.д. Иногда для них подыскиваются какие-либо «посильные пояснения»; например, предполагается начинающаяся кристаллизация, которая по непонятным причинам происходит почему-то на сотни градусов выше точки плавления.

Предел прочности и модуль сдвига жидкости

— Вы что же, считаете, что прочность жидкости можно наблюдать в любом тазике с водой? Почему же тогда её никто не видел?

Из дискуссий

Давно установилось мнение, что жидкость не имеет предела прочности, течёт при сколь угодно малом напряжении сдвига, «уступает всякой силе» (Ньютон) не сохраняет формы, или «фигуры не имеет», по выражению Ломоносова. В соответствии с предлагаемой молекулярной моделью, реальная жидкость имеет жесткость структуры и, соответственно, некоторый малый предел прочности.

Совместно с Р.А. Апакашевым изучали затухающее вращательное течение жидкости по инерции, рис. 4.8, в цилиндрическом сосуде с центральным шпинделем [119].

По традиционным представлениям, должно наблюдаться лишь неограниченное экспоненциальное затухание скорости вращения, которое характерно для вязкой среды. Основным результатом экспериментов состоял в том, что это затухающее вращение жидкости при достижении достаточно малой скорости переходило в упругие вращательные колебания, характерные для среды с небольшой упругостью сдвига и прочностью. Такие колебания наблюдали даже в обычном сосуде с водой диаметром 40 см, когда скорость течения ω уменьшалась до величины меньше 10^{-4} с^{-1} . Период колебаний имел величину порядка 10 мин.

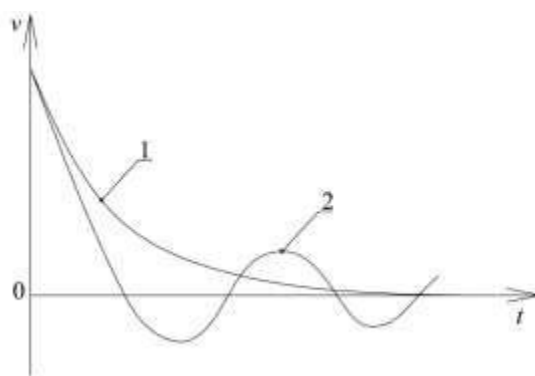


Рис. 4.8. Схема изменения скорости вращательного движения жидкости по инерции от времени:

- 1 — теория, затухающее вращение;
- 2 — эксперимент, вращательные колебания

Основная трудность, особенно при работе с водой, состоит в том, что системе необходимо уберечь даже от малых случайных толчков, вибраций и других случайных воздействий, интенсивность которых может превысить малую измеряемую величину прочности жидкости. Если это удаётся, то наблюдаются, например, 6 полуволин колебаний в течение получаса. В противном случае может наблюдаться лишь одна полуволна («отдача»), иногда ни одной. При работе с расплавом B_2O_3 упругость жидкости велика, и определение прочности жидкости и её модуля сдвига не труднее, чем обычное измерение вязкости.

Период вращательных упругих колебаний составлял в случае B_2O_3 в среднем 35 с, у глицерина — 3 мин, у воды — 10 мин. Максимальная (то есть начальная) угловая амплитуда A вращательных колебаний во всех случаях имела величину порядка двух радиан, а максимальная степень упругой деформации сдвига $\Theta_{max} = A/2$ составляла, соответственно, примерно единицу, или 100 %. Так как $\sigma = G \cdot \Theta_{max}$, то предел прочности σ по порядку величины равен модулю G , таблица 4.1.

Здесь для сравнения приведены также эти характеристики для обычного желатинового студня [120] и для веществ в точке стеклования [10]. Отметим, что типичные твёрдые тела, стёкла и кристаллы имеют небольшую предельную величину упругой деформации Θ_{max} , например, 10^{-4} ; Θ_{max} называют также пределом пропорциональности. Большие значения предельной деформации порядка единицы характерны для студней [120].

Таблица 4.1

Предел прочности $\sigma_{пч}$, модуль сдвига G и время релаксации напряжений сдвига $\tau = \eta/G$ для воды, глицерина, расплава B_2O_3

	B_2O_3	Глицерин	H_2O	Точка стеклования	Желатиновый студень
$G, \sigma_{пч}, \text{ Па}$	10^2	3	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{11}	10^4
$\eta, \text{ Па} \cdot \text{ с}$	10^2	2,7	10^{-3}	10^{12}	10^4
$\tau = \eta / G, \text{ с}$	1	0,9	3,3	10	1

Образец студня может выдержать без разрушения деформацию сдвига, например, на 45^0 или на 100 %; образцы твёрдого тела обычно разрушаются при

сдвиге на доли процента. Жидкости в изучаемой области упругих колебаний сдвига в этом отношении подобны студням; у них тоже $\Theta_{\max} \approx 1$ при очень небольшой прочности. При большой деформации $\Theta > 100\%$ застудневшая жидкость «разрушается», и процесс выходит из области упругих колебаний в область вязкого течения.

Можно сказать, что исследуемые жидкости в покое (если достигается достаточная степень изоляции от внешних воздействий) застудневают, и в этом состоянии, как и обычные студни, выдерживают упругую деформацию сдвига порядка 100%. Вода в глубине океана, находится, вероятно, в таком неподвижном застудневшем состоянии.

Применяемый прибор подобен обычному вискозиметру Швидковского, в котором вязкость определяется по затуханию крутильных колебаний. В этом вискозиметре реализуются наименьшие скорости течения (10^{-1} – 10^0) с^{-1} и, на 1–2 порядка меньше, чем в капиллярных или вибрационных вискозиметрах. Здесь больше вероятность выявления обсуждаемых эффектов, связанных с «застудневанием». Вероятно, именно поэтому известные особенности политерм вязкости железа выявляются лишь при измерениях методом Швидковского. В большом сосуде можно измерять очень малые скорости течения, еще на несколько порядков меньше, чем в обычном вискозиметре. Это позволяет продвинуться в область меньших скоростей течения и меньших сил вязкости, что и требуется для выявления малого предела прочности самой жидкости.

Отличие применяемого прибора состоит в том, что упругая возвращающая сила колебаний обеспечивается упругостью сдвига самой жидкости, тогда как в вискозиметре Швидковского — упругостью металлической нити подвеса.

Величина предела прочности воды $\sigma = 3 \cdot 10^{-4}$ Па, определённая здесь в инерционном вискозиметре рис. 3.1, по порядку величины согласуется со значениями σ , определёнными в плёнке на поверхности кристалла пьезокварца в [130]; там $\sigma = 10^{-2}$ дин/см² или 10^{-3} Па. Прочность жидкости в плёнке, вероятно, нарастает с приближением к границе твёрдого тела.

После того, как затухающее вращение перейдёт во вращательные колебания, эксперимент с инерционным вискозиметром становится похож на опыты по изучению внутреннего трения в твёрдых металлах. В принципе можно определять декремент затухания колебаний и соответственно «вторую» вязкость жидкости, относящуюся к застудневшему состоянию, а также ряд других характеристик, как и у металлов в подобных экспериментах.

Определяли также предел прочности жидкости другой независимой методикой. С этой целью изучали медленное течение, с прохождением скорости через

нуль, для водных растворов глицерина. Рассматривали течение в трубке радиусом $r = 0,32$ мм (рис. 3.2). Скорость течения определяли по движению взвешенных в глицерине частиц коллоидных размеров в поле микроскопа 4 (см. рис. 4.9).

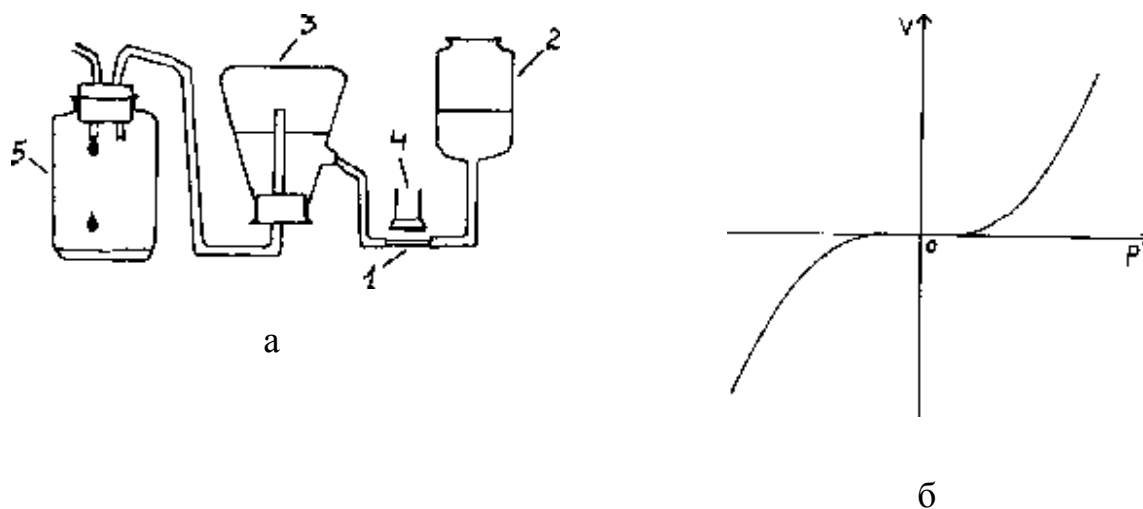


Рис. 4.9. а) схема установки для изучения «застудневания» жидкости в капилляре: 1 — капилляр; 2, 3 — сообщающиеся сосуды; 4 — микроскоп для наблюдения течения; 5 — капельница; б) зависимость скорости V течения раствора в капилляре от движущего перепада давлений ΔP

В сосуд 5 капает вода, и давление в нем очень медленно увеличивается. Движущая сила течения жидкости в капилляре 1 медленно уменьшается, проходит через нуль и меняет знак. Направление течения раствора также изменяется на противоположное. По традиционным представлениям, зависимость скорости течения V от давления P должна быть линейной, в том числе и около точки нулевой скорости $V = 0$.

В действительности течение прекращается раньше, чем движущая сила примет нулевое значение; жидкость как бы застудневает и не течет, хотя на нее действует определенная сила. Возобновляется движение лишь после того, как возрастающее давление станет способно преодолеть прочность σ «застудневшей» жидкости, превысит предел прочности образовавшегося студня. В значительном интервале сил ΔP течения нет (рис. 4.9, б), фиксируется его задержка. При этом $\Delta P = 2\pi \cdot r \cdot l \cdot \sigma$. Получается порядка 10 Па, что качественно согласуется с результатом определения σ глицерина по амплитуде вращательных колебаний. Правда, не получается полной воспроизводимости результатов. Но такой воспроизводимости не получается и при определении прочности обычных студней [120] из-за сложной кинетики образования и разрушения студня.

Еще в 1937 г. было обнаружено «хрупкое разрушение» струи жидкости, которая разбивается на остроугольные осколки при быстром ударе (пулей) [80].

Таким образом, эксперименты приводят к вполне однозначному выводу: жидкости различной природы имеют некоторую небольшую прочность, т.е. «застудневают», если внешние воздействия достаточно малы. Для выявления прочности жидкости нужно лишь продвинуться в область достаточно малых скоростей течения и малых сил вязкости. Обычно мы не замечаем этого из-за того, что работаем в другом диапазоне движущих сил и скоростей течения, а также из-за обычной нашей чрезмерной, «упрямой и бескомпромиссной» веры в традиционную идеологию.

В то же время, сейчас накапливаются данные о том, что коэффициент вязкости жидкости также не постоянный, и зависит от величины действующих сил качественно примерно так же, как и у твердых тел. Известно уже много данных о «неньютоновском» поведении многих жидкостей с повышенной вязкостью, особенно в коллоидных системах. Их вязкость обычно убывает при росте нагрузки. Модель Бингама — Шведова описывает вязкопластическую коллоидную жидкость, которая проявляет некоторую прочность (или «застудневает»), если нагрузка меньше определенной величины. Но неньютоновские жидкости [74, 75] сейчас часто считают некой особой группой веществ, как бы досадными исключениями из общего правила, которые не описываются традиционной теорией из-за каких-то особенностей взаимодействий. Однако теперь выясняется, что даже такие жидкости как вода, способны застудневать, если внешние механические возмущения достаточно малы.

Зернистая структура жидкости метастабильна, неравновесна

Опытные данные вполне определенно свидетельствуют о том, что зернистая структура поликристалла обычно бывает неравновесной. Перекристаллизация больших зерен, которые включают, например, 10^{12} атомов — это трудный процесс, требующий много времени и преодоления высокого энергетического барьера E . Например, крупнозернистую малоуглеродистая сталь в результате интенсивнойковки можно превратить в мелкозернистую, причем та и другая структура при невысоких температурах сохраняются неизменными сколь угодно долго.

Выше $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ в сплавах железа начинаются процессы рекристаллизации, сопровождающиеся укрупнением зерна. Поликристаллическая структура действительно оказывается неравновесной и проявляет тенденцию к укрупнению зерна. При этих же температурах начинаются процессы спекания кусков железа

(или стали), которые сводятся к *прорастанию* через границу некоторых зерен. Прорастание идет за счет того, что к зерну одного куска присоединяется соседнее зерно другого куска после его перекристаллизации, в результате которой решетки зерен становятся совпадающими.

Укрупнение зерен сопровождается уменьшением площади S их поверхностей раздела, понижением поверхностной свободной энергии σS и химического потенциала системы G . Поверхностное натяжение σ на границе зерен, видимо, велико, обусловлено в основном структурными взаимодействиями, и имеет величину порядка поверхностного натяжения на границе металл-газ [8]. Движущая сила укрупнения зерен значительна.

Равновесное состояние системы достигается, очевидно, при нулевой межзеренной поверхности, т.е. для состояния правильного монокристалла. В этом состоянии все атомы данного образца образуют одно зерно или блок, полностью отсутствуют межзеренные границы, и исчезает связанная с границами поверхностная энергия σS .

Однако практически невозможно дойти до монокристаллического состояния в процессе укрупнения зерна. Быстро перестраиваются и присоединяются к соседям лишь малые и «слабые» зерна с большим числом дефектов структуры. По мере того, как структура становится все более крупнозернистой и стабильной, дальнейшее укрупнение зерен становится все медленнее. Зернистая структура остается неравновесной. Монокристаллы удается вырастить лишь специальными методами, например, напылением паров на подложку, или методом «молекулярной сборки». В природе они растут в очень медленных процессах, при очень малых отклонениях от равновесия. Их рост может занимать, например, геологическую эпоху.

Образцы с равновесной зернистой структурой имеют вид правильных хорошо ограненных монокристаллов, и часто считаются драгоценными камнями. Драгоценные камни редки и дороги именно потому, что для достижения равновесия по зернистой структуре при обычных условиях требуется очень много времени. Поликристаллические массы того же вещества считаются малоценными рядовыми горными породами и при переработке часто идут в отвалы.

Если в поликристаллическом состоянии зерно меньше равновесных размеров, и укрупняется при повышенных температурах, то в жидкости видимо, часто зерно больше равновесной величины и в ряде случаев зерна измельчаются при нагреве. Реальный размер зерна в жидкости выявляется в прямых экспериментах по наблюдению ее зерен на растровых фотографиях свежееобразованной поверхности жидкости, или по величине пучка излучения, который рассеивается одним зерном.

Расчет величины зерна по соотношению коэффициентов вязкости и диффузии [8] дает меньшую величину, чем в действительный размер зерен. Жидкость при расплавлении наследует завышенный размер зерна от поликристалла, твердое тело при кристаллизации может наследовать от жидкости заниженный жидкостный размер зерна. Если не позволить зерну расти в процессе затвердевания, провести охлаждение перегретой жидкости очень быстро, получается стеклообразная структура твердого тела вообще без видимых зерен.

Хотя размер зерна важен для понимания многих процессов, но обычно это величина неравновесная. По этой причине размер зерна и, соответственно, размытость превращений, величина интервала размытия ΔT , могут сильно изменяться в зависимости от предыстории образцов. С другой стороны, зернистая структура может долго «сохранять память» о внешних воздействиях на вещество.

Так, максвелловское время релаксации атомарной структуры жидкости по обычным взаимодействиям может быть меньше наносекунды; эта структура почти мгновенно «забывает» о внешних воздействиях. Тем не менее, «память» об перегреве, о воздействии ультразвуком, даже об интенсивном перемешивании сохраняется, например, несколько часов или дней. Очевидно, «хранителем памяти» в таких случаях выступает не молекулярная, а зернистая или «надмолекулярная» структура жидкости.

Зерна в расплаве могут быть в застудневшем состоянии, если внешние воздействия невелики. Кусочек студня может без разрушения выдержать большую деформацию, например, медленное растяжение вдвое. После снятия внешней нагрузки кусочек студня может медленно восстановить исходную форму. Известны сплавы, которые проявляют подобные свойства в твердом состоянии [32]. «Память» таких образцов о прошлой форме и медленное возвращение к исходной форме после снятия нагрузки называют *последствием*.

4.4. Неоднородное течение зернами, блоками, в реальной жидкости и в твердом теле. Соотношение коэффициентов вязкости и диффузии

Неоднородность течения

Обычно считается, что вязкое течение в жидкости однородное, как и в газе; течение идёт примерно одинаково во всех малых микрообъёмах жидкости и равномерно распределяется по всем молекулам. Такое однородное течение получается в традиционной компьютерной модели как для жидкости, так и для кри-

сталлического (упорядоченного) вещества при температурах твердого состояния. Почти все теории вязкости (а часто и теории пластической деформации твердого тела) строятся в этом предположении однородного течения [77, 145].



Рис. 4.10. Малый монокристалл меди после растяжения [12]. Видны параллельные полосы плоскостей скольжения, разбивающие монокристалл на блоки

Между тем опытные данные уже вполне ясно свидетельствуют о том, что реальное течение в кристаллических веществах качественно иное и очень неоднородное. Течение идет блоками или зернами, которые перемещаются при течении как одно целое. Накапливаются данные о течении блоками и в жидкости. Механизм течения наглядно виден при растяжении правильных и почти бездефектных малых монокристаллов, рис. 4.10.

При малой нагрузке (или при малой скорости растяжения) все течение может сводиться к перемещению одной краевой дислокации в одной кристаллографической плоскости скольжения. Монокристаллик разделяется на два блока, которые смещаются относительно друг друга как целое по плоскости скольжения на один период решетки в результате пробегания одной краевой дислокации.

После того, как в данной плоскости пробежит определенное количество дислокаций и достигается некоторая предельная величина сдвига, течение прекращается, «защелкивается», и начинается в другой параллельной плоскости. Соскальзывания и защелкивания течения в каждой плоскости сопровождаются звуками, «потрескиваниями тиктик». При растяжении оловянной проволоки такие звуки ясно слышны и без усиления [12].

Накапливающиеся близкие плоскости скольжения образуют группы, полосы плоскостей скольжения, рис. 4.10, шириной, например, 10–100 мкм. Затем течение в данной полосе прекращается, и начинается течение в другой параллельной полосе плоскостей скольжения, на значительном расстоянии 10–100 мкм от предыдущей. С точки зрения традиционных представлений, согласно Р. Фейнману, «совершенно непонятно», почему скольжение начинается и почему оно заканчивается. И «очень странно, что последовательные области скольжения часто расположены довольно редко» ([12], т. 7, с. 20).

Для нашей темы важен тот факт, что как полосы скольжения, так и блоки, на которые разбивается монокристалл, имеют размер порядка радиуса R дальности действия структурных сил $F_{ст}$, или порядка коллоидного параметра L , порядка величины зерен поликристалла, при которых начинают сказываться размерные (или коллоидные) эффекты, начинает проявляться масштабный фактор прочности. Данные по этим величинам (то есть по дальностям) обобщены в главе 5. Для малого монокристалла рис. 4.10, как и для многих других поликристаллических материалов, эти характерные размеры имеют величину порядка примерно 10–100 мкм, $R \sim L \sim (10\text{--}100)$ мкм.

Структурные взаимодействия $F_{ст}$ здесь, как и выше, можно представить в виде сетки узлов решетки, притягивающих атомы, в виде упорядочивающего поля таких узлов типа (1.2), наложенного на атомарную структуру. В правильном монокристалле, который практически не содержит примесей, почти все узлы сил $F_{ст}$ совпадают с оптимальными положениями атомов, которые соответствуют минимуму энергии. Когда одна часть монокристалла сдвигается относительно другой, в переходной зоне толщиной порядка $R \sim L \sim 10$ мкм (или 10^4 монослоев) сетка узлов сил $F_{ст}$, рассчитанная по формуле (1.2), уже не совпадает полностью с положениями атомов. Узлы сил $F_{ст}$, притягивающих атомы, отклоняются от средних положений самих атомов. Можно сказать, что возникают местные напряжения между полем структурных сил $F_{ст}$ и полем обычных межатомных химических связей. Это соответствует металлу в состоянии *наклепа*. После глубокой интенсивнойковки весь монокристалл переходит в такое состояние. При этом возрастает прочность, а затем металл может дойти до хрупкого состо-

яния и до разрушения. Если поле структурных сил $F_{ст}$ не совпадает с полем химических связей, то выполнить сдвиг в такой структуре будет намного труднее, чем в исходном правильном монокристалле. Видимо, это можно показать компьютерным экспериментом. В такой компьютерной модели можно определять количественные характеристики наклепа.

Как известно, в результате наклепа реальный металл становится намного более прочным и менее пластичным, то есть разрушается при меньшей деформации, чем правильный монокристалл. Судя по рис. 4.10, в пределах полосы плоскостей скольжения угол сдвига решетки достигает величины порядка 45° , а растяжение металла в пределах такой полосы составляет десятки процентов. В целом малый монокристалл, изображенный на рис. 4.10, претерпел уже растяжение порядка 10 % или более. Металл с интенсивным наклепом разрушается уже при растяжении на величину порядка 0,1 % или 1 %.

В пределах полосы плоскостей скольжения рис. 4.10 накапливающийся наклеп упрочняет металл, поэтому понятно, почему здесь скольжение прекращается, «зашелкивается». Понятен также и тот факт, что новая полоса скольжения начинается на расстоянии порядка радиуса дальнего действия сил $F_{ст}$. Влияние наклепа, искажения решетки узлов сил $F_{ст}$ и упрочнения металла простирается на расстояние порядка радиуса дальнего действия R сил $F_{ст}$ от полосы скольжения, на расстоянии порядка $R \sim L \sim (10-100)$ мкм. Поэтому понятен тот факт, что новая полоса скольжения зарождается на расстоянии порядка $R \sim L \sim (10-100)$ мкм от предыдущей, где уже не сказывается рассогласование поля сил $F_{ст}$ и поля химических связей, и, соответственно, металл не упрочнен наклепом. Факты, «совершенно непонятные» с традиционной точки зрения, можно понять в рамках предлагаемой модели.

В прошлом расчет «теоретической прочности» дал значения, на порядки величины больше реальной прочности. Было выдвинуто представление о том, что такой расчет относится к идеальной правильной кристаллической решетке, а реальные структуры ослаблены дефектами. В этом плане «совершенно непонятным» оказался тот факт, что самые правильные монокристаллы с почти идеальной решеткой показали очень небольшую прочность, намного меньше, чем металл после интенсивнойковки и глубокого наклепа. В вопросах прочности часто встречаются такие факты, «совершенно непонятные» в рамках традиционной теории. Сейчас уже стало понятно, что в традиционной теории вообще нет твердого тела и нет прочности. Поэтому традиционная теория мало занимается параметрами прочности и мало что может сказать о них. Эти величины, очень важные практически, считаются «технологическими» или «нефизическими». Считается,

что они очень сложны для теоретического анализа и подлежат в основном эмпирическим исследованиям, а разработку высокопрочных материалов нужно вести методом проб и ошибок, почти без подсказок атомарной теории.

Если растягивается поликристаллический образец, то процессы сдвига, соскальзывания и защелкивания течения, рассмотренные на примере монокристалла рис. 4.10, развиваются в каждом зерне в отдельности. Если медленно растягивается канат, стоящий из отдельных проволочек, то сдвиги и релаксация напряжений происходят последовательно в каждой проволочке, причем напряжения уменьшается в данной проволочке в результате их релаксации, и нагрузка перекладывается на другие проволочки. Такие сдвиги и разрывы отдельных проволочек сопровождаются звуками и толчками. Разрыв всего каната дает такой толчок, который может иметь катастрофические последствия для окружающих конструкций.

Таким образом, пластическая деформация в кристаллическом веществе идет блоками, как ряд последовательных сдвигов, соскальзываний и защелкиваний течения в отдельных кристаллографических плоскостях скольжения, разделяющих блоки. Такие сдвиги сопровождаются толчками, а также звуками. Если в деформации участвует очень много зерен (блоков), то незаметны отдельные сдвиги, соскальзывания и защелкивания течения в каждом зерне, процесс выглядит как практически равномерное однородное течение.

***Доля атомов, участвующих в вязком течении. Оценка величины
«блоков течения» в жидкости по отношению
коэффициентов вязкости и диффузии***

Малый монокристалл может иметь, например, $N = 10^7$ атомарных плоскостей, $(10^7)^2 = 10^{14}$ атомных цепочек, $(10^7)^3 = 10^{21}$ атомов (такой малый монокристалл будет соответствовать 1/602 грамм-атома вещества, для меди — около 0,1 г металла). Опыт показывает, что при медленном растяжении в каждый данный момент участвуют в деформации, в течении, атомы только одной атомарной плоскости — плоскости скольжения. Доля таких атомов для рассматриваемого кристаллика составит 10^{-7} :

$$\gamma = 10^{-7} = 1/N \text{ и } L = Nd, \quad (4.1)$$

где N — линейный размер блока течения, выраженный в единицах параметра решетки d . N показывает, сколько атомов укладывается по ребру блока, или сколько атомарных плоскостей содержит блок. Линейный размер блока L в обычных

единицах составит $L = Nd$, где d — диаметр атома или период решетки. При этом многие или в пределе все атомы плоскости скольжения участвуют в течении лишь при повышенных нагрузках. При малых напряжениях сдвига может двигаться лишь одна краевая дислокация. В этом случае в течении из 10^{14} атомных цепочек участвует только одна крайняя атомная цепочка этой дислокации, все остальные атомы неподвижны. Доля γ движущихся частиц составит $\gamma = 10^{-14}$.

При однородном течении подвижность $k = V/\text{grad } G$ атомов (или молекул) одинакова в вязком течении, диффузии, ионной электропроводности, и других процессах переноса. Если на частицы действует определенная сила, данный градиент химического потенциала $\text{grad } G$, то они будут двигаться с одинаковой скоростью $V = k \cdot \text{grad } G$ независимо от того, вызван ли данный градиент потенциала механическими напряжениями сдвига при вязком течении, перепадом концентраций при диффузии или же действием внешнего электрического поля на ионы. Поэтому кинетические коэффициенты η , D , χ взаимосвязаны; их связь, обусловлена одинаковой подвижностью частиц в разных процессах и выражается уравнениями Стокса — Эйнштейна, Нернста и др.:

$$D = kT/6\pi r\eta, \quad \eta D = \text{const}, \quad \eta \chi = \text{const}.$$

Если же основная часть атомов сцеплена в блоках течения и неподвижна, а в вязком течении (в пластической деформации) участвует лишь доля γ атомов, расположенных на границах блоков, то, при прочих равных условиях, течение пойдет в $1/\gamma$ раз медленнее, вязкость окажется в γ раз больше, чем по уравнению Стокса — Эйнштейна. Поэтому, с учетом формулы $L = Nd$ в (4.1):

$$\gamma = kT/6\pi r\eta D = 1/N, \quad \text{и} \quad L = Nd = d \cdot 6\pi r\eta D/kT \quad (4.2)$$

По этим формулам (4.2) можно определить долю γ атомов, участвующих в вязком течении и, соответственно, размер блока течения $L = Nd$ по соотношению (по величине) коэффициентов вязкости η и диффузии D .

При диффузии или электропереносе частицы перемещаются индивидуально, независимо от перемещений других частиц. Деформация или вязкое течение — процесс коллективный; все частицы одной части образца смещаются относительно другой его части. Средняя подвижность частиц в коллективном процессе вязкого течения формально оказывается меньше, чем при индивидуальных

перемещениях частиц, так как в процессе участвуют лишь некоторые частицы на плоскости скольжения.

В состоянии простой жидкости (в случае воды — выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) удовлетворительно выполняется уравнение Стокса — Эйнштейна, подвижность частиц в вязком течении и в диффузии практически одинакова, течение однородное. Нет жесткости структуры и нет заметных энергетических барьеров E . При охлаждении появляются заметные энергии активации E ; коэффициенты диффузии и вязкости начинают «расходиться»; вязкость изменяется быстрее, чем коэффициент диффузии, уравнение Стокса — Эйнштейна нарушается. У воды уже около $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (или несколько ниже, при небольшом переохлаждении) это расхождение достигает примерно порядка величины. При обычной скорости течения в нем участвуют примерно лишь $1/10$ молекул, основная часть их остается в блоках (или комплексах, кластерах) с неизменной структурой. Блоки со средним линейным размером порядка 10 молекул перемещаются при течении как целое.

При охлаждении нарастает размер блоков течения. В точке проседания («густой мед»), размягчения (мягкий асфальт), стеклования и затем полного затвердевания, размер блоков течения, в соответствии с формулами (4.2), достигает соответственно 10^2 , 10^4 , 10^6 и 10^7 периодов решетки. К точке полного затвердевания эти блоки достигают по расчету макроскопической величины, и их можно наблюдать уже невооруженным глазом, что видно в приведенном примере растяжения малого монокристалла.

При низкой температуре расчетная доля перемещающихся атомов может стать меньше даже одной цепочки, $\alpha < 10^{-14}$, а блоки течения оказываются очень большими. При хрупком разрушении образца часто процесс идет за счет образования и движения трещины; практически в течении участвуют лишь немногие атомы около вершины распространяющейся трещины. Блоками течения здесь будут два куска, на которые распадается по трещине образец при хрупком разрушении, размером, например, $N = 10^7\text{--}10^8$ периодов решетки. Размер блоков течения в других состояниях получается следующим.

**Доля γ атомов, участвующих в неоднородном течении
блоками и размер N блоков течения на разных стадиях затвердевания**

Состояние \Rightarrow	Простая жидкость	Точка проседания.	Точка размягчения	Точка стеклования	Абсолютно твёрдое тело
Параметр \Downarrow					
Вязкость, Па·с	10^{-4}	10^0	10^7	10^{12}	10^{18}
Коэффициент диффузии, см ² /с	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-16}
Размер блока N, периодов решетки	10^0	10^2	10^4	10^6	10^{10}
Доля γ	10^0	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-10}

Неоднородное течение «блоками» подробно изучено экспериментально также для образцов, полученных прессованием и спеканием тонких порошков в порошковой металлургии, рис. 4.11.

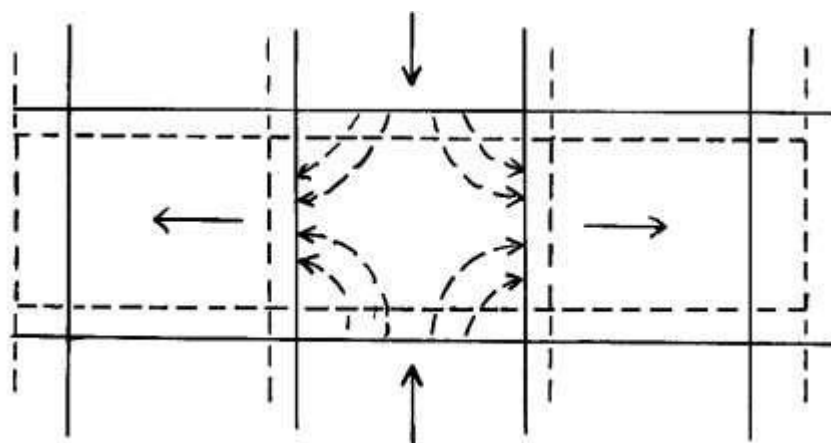


Рис. 4.11. Механизм диффузионной ползучести.

Атомные плоскости растворяются на сжимаемых гранях и растут на растягиваемых при диффузионном переносе вещества

Реализуется механизм Набарро — Хеннинга — Лифшица [118, 146]. В спеченной частице порошка пластическая деформация идёт за счёт диффузии веще-

ства со сжимаемых граней блоков (горизонтальные на рис. 4.11) на растягиваемые (боковые) и выделению там; блоки уменьшаются «растворяются» по вертикали и увеличиваются («растут, растягиваются») по горизонтали за счет диффузии. Течение, изменение решетки сосредотачивается на границах зёрен, где решётка ослаблена. Сами зёрна (частицы порошка) размером, например, 10–100 мкм, только растут по вертикальным граням и убывают (растворяются) по горизонтальным. Внутри зерна решетка остается неизменной, течения нет. Аналогично деформируются и порошковые материалы из аморфных или стеклообразных порошков.

Если спечь образец из более мелкого порошка, то, соответственно, меньше будут зерна и блоки течения, и получится иное соотношение коэффициентов вязкости и диффузии. Размер физических зерен часто неравновесен, и, соответственно, размер блоков течения будет зависеть от предистории образца.

Стекло получается в том случае, если как-то удастся измельчить зерна до величин меньше размера минимального кристалла (1 мкм), т.е. до размеров меньше коллоидного параметра L и радиуса дальнего действия R структурных взаимодействий. В стеклах меньше размер физических «зерен», так что они даже невидимы. Соответственно, меньше размер блоков течения и больше отношение коэффициентов вязкости и диффузии.

Закономерности течения спеченной массы остаются качественно такими же и в том случае, если температура превышает точку стеклования $T_{ст}$. Если мы из области стекла переходим в область вязкой жидкости, где вязкость массы становится меньше 10^{12} Па·с, то этот переход не сопровождается какими-либо скачкообразными или качественными изменениями в параметрах и механизмах течения. Граница стекла и вязкой жидкости около точки стеклования $T_{ст}$ является нефизической, «договорной», условной. Рассмотренный механизм течения сохраняется и в вязкой жидкости. Соответственно в жидкости сохраняется течение блоками величиной, например, порядка 10^6 периодов решетки, примерно по 10^{18} атомов.

Достаточно очевиден тот факт, что многие твердые вещества текут блоками. Но обычно исследователи не склонны согласиться с тем, что течение блоками идет и в жидкости. Около точки стеклования вполне очевиден тот факт, что параметры течения твердого стекла и вязкой жидкости одинаковы, и, следовательно, одинаковы механизмы течения, одинаков размер блоков течения.

Измельчение блоков течения при больших нагрузках

У жидкостей с небольшой вязкостью скорость течения V пропорциональна приложенной нагрузке σ , величина вязкости $\eta = \sigma/V$ остается практически постоянной. Говорят, что такое поведение характерно для ньютоновских жидкостей. У более вязких жидкостей скорость течения нарастает значительно быстрее; у жидкостей с высокой вязкостью, и особенно у стекол и кристаллических веществ, скорость течения¹² зависит от нагрузки по экспоненте. Кинетическая теория прочности [35], обобщающая такие зависимости, описывает их формулами вида:

$$V = v_0 \cdot \exp((E - qv\sigma) / RT). \quad (4.3)$$

Коэффициент q в этой формуле выражает число атомов, участвующих в элементарном акте процесса; эту величину называют также «коэффициентом перенапряжения», v — мольный объем. Аналогично, по экспоненте, как и скорость течения V , изменяется также и вязкость $\eta = \sigma/V$:

$$\eta = \sigma / v = \eta_0 \cdot \exp(-E - qv\sigma / RT).$$

Подобные линейно-экспоненциальные зависимости скорости процессов от величины движущей силы по экспоненте теория и опыт дают и для других процессов. Так зависит сила тока J от напряжения U при больших U ; линейный закон Ома при больших U переходит в экспоненциальный закон Пула. Так изменяется скорость смачивания в зависимости от краевого угла [8], рассмотренная ниже в главе 6.

В соответствии с формулой (4.2) размер блоков течения L пропорционален вязкости η , и уменьшение вязкости означает уменьшение этих блоков. При увеличении нагрузки σ блоки или зерна течения дробятся на более мелкие образования. Вязкость убывает за счет того, что увеличиваются общая площадь плоскостей скольжения и доля γ движущихся частиц (формула (4.2)).

Твердое тело разрушается, если достигается определенная предельная величина деформации. Время T_p разрушения твердого тела, то есть время достижения такой предельной деформации, зависит от нагрузки также по экспоненте. Для теории прочности [35] особенно важен тот факт, что срок службы конструкций, или время разрушения материалов механической нагрузкой σ быстро, по

¹² У твердых тел вместо термина «скорость течения» используют обычно термин «скорость пластической деформации» для того же процесса.

экспоненте, убывает при увеличении величины приложенных сил, величины напряжений σ . При циклических нагрузках с ростом σ быстро убывает число нагружений, которые твердое тело способно выдержать до усталостного разрушения.

Коэффициент q велик у кристаллических твердых тел с крупными зернами и достигает величины 400. У стекол более мелкое «зерно», и коэффициент перенапряжения q меньше, при повышенных температурах $q = 10$ [35].

Экспоненциальная зависимость времени деформации и вязкости от нагрузки получается очень крутой у поликристаллов, при $q = 400$. Небольшие нагрузки твердое тело выдерживает практически сколь угодно долго и без заметной пластической деформации. При обычной точности измерений деформацию измерить, определить не удастся, и вязкость η формально получается бесконечной. Нагрузки больше предела прочности (или предела текучести, предела усталости) приводят к быстрому течению и затем почти к мгновенному хрупкому разрушению образцов; вязкость получается малой. При мгновенном разрушении вязкость η формально равна нулю. Реальную величину η при разрушении удастся определить лишь при специальных измерениях.

Практически вязкость поликристаллического вещества удобно определять лишь в узком диапазоне нагрузок около так называемого предела текучести σ_T , например, для условийковки, штамповки, прокатки металла, когда скорость деформации имеет величину, удобную для измерений. Здесь вязкость поликристалла часто оказывается примерно равной вязкости стекла около точки стеклования, $\eta = 10^{12}$ Па·с.

Уже при нагрузке на (10–20) % меньше предела текучести течение (пластическая деформация) может оказаться столь медленным, что его не удастся измерить, и формально вязкость $\eta = \sigma / \dot{V}$ будет бесконечной, так как $\dot{V} \sim 0$. При нагрузке на 10 % больше σ_T может очень быстро наступить разрушение или разрыв образца, время деформации окажется очень малым, его снова не удастся измерить. Формально скорость течения v окажется бесконечной, вязкость η — равной нулю. Практически для таких материалов величина вязкости имеет смысл лишь в узком диапазоне нагрузок $\sigma = (0,8–1,1) \sigma_T$, и поэтому понятие вязкости мало применяют к таким материалам.

У стекол и аморфных веществ зависимость вязкости от нагрузки менее интенсивна, коэффициент q понижен до 10. Скорость вязкого течения может иметь заметную величину и при малых нагрузках. Так, битум проявляет значительную прочность, большой кусок битума при ударе ведет себя как твердое тело, разбивается на куски. Но если его оставить надолго, то он постепенно «растека-

ется» под действием собственного веса. Скорость вязкого течения не столь интенсивно убывает при уменьшении нагрузки, остается значительной, поддается измерениям и при малом напряжении от веса куска. У поликристаллов, при более крупных зернах, таких явлений нет.

Уменьшение вязкости при той же подвижности атомов, при том же коэффициенте диффузии означает, в соответствии с формулой (4.2) уменьшение размеров блоков течения L . При малых нагрузках течение в поликристалле идет лишь по немногим плоскостям, видимо, в основном по границам больших физических зерен или по границам конгломератов этих зерен. У крупнозернистых веществ размер зерен блоков течения получается большим, доля атомов, участвующих в течении, мала. При больших нагрузках в течение вовлекается все больше плоскостей сдвига, в том числе внутри зерен; зерна дробятся под действием большой нагрузки. Это соответствует известному факту: зерно измельчается при интенсивной ковке металла.

В соответствии с формулой (4.2) получается, что размер блоков течения $L = Nd$ уменьшается с нагрузкой σ также по экспоненте, доля γ движущихся частиц возрастает. Большие напряжения сдвига разбивают деформируемую среду на более мелкие блоки течения. В этом смысле размер блоков течения — величина непостоянная, она зависит от того, насколько велика действующая нагрузка. Непостоянны и значения вязкости η , как у твердых материалов, так и у реальных (неньютоновских) жидкостей с повышенной вязкостью. Общепринятые значения η определяются тем, какие величины нагрузок σ , или движущих сил традиционно применяются в опытах по измерению вязкости, при каких значениях σ удобно вести пластическую деформацию или вязкое течение, выполнять измерения вязкости η .

У стекол физические «зерна» малы, невидимы, и размер блоков течения уже при малых нагрузках не столь велик, как в поликристаллах. Возможности измельчения блоков течения при увеличении нагрузки невелики, и экспоненциальная зависимость (4.3) получается не столь крутой, коэффициент q понижен до 10. У стекол шире диапазон нагрузок σ , для которых удобно определяется величина вязкости η . Понятие вязкости удобнее и больше используется в теории стекол, чем в теории поликристаллов.

При малой величине показателя x экспонента e^x переходит в линейную зависимость, $\text{Lim } e^x = x$. В этом пределе скорость течения V пропорциональна действующему напряжению σ , и получается уравнение ньютоновской жидкости:

$$\eta = \sigma/V = \text{const.}$$

В случае жидкостей с малой вязкостью, таких как вода, при обычных измерениях вязкости нагрузки σ незначительны, например, на 12 порядков меньше, чем при деформации твердых тел, поэтому зависимость вязкости от усилия практически незаметна. Вязкость практически постоянна. У твердых тел в области таких нагрузок скорость течения очень мала, не поддается измерениям, область «ньютоновского» поведения твердого тела практически недоступна. У жидкостей с малой вязкостью, наоборот, труднодоступна для измерений область неньютоновского поведения, где зависимость скорости течения от нагрузки начинает отклоняться от линейной, переходит в экспоненциальную. Данные о таком неньютоновском поведении доступны измерениям и хорошо известны лишь для более вязких жидкостей и для студнеобразных систем. Но в принципе то и другое поведение возможно, очевидно, для всех реальных систем. В ньютоновском случае механические свойства удобно характеризовать вязкостью, при крутой экспоненциальной зависимости скорости течения от σ удобнее пределы прочности. В этом пределе становится несущественно время воздействия нагрузки σ . Если напряжения велики, то деформация и разрушение наступают очень быстро, вопрос о времени воздействия становится несущественным. Практически при любых реальных воздействиях больших нагрузок достигается предельная деформация и разрушение образца.

Если экспоненциальные зависимости вида (4.3) становятся менее крутыми, то время воздействия становится важно, и актуальными становятся те усложнения, которые вносит кинетическая теория прочности, учитывающая не только величину нагрузки, но и «временной аспект прочности». Например, при циклических нагрузках, составляющих $0,95\sigma_y$ конструкция способна работать без опасности разрушения час, а при нагрузках $0,8\sigma_y$ — уже месяц (σ_y — предел усталости). При достаточно малых усилиях, в ньютоновском пределе, становится уже несущественной величина нагрузки, и вязкость получается одинаковой при различных нагрузках.

Соотношение механических свойств твердого тела и жидкости

Часто считается, что механические свойства твердого тела и жидкости качественно различны; к жидкости вообще неприменимо понятие прочности, к твердому телу неприменимо понятие вязкости. Точнее считать, что как вязкое течение жидкостей, так и пластическая деформация твердых тел описывается линейно-экспоненциальными зависимостями вида (3.4). При высоких температурах и малых нагрузках реализуется линейный или ньютоновский режим течения,

что характерно для жидкостей. При низких температурах и высоких нагрузках экспонента в (4.3) становится очень крутой, и существенна лишь величина нагрузки σ , что часто бывает в случае твердого тела.

Промежуточные ситуации со стороны твердого тела описывает кинетическая теория прочности; здесь величина предельной (разрушающей) нагрузки определяется как величиной действующих напряжений, так и временем их действия. Становится существенным *временной аспект прочности*.

Со стороны жидкости первыми признаками «квазикристаллического» или «твердоподобного» поведения являются «неньютоновские» «эффекты», в которых уже начинает сказываться нелинейная, экспоненциальная зависимость скорости деформации от нагрузки σ .

Если скорость деформации велика, то твердое тело быстро накапливает дефекты структуры и разрушается уже при достижении небольшой степени деформации, например, менее 1 %. При медленной деформации структура успевает рефлексировать, и возможна более глубокая деформация без разрушения. В жидкости обычно возможна уже сколь угодно большая величина деформации.

При очень быстрых воздействиях (например, при ударе пули), струя жидкости также может показать хрупкое разрушение [80, 102]. В последнее время отлажено воздействие на жидкость очень высокочастотными возмущениями [76]. В этом случае удастся измерить модуль сдвиговой упругости жидкости и другие ее «прочностные» характеристики, которые сейчас считаются обычно принадлежностью только твердых тел.

Если жидкость при охлаждении стеклуется, непрерывно, без скачков, превращается в аморфное твердое тело, то можно изобразить на одной схеме все отмеченные ситуации от ньютоновской жидкости, до деформируемого твердого тела, описываемого кинетической теорией прочности, и далее до хрупкого твердого тела, рис. 4.12.

В этом плане нет качественной разницы в свойствах жидкости и твердого тела; оба случая выступают как предельные случаи одной линейно-экспоненциальной зависимости типа (4.3).

Если нагрузка не превышает предела прочности, то нет деформации, нет плоскостей скольжения или плоскостей сдвига. Вся масса жидкости образует один застудневший блок, а весь образец твердого тела сохраняет форму, точнее — изменяет ее лишь в пределах упругой деформации. При увеличении нагрузки возбуждаются сдвиги, течения, сначала по одной плоскости скольжения, а затем по все большему числу плоскостей скольжения, как на образце рис. 4.10. Масса жидкости или твердого тела разбивается на все более мелкие блоки течения,

которые перемещаются как целое. Согласно формуле (4.2), вязкость убывает пропорционально линейному размеру блоков течения.

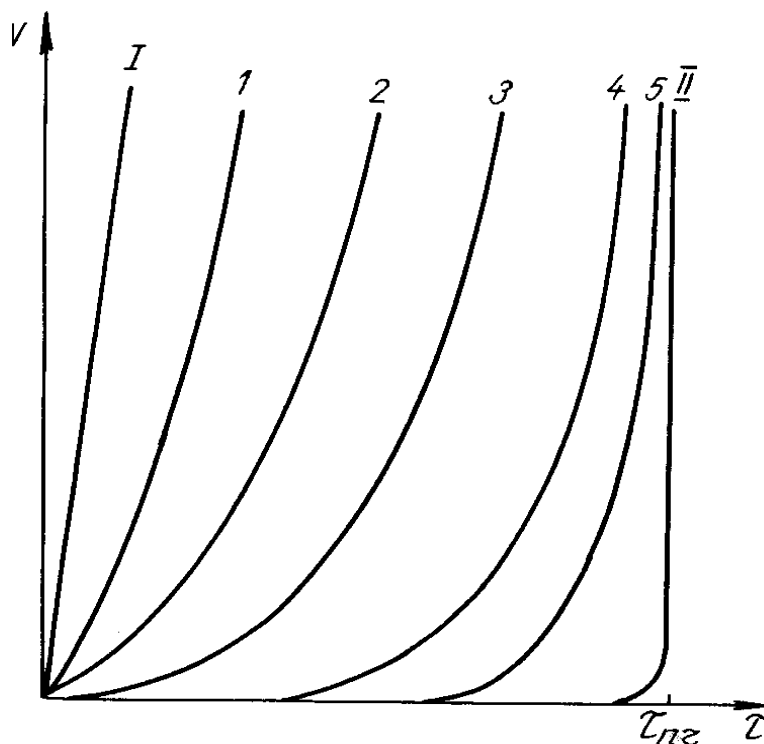


Рис. 4.12. Зависимость скорости течения V от нагрузки τ (или σ). I — ньютоновская жидкость, II — хрупкое твердое тело, 1–2 — область неньютоновской жидкости, 4, 5 — область деформируемого твердого тела, описываемого кинетической теорией прочности

Интересен вопрос: каков предел этого процесса измельчения блоков течения и понижения вязкости η ? Теоретическим пределом измельчения блоков механическими напряжениями является, видимо, такое состояние, когда блоки течения уменьшатся до величины атома или молекулы, т.е. блоки исчезнут, течение станет практически однородным. В этом случае для твердого тела и для реальной жидкости снова будет справедливо соотношение Стокса — Эйнштейна, которое при обычных условиях не выполняется при температурах ниже области перехода простой жидкости в реальную. Оно неприменимо к веществу с заметными энергетическими барьерами E и с жесткостью структуры.

При охлаждении от критической температуры до точки стеклования или до кристаллического состояния вязкость часто возрастает примерно на 15 порядков величины, тогда как коэффициент диффузии убывает лишь на 5 порядков. В этом случае в пределе больших напряжений сдвига вязкость также умень-

шится лишь на 5 порядков величины. Вязкость твердого тела в результате роста напряжений и скорости течения уменьшится от обычных значений на 10 порядков. Твердое тело в пределе очень больших действующих сил размягчится примерно до состояния «густой мед». Правда, чтобы твердое тело прошло большую пластическую деформацию без разрушения, потребуется выполнять эту деформацию при очень большом давлении, когда склонность к разрушению уменьшается.

Вязкость воды около 0 °С в пределе очень быстрого течения уменьшится по расчету примерно на порядок величины.

Отметим, что при повышенных температурах (например, выше $T = 0,5T_{пл}$) металлы часто проявляют «ползучесть» [21, с. 366], дают медленное течение без разрушения, как у неньютоновской жидкости. Например, бериллий имеет температуру плавления 1 556 К. При 1173 К (или $T = 0,75 T_{пл}$) предел текучести σ_T составляет 77,5 Мн/м², но даже при нагрузке в 100 раз меньше (0,07 Мн/м²) выявляется медленное течение образца бериллия (или ползучесть) со скоростью $1,7 \cdot 10^{-4} \%$ /с (или $V = 1,7 \cdot 10^{-6}$), примерно на 4 порядка величины медленнее, чем при нагрузке около предела текучести. Удлинение образца на 1 % при этом достигается за 4,7 часа. Величина вязкости η при этих условиях получается равной:

$$\eta = \sigma / v = 0.07 \cdot 106 / 1.7 \cdot 10^{-6} = 0,4 \cdot 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Вязкость примерно равна вязкости стекол в точке стеклования (10^{12}). Это на 16 порядков величины больше характерных значений для перегретой воды или для околоскритических состояний (10^{-4} Па·с). Коэффициент самодиффузии D бериллия при этой температуре составляет примерно 10^{-11} см²/с, что на 8 порядков величины меньше околоскритических значений (10^{-3} см²/с). Доля γ атомов, принимающих участие в вязком течении, из формулы (4.2) получается равной:

$$\gamma = 10^{-16} / 10^{-8} = 10^{-8}.$$

У малого монокристалла рис 4.10 такое значение γ получается, если он разбивается лишь на два блока, течение идет лишь в одной плоскости скольжения, причем в этой плоскости движутся 1/10 всех атомов.

Ползучесть бериллия более явно выражена по сравнению с другими металлами. Можно предполагать, что это связано с малым атомным весом бериллия ($A = 9$) и высокой интенсивностью атомарных квантовых эффектов. Явления застудневания, видимо, также не встречаются у тех жидкостей, в которых нет легких атомов.

Вопросы прочности материалов очень важны практически. За последние столетия разработано много методик расчетов материалов и конструкций, сооружений на прочность, и разрабатываются все новые методы. Накоплен огромный экспериментальный материал и множество данных практики. Однако этот богатый материал почти не поддается обобщению методами современной кинетической теории и остается в основном эмпирическим, или «технологическим», не включенным в атомарную теорию.

Энергии активации вязкости и диффузии

Еще Я.И. Френкель анализировал такое необычное описанное соотношение коэффициентов вязкости η , с одной стороны, и диффузии D , электропроводности χ , с другой, как и многие другие опытные данные, интересные для физики реальных жидкостей. Тогда длинные политермы коэффициентов η и D , χ были известны в основном лишь для силикатных стеклующихся расплавов. При однородном течении как коэффициент вязкости η , так и коэффициент диффузии D изменяются с температурой пропорционально подвижности частиц, и энергии активации E вязкости и диффузии должны быть одинаковы. При реальном течении блоками вязкость изменяется при охлаждении быстрее, так как изменяется еще и доля γ частиц, участвующих в вязком течении. Атомы или молекулы внутри блоков не участвуют в течении, блоки перемещаются как целое.

Последователи Я.И. Френкеля накопили обширный экспериментальный материал по этой теме. Обзор таких работ приводится, в частности, в книге О.А. Есина и П.В. Гельда [30]. Общий вывод состоял в том, что у реальных расплавов энергия активации E у вязкого течения в 2–6 раз больше, чем у диффузии или электропроводности. Поэтому вместо уравнений Стокса — Эйнштейна и Нернста $\eta \cdot D = \text{const}$, $\eta \cdot \chi = \text{const}$, в реальных солях, стёклах, шлаках выполняются соотношения типа:

$$\eta \cdot D^n = \text{const}, \eta \cdot \chi^n = \text{const},$$

где показатель n составляет 2–6.

Обычно это объясняли тем, что силы вязкого сопротивления в силикатных расплавах определяются перемещением крупных малоподвижных комплексов типа Si_yO_z . Электропроводность, наоборот, определяется движением наиболее подвижных малых одиночных ионов Na^+ , K^+ , которые переносят основную часть тока. Однако сейчас известно много данных по стеклованию атомарных жидко-

стей, из которых следует, что и у них вязкость изменяется при стекловании на 15 порядков величины по сравнению с состоянием простой жидкости. В то же время коэффициенты D , χ изменяются лишь — на 3–5 порядков. Энергия активации вязкого течения и у атомарных веществ превосходит энергии активации диффузии и электропроводности также в $15/(3-5) = (3-5)$ раз, хотя все частицы одинаковы. Для атомарных кристаллов Я. И. Френкель считал справедливыми соотношения типа формулы Стокса — Эйнштейна, что привело к ошибкам, отмеченным Я.Е. Гегузиным [105].

Таким образом, уже из соотношения кинетических коэффициентов вязкости и диффузии реальной жидкости прямо следует течение зернами, блоками, её микронеоднородное строение. При течении жидкости зерна перемещаются как целое. Частицы внутри блоков не участвуют в вязком течении. Средняя подвижность $k = V/\text{grad } G$ атомов (или молекул) в индивидуальных перемещениях, в диффузии или электропереносе, намного, например, на 10 порядков величины, превосходит их подвижность в коллективном вязком течении. Уравнения Стокса — Эйнштейна, Нернста и др. выполняются в состоянии простой жидкости, но дают ошибки в реальной жидкости. К температуре полного затвердевания эта ошибка достигает, например, 10 порядков величины¹³.

Атомы не «сжаты», они упакованы достаточно свободно в решетке или сетке твердого тела, и сравнительно легко «перепрыгивают» из своего узла в соседнюю вакансию. Тем не менее, сама решетка (сетка), укрепленная полем центров притяжения структурных сил $F_{СТ}$, оказывается достаточно жесткой и оказывает большое сопротивление сдвигу. Невозможно обеспечить подобное поведение атомарной системы в компьютерной модели, если действуют одни лишь обычные короткодействующие химические связи [151]. Такое поведение системы достигается при наложении упорядочивающего структуру поля, небольшого по энергии, но обеспечивающего дальний порядок. Подобное поле эквивалентно очень далекодействующим межчастичным структурным взаимодействиям $F_{СТ}$ с потенциалом (1.2).

¹³ На некоторых кафедрах в курсе теории силикатов и теории металлургических процессов (ТМП) студенты выполняют лабораторные работы, в которых измеряют вязкость и электропроводность металлургических шлаков, графически определяют энергии активации E , и доказывают, что у вязкости величина E в 2–6 раз больше, чем у электропроводности. Многие видные ученые уральской школы Есина — Ватолина, будучи студентами, выполняли эти работы на кафедре ТМП УрФУ (УПИ), а будучи преподавателями, руководили этими лабораторными работами. Можно считать, что этот результат проверен тысячи раз.

4.5. Квазикристаллические свойства жидкости и генерация турбулентных пульсаций в гидродинамическом потоке

История и состояние вопроса (по работам [12, 53, 133, 134])

Как известно, не удастся корректно получить генерацию турбулентных пульсаций из уравнений гидродинамики, и в этом плане не удастся описать основное турбулентное течение жидкости. Поэтому этот вопрос принадлежит к числу тех, которые «свыше ста лет назад отставлены наукой в сторону» [12], по выражению Р. Фейнмана.

Но хорошо известно, что подобные неравномерности движения, скачки и вибрации генерируются при трении или течении (пластической деформации) твердых тел. Часто возбуждаются колебания звуковой частоты. Таков, например, *скрип двери, скрежет* металла по металлу. Возбуждаются также вибрации, колебания, толчки дозвуковой частоты. Если деформация или трение идут как последовательность «соскальзываний и защелкиваний» течения в плоскостях скольжения, то возбуждение колебаний понятно. Если жидкость имеет квазикристаллические (твердоподобные) свойства, то и неравномерности ее течения, гидродинамические пульсации могут возбуждаться качественно так же, как и толчки, вибрации при деформации твердых тел или при их трении.

Основные результаты гидродинамики получены в предположении, что текущая жидкость является простой ньютоновской жидкостью, не имеющей квазикристаллических или твердоподобных свойств. Считается, что сопротивление τ течению жидкости задается единственной физической характеристикой — коэффициентом вязкости $\eta = \tau/V$, причём вязкость считается постоянной во времени, одинаковой при всех скоростях течения V и во всех микрообъёмах текущей жидкости. Восходящее к самому Ньютону, это предположение давно вошло в число тех положений, которые очень «устоялись» и воспринимаются обычно как настолько очевидные, что не требуют не только обоснования, но и упоминания. Теоретической основой этого представления о простой ньютоновской жидкости, на котором строится основная часть гидродинамики, сейчас является традиционная молекулярная модель жидкости и кинетические теории на ее основе, начиная с работ школы Ван-дер-Ваальса. В традиционной теории и в традиционной компьютерной модели сопротивление течению получается ньютоновским, $\tau = \eta * V$.

Но теперь ясно, что реальные жидкости, в частности, вода, имеют, зернистую структуру и другие квазикристаллические свойства, текут блоками, склонны к застудневанию, проявляют ряд аномалий. Сопротивление течению в реальных жидкостях содержит элементы твердоподобного сопротивления и не сводится к одним лишь вязким силам $\tau = V \cdot \eta$. Поэтому естественно появление в гидродинамике тех же трудностей, как и в современном истолковании квазикристаллических свойств, тот же разрыв теории и эксперимента, поиски выхода в математизации теории и т.д. Можно предполагать, что в ряде вопросов гидродинамики выход из противоречий может быть найден, как и в предыдущих параграфах, путем «признания» и учета квазикристаллических свойств.

Действительно, в теории турбулентности имеется расхождение между теорией и экспериментом, подобное тем противоречиям, которые рассматриваются в предыдущих параграфах: из гидродинамических уравнений не удаётся убедительно получить генерацию турбулентных пульсаций в потоке. Практически получаются лишь стационарные решения, которые соответствуют ламинарному течению, наблюдаемому в действительности при малых числах Рейнольдса Re . Но если теория позволяет убедительно получить лишь стационарные или ламинарные течения, то реальные потоки при больших Re являются турбулентными.

В практически важных больших потоках почти вся энергия расходуется обычно именно на возбуждение турбулентных пульсаций, на создание пространственно-временного хаоса в потоке. Так, для движения большого корабля с обычной скоростью V требуется мощность двигателя порядка 10^4 квт или 10^7 ватт. Между тем при таком движении эквивалентного шара в воде по уравнению Стокса возникнет небольшое сопротивление $F = 6\pi r\eta$ и потребуется мощность N лишь

$$N = F \cdot V = 6\pi r\eta V$$

порядка 10 ватт, на 6 порядков величины меньше реальной мощности. Практически вся мощность двигателя корабля расходуется на то, чтобы «взбаламутить воду» и создать турбулентный *след* корабля, который затухает потом несколько часов. Если бы мы смогли организовать движение большого шара или корабля ламинарно, без турбулизации воды, потребовалась бы очень небольшая мощность, на 6 порядков величины меньше реальной.

Еще Ньютон анализировал вязкое сопротивление течению в предположении постоянной вязкости; отсюда «ньютоновская» вязкость $\eta = \tau/V$. Он получил также ряд гидродинамических формул и исследовал форму тел, дающих минимальное

сопротивление [1, 17]. В частности, под влиянием авторитета Ньютона допущение о постоянной вязкости часто представлялось последующим исследователям, видимо, почти столь же строгим, как закон тяготения, хотя в действительности для сравнения подходит скорее неточный закон трения.

Гидродинамика долгое время занималась в основном задачами, которые строго решались при условии постоянной вязкости $\eta = \text{const}$ или даже при нулевой вязкости, то есть для случая идеальной жидкости. «Во времена наибольшего расцвета гидродинамики, т.е. примерно до 1900 г., основные усилия были направлены на решение красивых математических задач в рамках именно этого приближения» [12]. Было накоплено много таких решений, составивших основное богатство гидродинамики, например, решения Стокса для обтекания шара и цилиндра вязкой жидкостью, задача о всплывающей пузырьке, о возникновении подъёмной силы при обтекании потоком вращающегося цилиндра или крыла. Разрабатывался мощный математический аппарат.

Время расцвета гидродинамики, отмеченное Р. Фейнманом, совпадает со временем расцвета всей кинетической теории в эпоху Максвелла и Больцмана. Тогда обе теории получали результаты, соответствующие простой жидкости без жесткости структуры и без энергетических барьеров Е. Далее потребовалось перейти к реальным жидкостям с квазикристаллическими свойствами, и начались трудности. Теперь становится понятно, что для преодоления этих сложностей в обеих теориях необходим переход к новой идеологии.

Переход к более практическим задачам потребовал анализа турбулентности. Расчёты сопротивления течению в турбулентных потоках вышли на первый план в связи с практическими задачами анализа движения подводных и надводных аппаратов, самолетов и др. Теория турбулентности нужна также для расчетов скорости процессов переноса в химических реакторах с интенсивными потоками жидкости или газа.

На этой стадии проблеме турбулентности посвящаются многие работы выдающихся физиков и математиков, выполненные на высоком математическом уровне. Тем не менее, Р. Фейнман характеризует ситуацию здесь как «вопрос, отставленный в сторону» больше 100 лет назад.

Во времена Рейнольдса, вопрос о турбуликации был поставлен как вопрос об устойчивости стационарного течения. Для любого течения можно получить стационарное (или ламинарное) решение $V_0(r,t)$. Далее выясняется: при каких условиях малое возмущение, наложенное на стационарное решение, будет не затухать, но самопроизвольно нарастать со временем? Но корректно решить зада-

чу не удалось, и вопрос был «отставлен в сторону», как и ряд других вопросов, неразрешимых в рамках традиционной теории.

Считается, что более совершенная математика позволит получить из гидродинамических уравнений реальную турбулизацию потока. Это похоже на надежды того, что более совершенная математика позволит получить затвердевание в традиционной молекулярной модели, или даже при потенциале жестких сфер. Такие предположения обсуждены в параграфе 1.3. Подобным образом считается, что при совершенной математике из электронной квантовой теории связи удастся получить новые сложные потенциалы межатомного взаимодействия, которые разрешат проблемы кинетической теории.

Основную задачу о генерации турбулентных пульсаций обычно стремятся решить при традиционном допущении о простой ньютоновской жидкости [133, 134] путем усложнения математики. Часто анализ становится «крайне сложным» [53], а получаемые уравнения — труднообозримыми. В этом смысле физические причины турбулизации потоков остаются невыясненными, и «последовательная теория турбулентности принадлежит ещё будущему». [133]. Получается «чисто математическая» теория, которая «пока мало что даёт». В то же время сохраняется убеждение, что силы сопротивления течению учтены в гидродинамических уравнениях Навье — Стокса вполне корректно, а причина неудач лишь в недостатках математики. «У нас нет причин думать, что в этом уравнении мы потеряли какие-то слагаемые. Единственная трудность заключается в том, что нам сегодня не хватает математических знаний, чтобы проанализировать уравнение» (Р. Фейнман, [12]). Как обычно, нам психологически легче примириться с несовершенством используемого математического аппарата и труднее принять необходимость изменений в идеологии, в устоявшихся привычных физических основах теории.

Но теперь мы знаем, что структура реальной жидкости обладает некоторой жесткостью; сопротивление жидкости течению отнюдь не сводится к одной константе — вязкости, постоянной всюду и все время. В жидкости, в частности, в воде есть блоки или зерна, которые наследуются от расплавляемого вещества, и которые обладают некоторой небольшой прочностью, как слабый студень. Вся масса жидкости может застудневать. Течение в блоке идет с «соскальзываниями и защелкиваниями», с толчками, как и хорошо исследованное течение в малых монокристаллах, рис. 4.10. Очевидно, в гидродинамических уравнениях Навье — Стокса все-таки действительно потеряны некоторые слагаемые, а именно квазикристаллические компоненты сопротивления течению, и в этом причина трудностей теории.

***Механизм генерации неравномерностей движения
при деформации твердых тел и при твердоподобном
течении реальной жидкости***

Известно, что неравномерности движения возникают, генерируются при деформации твердых тел и при их трении. Из данных по силам сопротивления деформации и трению понятен также и механизм возникновения этих неравномерностей. Генерацию колебаний при этом можно проследить даже на простейших известных примерах.

Так, деревянная дверь иногда ***скрипит***, т.е. издает низкий характерный звук с частотой, например, 100 с^{-1} . Если скрипящая дверь движется по полу со скоростью 10 см/с , то практически ее движение состоит из 100 скачков в секунду со средней длиной скачка 1 мм . Введение жидкой смазки может устранить скачки и скрип, так как трение твердых тел сменяется жидкостным трением.

При обработке металла резанием нередко приходится бороться с нежелательными вибрациями; резец идет скачками, оставляет волнистый след и создает нежелательные толчки; такие толчки также часто устраняются смазкой.

Скачками идет хорошо изученное растяжение малого монокристалла (рис. 4.10), рассмотренное в предыдущем разделе 4.4. Течения нет, пока усилие не превысит величины предела прочности, затем происходит «соскальзывание» по одной плоскости скольжения, которое заканчивается «защелкиванием» течения, далее идет соскальзывание по другой плоскости и др. Соскальзывания и защелкивания течения могут сопровождаться характерными звуками, потрескиванием. Такое движение скачками может наблюдаться, очевидно, и при деформации других атомарных структур, в частности, в малых объемах реальной жидкости, обладающих определенной жесткостью, значительными энергиями активации E и некоторой прочностью. Теперь понятно, что реальная жидкость течет блоками, зернами, и течение состоит из соскальзываний по определенным плоскостям зерна.

При резании (или разламывании) студня нож или трещина часто продвигаются скачками и оставляют характерный волнистый рельеф с длиной волны (скачка), например, $10\text{--}100 \text{ микрон}$ [120]. Подобные колебания генерируются, очевидно, и при сдвиге в застудневшей жидкости или в студнеобразном зерне жидкости.

Атомарные или молекулярные жесткие структуры при сдвиге нарушаются, и сопротивление сдвигу падает. Если сдвиг прекращается, то в покое по плоскости сдвига происходит структурная подстройка, восстанавливается сцепление сдвинувшихся масс, восстанавливается прочность, качественно так же, как при

спекании двух кусков. Восстанавливается единое поле структурных сил $F_{ст}$ (1.2), охватывающее обе сдвинувшиеся массы.

При деформации студня сначала течения нет, пока не превышен предел прочности, далее идут сдвиги по разным поверхностям, структура студня нарушается по поверхности сдвига, и сопротивление течению падает. Если затем движение прекращается, то постепенно восстанавливается исходная прочность студня в течение, например, минуты для слабых студней или в течение часа для прочных студней. Это явление называют *миксотропией*.

Аналогично прочность образца металла падает, когда начинается сдвиг, происходит ослабление структуры металла. Сопротивление сдвигу уменьшается. При большом сдвиге происходит полное разрушение образца, который распадается на две половинки. Если неровности в зоне разрушения смять прессом, то начнется спекание двух частей по поверхности сдвига и восстановление прочности образца. Около температуры плавления спекание может иметь характерное время порядка часа, как и восстановление сцепления сдвинутых частей у прочного студня.

Примерно то же происходит при трении; пока контактирующие поверхности неподвижны, между ними нарастает со временем сцепление, «слипание», которое можно рассматривать как какую-то предварительную стадию спекания [121], и сила трения повышается. Если два плоских куска металла долго лежат в контакте, то сдвинуть их затем будет труднее. Исходное сцепление контактирующих поверхностей ослабляется, если начинается движение, и постепенно восстанавливается, если движение прекратилось. Говорят, что «сила трения покоя больше силы трения движения», этот факт многократно проверен [121].

Атомарные структуры способны при контакте структурно подстраиваться и «сцепляться». В результате сдвига «сцепление» нарушается, но постепенно восстанавливается, если сдвиг прекращается.

Коэффициент трения K твердых тел определяют как отношение силы трения F к весу образца P , $K = F/P$. Коэффициент трения может составлять, например 0,5 в покое, при скорости $V = 0$. Если «прилипший» образец сдвинуть, начать движение, то сила трения уменьшается, коэффициент K убывает, например, с 0,5 в покое до 0,3 при малой скорости $V = 1$ см/с и затем до 0,25 при более быстром движении, когда $V = 10$ см/с [121].

Если невелик интервал изменения скорости движения V , то зависимость силы сопротивления F от скорости V в первом приближении можно описать линейным уравнением:

$$F = C - kV. \quad (4.5)$$

Для ньютоновской жидкости сопротивление течению равно $F = \eta V$. Сопротивление сдвигу в твердом теле качественно отличается от сопротивления течению ньютоновской жидкости тем, что коэффициент k при скорости V отрицательный, тогда как у жидкости подобный коэффициент η при скорости V — положительная вязкость. У твердого тела сопротивление выражается большой постоянной величиной C и «отрицательной вязкостью» k . Если обычная положительная вязкость η гасит колебания скорости течения, то отрицательная вязкость k усиливает их. При квазикристаллическом или твердоподобном сопротивлении течению в жидкости будут самопроизвольно усиливаться, генерироваться неравномерности сдвига, или турбулентные пульсации.

Рассмотрим простой пример — небольшой груз рис. 4.13, который тянут по твёрдой поверхности стола пружинкой или длинной резинкой, равномерно перемещая другой конец резинки.

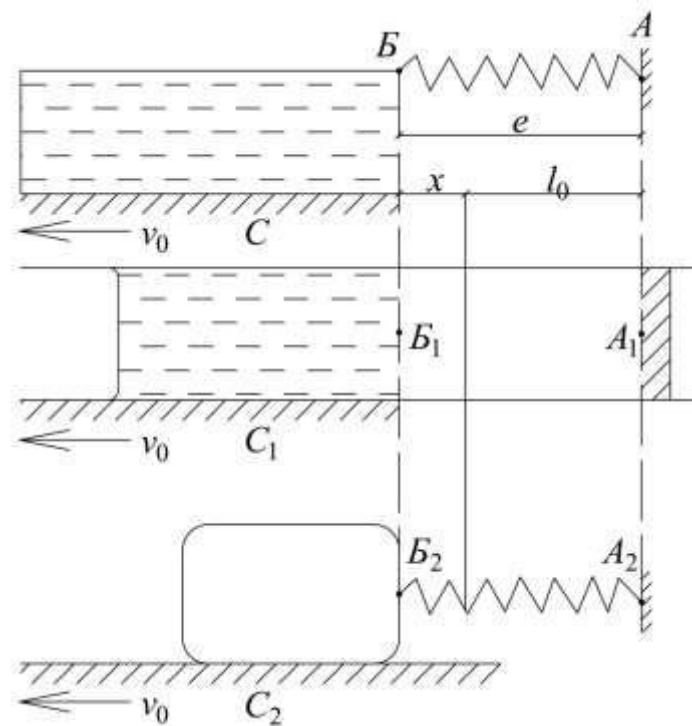


Рис. 4.13. Схема к выводу уравнений усиления колебаний скорости течения при твердоподобном сопротивлении.

Концы пружинок A , A_1 и поршень A_2 неподвижны, опоры C , C_1 и трубка C_2 равномерно движутся влево.

2 — стационарное растяжение пружинок и газа,

x — добавочное колеблющееся удлинение

Обычно груз движется неравномерно, скачками. Если даже задать сначала равномерное движение, то быстро вырастут колебания скорости V , переходящие в скачки. Трение покоя больше трения движения, и кривая $F-V$, естественно имеет «твёрдотельный» вид типа кривой 4 (см. рис. 4.14) с убыванием F при росте V . Поэтому численное интегрирование уравнений движения даёт нарастание колебаний скорости, а затем переход к движению скачками (кривая 4 на рис. 4.14). После этого, в согласии с действительностью, всё движение состоит из «прилипания», когда скорость равна нулю, и скачков. Груз, «прилипший» к столу на стадии неподвижности ($V = 0$), через определённое время срывается нарастающим натяжением пружинки; трение убывает и происходит разгон грузика, пока он не догонит пружинку, не остановится или не понизит скорость, не «прилипнет» к поверхности снова из-за уменьшения движущей силы — натяжения пружинки. Можно сказать, что здесь также идут соскальзывания и защелкивания движения, как и при деформации монокристалла рис. 4.10.

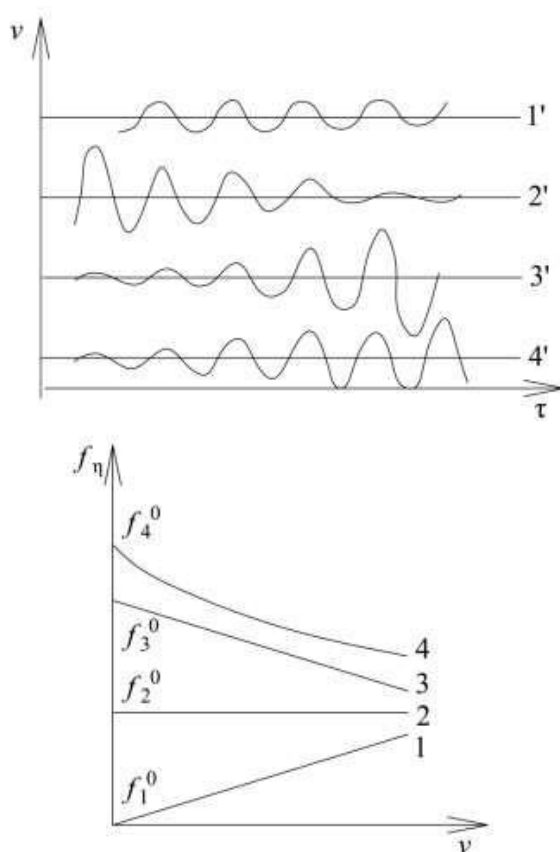


Рис. 4.14. Усиление колебаний скорости течения.
 При вязком сопротивлении (1) колебания затухают;
 при постоянном сопротивлении (постоянном коэффициенте
 трения) колебания неизменны (2); при «твёрдоподобном»
 сопротивлении (3, 4) колебания усиливаются
 и затем переходят в движение скачками (3', 4')

Расчет движения груза по столу становится проще, если считать, что стол равномерно движется со скоростью V , а другой конец пружинки закреплен неподвижно. При стационарном движении груз неподвижен, сила трения $F = C - kV$ уравнивается натяжением пружинки. Если груз колеблется, и его скорость относительно стола изменяется от $V + \Delta V$ до $V - \Delta V$, и сила трения F будет изменяться на

$$\Delta F = (dF / dV) \cdot 2 \Delta V = k \cdot 2 \Delta V,$$

а сила упругости пружинки — на $F_y = k_2 \cdot \Delta X$, где k_2 — жесткость пружинки, а ΔX — смещения груза при колебаниях.

Получится обычное [135] уравнение колебательного движения под действием сил инерции F_i , трения F , упругости пружинки F_y :

$$F_i + F + F_y = 0$$

или $m \cdot d^2 X / dt^2 + k \cdot dX / dt + k_2 X = 0$ с решением [135]:

$$X = A \cdot \exp(-k/2m) \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi). \quad (4.6)$$

Частота колебаний ω равна $\omega = (k_2/m)^{1/2}$, где k_2 — жесткость пружинки. Интересно следующее: в показателе экспоненты в (2.2) стоит угловой коэффициент « k » зависимости $F = C - kV$, или производная dF/dV . При вязком сопротивлении $F = kV$, причем коэффициент k при единичных параметрах течения равен вязкости, $k = \eta > 0$, и, естественно, колебания затухают, причем скорость затухания пропорциональна вязкости, (кривые 1, 1' рис. 4.14). Но в «твёрдоподобном» случае $k < 0$, сила трения не растёт, а убывает при увеличении скорости V , и получается не затухание, но экспоненциальное усиление колебаний (кривые 3, 4, 3', 4').

Физически усиление колебаний можно пояснить так: дополнительная сила ΔF , возникающая из-за колебательного движения (или приращение силы сопротивления $\Delta F = F(V_0 + \Delta V) - F(V_0)$ всегда направлена по скорости колебательного движения и усиливает его при твердоподобном сопротивлении, если $F = C - kV$ и $k > 0$ (кривые 4, 4', 3, 3', на рис. 4.14). В ньютоновской вязкой жидкости дополнительная сила направлена против скорости и тормозит колебания. Постоянная часть сопротивления « C », не зависящая от V , не влияет на колебания. Увеличение « C » лишь увеличивает стационарное растяжение пружинки l и об-

щее сопротивление движению; при постоянном сопротивлении $F = C = \text{const}$ колебания остаются свободными незатухающими (кривые 2, 2', на рис. 3.27). Полное сопротивление движению в твердоподобном варианте 3 (см. рис. 4.14) равно сумме большого постоянного сопротивления C , не влияющего на колебания, и отрицательной квази – вязкости $k = dF/dV < 0$, усиливающей колебания. Отметим, что динамику гипотетической жидкости с отрицательной вязкостью рассматривали Яненко Н.Н. и Маслова А.Б. Работа A торможения колебаний в вязкой среде выразится интегралом от величины $Fdx = \eta Vdt$. Работа усиления колебаний отрицательной квазивязкостью k будет равна аналогичному интегралу от $kVdt$. Общее сопротивление движению увеличится вследствие генерации колебаний на величину $F = A/Vt$.

Аналогично могут возбуждаться колебания движения, турбулентные пульсации в жидкости с квазикристаллическим сопротивлением течению.

Объемная и поверхностная турбулизация

Согласно традиционной точке зрения, колебания скорости генерируются, усиливаются в объёме потока, турбулентные пульсации возникают в объёме. Поверхности твёрдых тел, обтекаемых потоком, дают лишь граничные условия $V = 0$ решений для потока [12]. С предлагаемой точки зрения причина турбулизации — твердоподобные свойства жидкости. Простая жидкость или газ в объёме не имеет таких свойств, а имеет их лишь в околоповерхностных слоях, в пленках около поверхности твердого тела, где свойства жидкости изменены дальнедействующим полем структурных эффектов твёрдой подложки. Генерация пульсаций может идти лишь в околоповерхностных слоях. У непростых или реальных жидкостей с заметной жесткостью структуры и значительными энергиями активации E возможны как поверхностная, так и объёмная турбулизация.

В прошлом обычно считали, что на границе твердого тела с жидкостью вязкость и другие механические свойства изменяются скачком. Внешний монослой твердого тела имеет обычные «твёрдотельные» свойства, прилегающий монослой жидкости имеет уже обычные «жидкостные» свойства. Сейчас ясно, что переход от одних свойств к другим происходит на значительном интервале толщине толстой пленки, например, на интервале 10^4 монослоев. На границе воды со льдом или с другим твердым телом вязкость изменяется от значений маловязкой жидкости до значений твердого тела на интервале толщины переходной пленки например, 10 мкм или 10^4 монослоев, соответственно радиусу дальнего действия структурных сил $F_{\text{ст}}$. На этом интервале последовательно встречается среда «как вода»,

затем «как подсолнечное масло», густой мед, мягкий асфальт, твердое тело. При медленном течении движется лишь слой, соответствующий обычной воде, а последующие более вязкие слои пребывают в застудневшем неподвижном состоянии. При ускорении течения и росте напряжений сдвига могут срываться или «соскальзывать» все более глубокие и более прочные слои. Здесь более явно выражены твердоподобные свойства жидкости, и больше вероятность тех «соскальзываний и защелкиваний» течения, которые явно выражены в кристаллических веществах.

Согласно традиционному подходу, в задачах гидродинамики несущественны физические свойства твёрдых поверхностей. Любая поверхность даёт лишь граничное условие $V = 0$ для гидродинамических задач. В предлагаемой модели поверхностная турбулизация зависит от того, в какой мере поле твёрдая поверхность сообщает твердоподобные или квазикристаллические свойства приповерхностным слоям жидкости. Эксперименты с плёнками [26] показывают, что одни подложки изменяют вязко-пластические свойства прилегающей жидкости сильно и на больших расстояниях, а другие — слабо и на малых расстояниях.

Гидродинамические эксперименты подтверждают существенное влияние физических свойств поверхности. Известно, что с помощью специальных покрытий поверхности можно значительно снизить сопротивление потока [53]. Вязко-пластические свойства околоповерхностных толстых пленок изучают при стекании таких пленок с вертикальной твердой поверхности, например, в вертикальной трубке, или при сдувании пленки параллельным потоком газа [26]. Стекающая жидкость в пленке может показать «нормальные» значения вязкости, характерные для больших масс жидкости, если толщина пленки больше, например, 10^4 молекулярных монослоев (больше 10 мкм). При уменьшении толщины пленки от 10^4 до 10^3 монослоев вязкость возрастает, и при толщине 10^3 таких слоев течение в пленке может прекратиться, жидкость как бы застудневает. Вязкость $\eta = F / V$ формально становится бесконечной, так как скорость течения $V = 0$ (F — сила веса). При сдувании пленки на нее действуют большие силы, и с «застудневшей» пленки сдвигаются (сдуваются) более глубокие и более прочные слои. Более подробный анализ таких данных — задача раздела 5.3.

Автоколебания, пульсации и турбулентность развиваются и в потоках газа, хотя и в меньшей степени по сравнению с жидкостью. Если поверхность как целое лишь зеркально отражает падающие молекулы газа, как математическая твёрдая стенка в компьютерных экспериментах, то скольжение фаз по такой поверхности пойдёт без сопротивления, $F = 0$, турбулизации не будет. Если же па-

дающие молекулы испытывают упругое соударение с частицами твёрдого тела и, следовательно, обменивается с ними импульсом или же адсорбируются и десорбируются, то реализуется «прилипание» фаз на границе.

На поверхности твердого тела, омываемой потоком газа, обычно образуются адсорбированные слои из нескольких монослоев газа. Кроме того, из кристаллической решетки твердого тела, очевидно, выступает в газ поле дальнедействующих структурных сил $F_{СТ}$ вида (1.2), например, на расстояние 10 мкм в виде решетки центров притяжения для молекул газа, которое действует на пролетающие молекулы газа. Поэтому на границе твёрдое тело — газ также возможны, видимо, срывы потока и «прилипания» его к поверхности. При возрастании скорости течения газа нарастает вероятность сдвигов от «прилипания» газа к его «скольжению», и обсуждаемый механизм генерации колебаний будет справедлив и для потоков газа.

Согласно традиционным взглядам, для турбулизации несущественны и физические свойства жидкости или газа, если параметр Рейнольдса Re задан. В предлагаемой схеме отсутствует турбулизация газовых потоков в объеме, и их общая турбулентность должна быть меньше. Действительно, воздушные потоки при равных значениях Re турбулизуются меньше по сравнению с водными. Воздух, обтекающий самолёт, образует «почти настоящий потенциальный поток» [12], хотя значения числа Рейнольдса огромны, $Re (10^7-10^8)$.

В атмосфере Земли развиваются воздушные потоки циклонов и антициклонов размерами порядка нескольких тысяч километров с гигантскими значениями Re , однако эти потоки в целом практически ламинарные; они турбулизуются, видимо, лишь в сравнительно тонких слоях, омывающих препятствия на поверхности Земли. Лишь около земли образуются «порывы ветра», на высоте таких порывов нет, если температура постоянна. Турбулентность на высоте развивается, например, лишь при контакте теплых и холодных воздушных масс, в зоне метеорологических атмосферных фронтов.

В предлагаемой модели критерием перехода в турбулентный режим при поверхностной турбулизации должно быть не число Рейнольдса Re , а скорее максимальная величина сдвиговых напряжений $F = \eta V$ или $F = C - kV$ у поверхности. При медленном течении и малых F эти напряжения способны вызвать срывы лишь в отдалённых от поверхности слоях жидкости, где её твёрдоподобные свойства слабы и предел прочности мал. При больших силах F , видимо, вовлекаются в срывы-прилипания, то есть в генерацию пульсаций, более прочные слои жидкости, расположенные ближе к твердой поверхности.

Источник турбулентности находится при этом в поверхностных слоях. Действительно, при обтекании цилиндра или шара сначала оказывается турбулизованной тонкая лента жидкости, стекающая с экватора шара, где сдвиговые усилия F максимальны рис. 4.15. Струи, соприкасавшиеся с поверхностью, образуют турбулентный след; первоначальные пульсации сосредоточены в них [12]. Эти же струи создают завихрения.

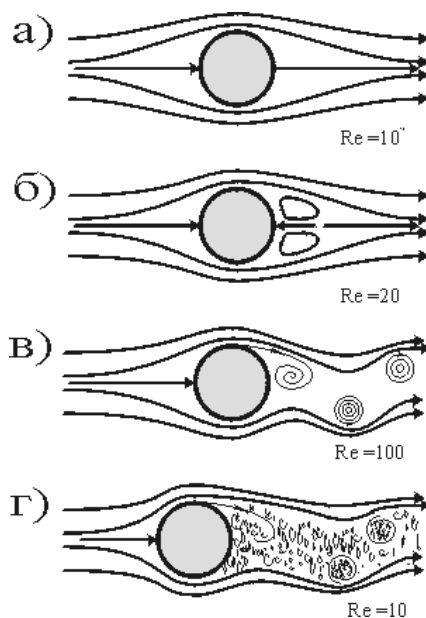


Рис. 4.15. Обтекание цилиндра водой при разных скоростях течения и разных числах Рейнольдса Re . Турбулизация и вихреобразование зарождаются сначала в лентах жидкости, стекающих с экватора (в, г). При $Re = 10$ течение ламинарное (а)

Можно организовать течение электропроводящей жидкости или газа вдали от твёрдых поверхностей и практически без их влияния с помощью электромагнитного поля. Подобные устройства электромагнитного перемешивания жидкого металла работают в металлургических электропечах. В объеме расплава индуцируются электрические токи, и их взаимодействие с внешним магнитным полем создает силы, приводящие жидкий металл в движение.

Интересно было бы сравнить два эквивалентных течения с одинаковыми Re и с близким распределением скоростей, одно из которых развивается, как обычно, около твердых стенок, а второе возбуждается электромагнитными силами вдали от твердой поверхности. Согласно предлагаемой схеме, потоки газа и простой жидкости вдали от стенок вообще не будут турбулизоваться, а поток реальной жидкости будет турбулизован меньше на величину поверхностной турбулизации.

По существующим представлениям, турбулизация во всех случаях должна быть одинаковой, если близки значения чисел Рейнольдса Re . Такое сравнение позволило бы разделить поверхностную и объёмную турбулизацию и проверить существующую теорию, а также предлагаемую схему.

Если твёрдую поверхность заменить мягкой оболочкой, то в спектре собственных частот системы исчезнет высокочастотная область и вместе с ней исчезнет соответствующая часть потерь энергии при обтекании; можно добиться также «гашения» пульсаций оболочкой при соответствующих реологических свойствах ее. Опыт показывает, что таким путём действительно можно уменьшить сопротивление. Морские животные обладают такой мягкой эластичной оболочкой с жировыми отложениями и со слизистой поверхностью. Известно, что если торпеда имеет такие же размеры, как дельфин или акула, то для достижения равной скорости на торпеду нужно поставить намного (например, в 10–100 раз) более мощный двигатель [53].

Можно уменьшить контакт твёрдой поверхности с обтекающей жидкостью, если организовать на границе интенсивное газовыделение. Твёрдая поверхность будет «в рубашке» из мелких пузырьков, и можно ожидать резкого падения поверхностной турбулизации потока и сопротивления. Подобные условия реализуются также в случае аппаратов, быстро скользящих по воде, так что их поверхность не успевает смачиваться полностью. Из опытов по быстрому растеканию (смачиванию) жидкости известно, что периметр смачивания может перемещаться со скоростью не больше, чем, например, 1 м/с. Поэтому поверхность аппарата, скользящего по воде, будет в основном покрыта пузырьками воздуха, которые затягиваются потоком воды. Поверхностная турбулизация и сопротивление будут уменьшены. Сопротивление движению таких аппаратов, скользящих по воде, действительно невелико.

Широко известный пример генерации колебаний дают автоколебания, т.е. колебания потока в целом или же обтекаемого предмета в целом. Это наиболее низкочастотные, крупномасштабные, и, соответственно, наиболее заметные и обсуждаемые колебания. Часто их обсуждают на таких примерах, как пульсация струй фонтана, качания перископа подводной лодки, гудение проводов на ветру, раскачивание высотных зданий или мачт ветром [53]. Конечно, подобные колебания возникают не из-за порывов ветра; их частота — собственная [53]. Наоборот, сами порывы ветра — одна из разновидностей колебаний потока, возникающих при обтекании препятствий. Часто поток, прошедший какое-либо сопротивление, пульсирует как целое и периодически изменяет направление и скорость в определённых пределах.

Образование вихрей

Для идеальной жидкости справедлива теорема о сохранении ротора; вихри в ней не образуются. Они не образуются, согласно имеющимся аналитическим решениям, и в реальной жидкости при обтекании шара, цилиндра, при плоско-параллельном течении и в других случаях при определенных условиях симметрии. Эксперимент подтверждает, что вихри не образуются и в соответствующих реальных потоках при малых Re , однако они появляются при увеличении Re , например, уже при $Re = 30$ в случае обтекания цилиндра, задолго до турбулизации потока. Быстрые реки образуют вихри (водовороты) около берегов, где обычные решения дают течение, подобное плоско-параллельному. Вихри появляются около весла при гребле. Появление вихрей часто является первым признаком несоответствия реального течения теоретическим ламинарным решениям. Представление о неоднородности течения в реальной жидкости позволяет устранить и это противоречие теории и эксперимента.

Действительно, если в жидкости имеется градиент горизонтальной скорости V , то взвешенный в ней твёрдый шарик будет поворачиваться со скоростью $\omega \approx dV/2dx$ из-за разности скоростей $V = 2R \cdot dV/dx$ на уровне верхнего и нижнего полюсов шарика (рис. 4.16).

Если жидкость в основном состоит из застудневших зерен значительного размера, то такие зерна также будут поворачиваться при течении как целое. В результате вращения таких зерен или застудневших участков-шариков радиусом R появится момент вращения M , равный примерно

$$M = (1/6) \cdot R \cdot dV/dh$$

на единицу массы жидкости. По интенсивности вихреобразования можно оценить размер R «застудневших» участков. Например, в опытах по обтеканию цилиндра рис. 4.15 в периодическом режиме за каждый период T , равный примерно $2R/V$, от цилиндра отслаивается вихрь с моментом M порядка $M \sim 10^{-2} mVR$, где m — масса жидкости в объёме цилиндра, V — скорость потока, R — радиус цилиндра, составляющий во многих экспериментах несколько сантиметров. Оценка даёт для размера R недеформируемых участков жидкости значение порядка 100 мкм.

Конечно, гораздо большие, чем у воды, моменты сил M возникают при течении студней или растворов студнеобразующих полимеров, в которых застудневание и твёрдоподобные эффекты более явно выражены; в этих системах неде-

формируемые области велики и более устойчивы. Для таких жидкостей разработаны специальные методики измерения моментов M вращения сил, возникающих при сдвиге; вискозиметрия заменяется реометрией [32].

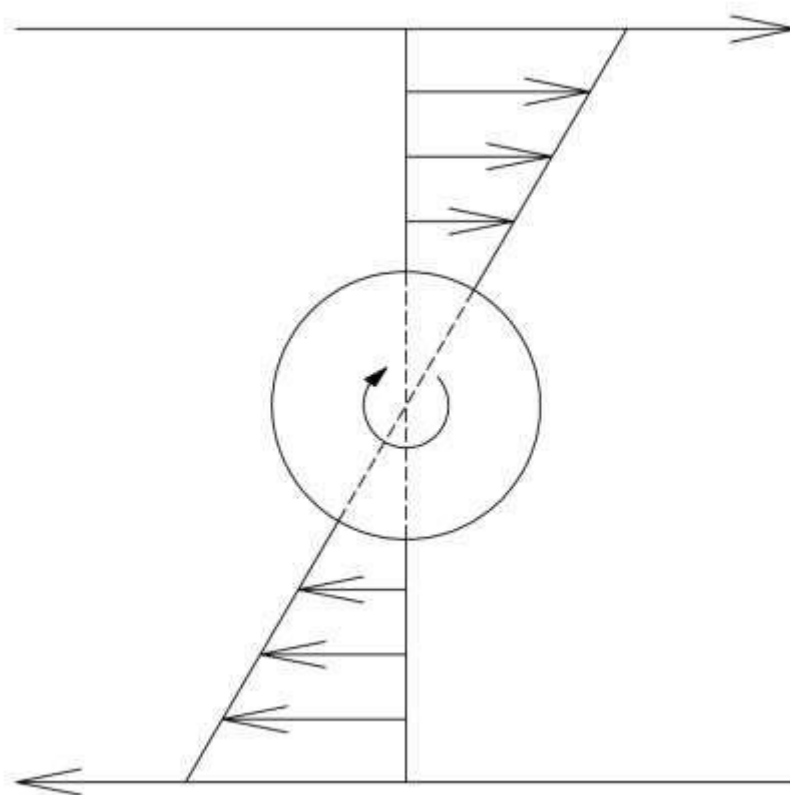


Рис. 4.16. Схема генерации вихря при существовании застудневших участков жидкости, которые перемещаются и вращаются как целое

Таким образом, вихреобразование или появление моментов вращения M также объясняется при учёте неоднородности течения, при учете существования застудневших блоков, зерен жидкости, которые перемещаются и поворачиваются при течении как целое.

Сами молекулы жидкости, в отличие от ее зерен или блоков, не могут закручиваться градиентом скорости вследствие квантовых запретов. Для возбуждения вращательного движения молекул требуется большая энергия кванта вращения.

Таким образом, отмеченные противоречия теории турбулентности устраняются, если «признать» и учесть квазикристаллические свойства жидкости, «твердоподобные» компоненты сопротивления течению. Генерацию турбулентных пульсаций не удастся получить при традиционном допущении о простой ньютоновской жидкости.

Заключение к главе 4

Согласно традиционным взглядам, упорядочение-кристаллизация приводит к появлению жесткой кристаллической решетки, и с нею появляются все отличительные свойства кристаллического вещества: прочность, дальний порядок, дальние действия, способность к точечным полиморфным превращениям, зернистая структура. У жидкостей такие свойства невозможны. Однако весь комплекс таких квазикристаллических свойств выявляется у различных жидкостей на опыте. Это приводит к конфронтационным дискуссиям между экспериментаторами и сторонниками традиционной теории. Экспериментаторы *открывают* такие свойства, теоретики их *закрывают*. Острые дискуссии прошли по данным о центрифугировании сплавов, о полиморфном превращении в жидких сплавах железа (1985 г), о дальних действиях в жидкостях.

Ряд явлений получает естественное объяснение, если допустить наследование жидкостью зернистой структуры поликристаллического вещества. При расплавлении и обратной кристаллизации крупнозернистых сплавов снова получают крупнозернистые слитки, при переплавке мелкозернистых образцов — мелкозернистые. Наследуются даже тонкие особенности включений, например, их розеточный или кустистый вид в чугунах. Ультразвуковой обработкой расплава или его интенсивным перемешиванием можно добиться измельчением зерна будущего слитка, примерно как интенсивной ковкой. Если расплав перед кристаллизацией втекал в длинную трубку, то у слитка выявляются вытянутые зерна, как у проволоки после глубокой вытяжки.

У свежееобразованной поверхности галлия отмечен вид зернистого излома. Рентгенограмма эвтектического расплава в ряде случаев имеет вид суммы рентгенограмм двух чистых веществ, что подтверждает сохранение в расплаве зерен эвтектики. Если пучок излучения достаточно узкий и весь рассеивается одним зерном жидкости, то выявляются элементы дальнего порядка в жидкости, даже получается «монокристаллическая» рентгенограмма.

Эвтектические расплавы частично расслаиваются при центрифугировании и отстаивании примерно как молоко с капельками жира размером несколько микрон. Если жидкость изолировать от внешних механических воздействий, то она «застудневает» и проявляет малую прочность и упругость сдвига. При быстром ударе (пулей) зафиксировано хрупкое разрушение струи жидкости на остроугольные осколки.

При течении реальной жидкости и пластической деформации твердого тела средняя подвижность атомов в вязком течении оказывается намного меньше, чем

в диффузии, так как течение идет блоками, и атомы внутри блоков не участвуют в течении. При деформации малого монокристалла сначала он разбивается лишь на два блока, смещающиеся по одной плоскости скольжения. При увеличении нагрузки в течение вовлекаются другие плоскости сдвига, происходит измельчение блоков течения. Это соответствует неньютоновскому поведению реальных жидкостей и области кинетической теории прочности у твердых тел.

В рамках традиционной теории не получается генерация турбулентных пульсаций в потоке жидкости, поэтому вопрос о природе турбулентности давно «отставлен наукой в сторону» по выражению Р. Фейнмана. Теперь ясно, что в сопротивлении жидкости течению присутствует квазикристаллическая компонента, которая усиливает неравномерности течения жидкости так же, как и хорошо известные неравномерности деформации или трения твердых тел.

ГЛАВА 5. ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В ПЛЕНКАХ, КОЛЛОИДАХ И В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

5.1. Дальнодействия в модели.

Данные опыта по пленкам и коллоидам

Цель этой главы — обобщение опытных данных по межатомным дальным действиям в различных системах, обоснование положения о том, что структурные взаимодействия имеют большой радиус дальности, например, на 3–4 порядка величины больше по сравнению с обычными химическими связями.

В традиционной компьютерной модели вещества (или в традиционной теории) не получается затвердевания, нет твердого тела и нет реального строгого дальнего порядка, характерного для кристаллических веществ. Чтобы получить реальные свойства в модели, нужно вводить дальности в программу компьютерного эксперимента.

Рассмотрим границу раздела кристаллического вещества с жидкостью, например, воды со льдом при 0 °С или твердого железа с жидким при 1 535 °С. Одной из основных задач теории поверхностных явлений считается определение профилей или кривых непрерывного изменения свойств от одной фазы к другой в переходной зоне [155]. Согласно традиционной теории, жесткость структуры поддерживается обычными химическими связями, которые действуют в основном лишь на соседние атомы. Их радиус дальности имеет величину порядка атомного диаметра или нанометра, $R \approx 1$ нм. Вязкость и другие кинетические свойства должны измениться от «жидкостных» значений к «твердотельным» в слое толщиной порядка одного или нескольких диаметров атома. Часто считают этот переход практически скачкообразным; предполагается, что внешний монослой кристалла имеет объемные «твердотельные» кинетические свойства, а внешний монослой жидкости — уже нормальные «жидкостные» свойства.

В предлагаемой модели стабильность и жесткость структуры определяются структурными «взаимодействиями» $F_{ст}$ с радиусом дальности R порядка коллоидного параметра L , то есть характерного размера, при переходе которого взвесь превращается в коллоид, $R \approx L \approx (1-10)$ мкм. Толщина переходного слоя в этой модели будет на 3–4 порядка больше, чем в традиционной теории. В традиционной теории возможны лишь тонкие поверхностных нанопленки с измененными свойствами вещества. В предлагаемой модели возможны толстые микронные пленки толщиной 10^3-10^4 монослоев. По структурным и кинетическим свойствам реальные пленки часто действительно оказываются толстыми и мик-

ронными. Сейчас накоплено уже много опытных данных по таким толстым пленкам [156–166].

На расстоянии 10^3 – 10^4 монослоев механические и кинетические свойства в реальных пленках плавно изменяются от объёмных свойств жидкости до объёмных свойств кристалла; коэффициент вязкости возрастает, как и при кристаллизации или стекловании, примерно на 15 порядков величины. Коэффициент диффузии убывает примерно на 4 порядка. Для границы вода — лёд изменение кинетических свойств на этом расстоянии $L \approx 10$ мкм будет эквивалентно переохлаждению воды (без кристаллизации) от 0 °С до -138 °С ($T_{ст} = -138$ °С), а для границы твёрдого железа с жидким — переохлаждению от 1535 °С до 600 °С. При движении по толщине пленки со стороны воды последовательно встретятся сначала маловязкая, затем вязкая, высоковязкая жидкость, «размягчённый» кристалл и, наконец, нормальное кристаллическое вещество. Двигаясь по толщине пленки, можно пройти разные стадии реального затвердевания. При затвердевании объёмных фаз на опыте выявлены структурные перестройки при определенных температурах, зафиксированы на опыте также «фазовые переходы», которые сопровождаются особенностями на политермах вязкости. Иногда при понижении температуры вязкость не растёт, а понижается. На определенных уровнях по толщине пленок также выявляются на опыте «полиморфные превращения» [26], которые изменяют вязкость.

Иногда измерения дают не повышенные, а пониженные значения вязкости в пленке [26]. В модели с потенциалом $F_{ст}$ (1.2) структурные взаимодействия кристалла и жидкости могут при сложении в некоторых случаях взаимно ослаблять друг друга, если они имеют разную геометрию¹⁴. Такое ослабление структурных взаимодействий на определенном уровне толщины пленки приведет к понижению вязкости.

В коллоидах и взвесьях твердая фаза существует не в виде подложки под слоем жидкости, а в виде малых частиц, взвешенных в жидкой фазе. Очевидно, слои жидкости, прилегающие к твердым частицам, будут иметь переменную вязкость, возрастающую с приближением к границе раздела до «твёрдотельных» значений; толщина таких слоев с повышенной вязкостью, как и у пленок на кристаллических подложках, будет равна примерно коллоидному параметру $L \approx 10$ мкм.

¹⁴ Можно подобрать такую геометрию для центров притяжения сил $F_{ст}$ (1.2) двух твердых тел, что в результате взаимного ослабления структурных эффектов $F_{ст}$ в зоне контакта внешние монослои одного из тел будут жидкими. Такое вещество будет «скользким». Давно обсуждается вопрос: почему лёд скользкий [1, 17]? Ради решения этого вопроса было получено важное уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Коэффициент трения K коньков по льду в десятки раз меньше обычных значений K при трении твердых тел. Реальные малые значения коэффициента трения коньков можно получить, если принять существование пленки воды толщиной порядка 10^3 монослоев между металлом и «нормальным» льдом.

Если расстояния между частицами взвеси много больше L , то их околоповерхностные слои не соприкасаются. Основная часть жидкости находится в «нормальном» состоянии с обычной вязкостью, и вся система в целом будет жидкотекучей. Если твердые частицы измельчить, и расстояния между ними сделать меньше L , то околоповерхностные слои будут перекрываться; почти вся жидкость будет состоять из таких вязких околоповерхностных перекрывающихся слоев, и мы получим вязкую массу. Так, смесь воды с несколькими процентами силикатного песка $(\text{Na}_2\text{O}) \cdot (\text{SiO}_2)_2$ остается жидкотекучей, если частицы песка сравнительно крупные, $d \gg L$ или $d > 1 \mu\text{м}$. Но если такую взвесь пропустить через коллоидную мельницу, измельчить частицы до размера менее $1 \mu\text{м}$ (менее L), то при $d < L$ взвесь воды с песком (или с кристаллической кремниевой кислотой) превращается в вязкий силикатный клей. Коллоидный параметр L является пограничным характерным размером частиц (точнее — межчастичных расстояний), отделяющим область жидкотекучей взвеси от вязкого коллоида, в данном примере — взвесь жидкотекучей воды с песком от вязкого силикатного клея.

В традиционной модели два кристалла, разделенные пленкой жидкости, испытывают лишь взаимное притяжение или отталкивание («расклинивающее давление»), причём лишь на малых расстояниях порядка нескольких нанометров, так как обычные химические связи действуют в основном лишь на соседние атомы или молекулы. В предлагаемой модели при дальнедействующих силах $F_{\text{ст}}$ с потенциалом (2.1) механические взаимодействия кристаллов будут, естественно, более дальнедействующими и более сложными. В частности, энергия взаимодействия двух кристаллов через плёнку жидкости будет наибольшей при одинаковой ориентации их решёток. Если решётка одного кристалла как бы продолжает решётку другого, то их $F_{\text{ст}}$ -поля в жидкости будут просто складываться. При разной ориентации решёток эти поля в каких-то зонах будут гасить или искажать друг друга. Одинаковая ориентация энергетически более выгодна, и, следовательно, возникнет механический момент сил, поворачивающий кристаллы, приближающий их к одинаковой ориентации.

Если дальнедействие $F_{\text{ст}}$ анизотропно, радиус R дальнедействия зависит от направления, то взаимодействие малых кристалликов через пленку жидкости по одной из осей, соответствующей наибольшему радиусу R , будет максимально; энергетически выгоднейшей будет конфигурация кристалликов в жидкости в виде цепочки, при последовательном присоединении их друг к другу по оси с наибольшим дальнедействием. Коллоидные частицы действительно часто выстраиваются в цепочки, нити; так образуется нитяной каркас коллоида, что приводит

к его превращению в студень, к застудневанию. Таковы превращения золь-гель в геллертах, студнях типа BaSO_4 [120].

Таким образом, предлагаемая молекулярная модель с $F_{\text{ст}}$ -дальнодействиями приводит к представлению о толстых микронных пленках жидкости с повышенной вязкостью и о вязких коллоидных системах. При последовательном анализе на основе традиционной модели получается вывод, что невозможны ни толстые вязкие пленки, ни вязкие коллоиды.

Предлагаемый потенциал (1.2) приводит также к ориентационным взаимодействиям кристаллических частиц коллоида, разделенных пленкой жидкости, а также к образованию цепочек или нитей из коллоидных частиц. Рассмотрим опытные данные.

Данные опыта по пленкам

В ряде экспериментов методика позволяла разделить сопротивление течению в пленке на вязкость и прочность. При этом обнаруживается не только повышение вязкости η в пленке, но также выявляется предел прочности σ и её модуль сдвига G жидкости в плёнке. Все три эти величины η , σ , G также закономерно нарастают с приближением к границе раздела. Подобные вязкопластические свойства микронных пленок воды выявлены в [161, 162]. Дифракционные эксперименты свидетельствуют о том, что структура жидкости в плёнке существенно отличается от структуры обычной жидкости; по данным [159] это отличие заметно даже при толщине плёнки 130 мкм. В экспериментах [156, 158, 161, 162] жидкости проявляли в пленке повышенную вязкость, небольшую упругость сдвига с модулем $G \approx 10^6$ дин/см² и малый предел прочности $\sigma \approx 10^{-2}$ дин/см².

В тонкой плёнке вода проявляет повышенную теплопроводность, то есть приближается к свойствам твёрдого тела и по этому кинетическому свойству. В [163] зафиксировано увеличение теплопроводности в 10 раз при толщине плёнки $b \approx 0,45$ мкм и увеличение её в 100 раз при толщине 0,05 мкм. У воды в плёнке отмечены особые вольтамперные характеристики, оптическая анизотропия и двойное лучепреломление [160]; около поверхности кристалла вода проявляет уже некоторые «как бы кристаллические» свойства. Вероятность появления центров кристаллизации в жидком салоле намного повышена уже на расстоянии 10 мкм от твёрдой поверхности [163].

В капиллярах радиусом 10 мкм отмечено повышение вязкости воды и других жидкостей, достигающее 20-кратной величины [156]. В плёнках жидких кристаллов зафиксировано увеличение вязкости с приближением к границе раздела

от 0,18 Пз при $b = 10$ мкм до 3,80 Пз при $b = 2,5$ мкм ([157], расчёт для среды Максвелла). Для 10 жидкостей, исследованных в [158], повышение вязкости достигает одного-двух порядков величины при толщине плёнки 10 мкм. В ряде случаев вязкость жидкостей при определённой толщине плёнки изменяется скачком, что трактуется как структурный переход в плёнке [159]. Исследован такой структурный переход для нитробензола на кварце, и его теплота оценена в 2–3 кал/г [160].

Подобные проявления дальнодействий известны и для высокотемпературных жидкостей, хотя их значительно меньше из-за трудности высокотемпературных экспериментов. Так, в работе [164] отмечено притяжение шлаковой капли к металлической пластинке на расстоянии порядка 100 мкм.

В этом плане интересно поведение жидкой *смазки*. Если смазочное масло выдавливается из зазора между двумя сближающимися металлическими поверхностями, то при толщине слоя порядка 100 мкм оно начинает проявлять повышенную вязкость, а при толщине 20–50 мкм течение прекращается, даже не смотря на высокое давление в десятки атмосфер. Возникают большие силы отталкивания, которые не дают сближаться твердым поверхностям. Подшипники скольжения со смазкой успешно работают при нагрузках, измеряющихся тоннами или десятками тонн. Трущиеся поверхности не «схватываются», как это бывает без смазки, они легко скользят. Смазка не выдавливается из зазора между трущимися поверхностями.

При очень больших нагрузках, например, в подшипниках железнодорожных вагонов, более предпочтительной считается не жидкая, а графитовая смазка. Интересно, что смазывающее действие масла в двигателе автомобиля улучшается присадками дисперсных алмазных порошков. Несколько более крупные кристаллики алмаза являются очень эффективным материалом для «обдирки», то есть для разрушения трущихся поверхностей, а присадка дисперсного порошка алмаза дает лучшие смазки. Здесь явно проявляются особые свойства материалов в коллоидном состоянии. Действие малых частиц с размером меньше коллоидного параметра L и меньше радиуса дальнодействия R структурных сил качественно отличается от действия «нормальных» частиц с размером больше R . Малые частицы улучшают смазку, облегчают скольжение, более крупные «обдирают» поверхность.

При пайке стальных деталей прессованием жидкий припой перестаёт вытекать из зазора между двумя стальными поверхностями также при толщине слоя в несколько десятков микрон.

Обширный материал по толстым пленкам обобщен в книге Б.В. Дерягина, Н.В. Чураева, В.М. Муллера [155]. Обсуждаемые здесь силы отталкивания между поверхностями пленки обычно называют расклинивающим давлением. Давно отмечено существование наиболее дальнедействующей компоненты такого расклинивающего давления, которая связана с изменением структуры в пленке и не объясняется на основе обычных взаимодействий, т.е. в рамках традиционной теории. Эту компоненту называли «структурной составляющей расклинивающего давления». Очевидно, это $F_{ст}$ -компонента, тот вклад структурных сил $F_{ст}$, к которому приводят дальнедействующие потенциалы типа (2.1).

Б.И. Дерягиным и сотрудниками была проделана большая работа по вычислению вклада в расклинивающее давление и в другие свойства пленок различных компонент обычных химических связей. Исследован вклад «ионно-электростатической, молекулярной, адсорбционной и электронных компонент химической связи». Это позволило сделать вывод, что такие известные компоненты межатомных взаимодействий позволяют объяснить особые свойства жидкости лишь в тонких пленках толщиной порядка нескольких нанометров. Обычные связи действуют в основном лишь на соседние атомы; таких короткодействующих сил явно недостаточно для объяснения особых свойств вещества в реальных толстых пленках толщиной в несколько микрометров, в 10^3 – 10^4 атомарных или молекулярных монослоев. На обычных взаимодействиях удается построить лишь теорию тонких пленок толщиной порядка нескольких нанометров.

Был сделан вывод о том, что в толстых микронных пленках проявляются особые «поверхностные дальнедействующие силы» или структурные взаимодействия [155]. Сейчас ясно, что аналогичные дальнедействующие структурные силы типа (1.2) нужно принять и для того, чтобы объяснить затвердевание (глава 1).

Вывод о том, что в толстых микронных пленках проявляются особые дальнедействующие структурные силы [155], был достаточно опасным. Этот вывод явно противоречил традиционным представлениям, согласно которым все явления нужно объяснять на основе обычных химических связей. Приверженцы традиционной теории могли «начать клеймить» авторов, как металлургов в 1985 г. за квазикристаллические свойства расплавов. Еще продолжалась острая дискуссия о дальнедействиях между коллоидными частицами. Эти частицы нередко выстраиваются в нити, в «кристаллические решетки», и т.д. [168]. Такие «решетки», составленные из коллоидных частиц, называют ультраслабыми твердыми телами или агрегатами. Если сферические коллоидные частицы в водном растворе выстраиваются в нити, то просто вязкий коллоид часто превращается в студень, который кроме высокой вязкости имеет еще и некоторую прочность.

В связи с опасностями острых дискуссий большой удачей Б.В. Дерягина было то, что значительная часть результатов публиковалась совместно с самим Л.Д. Ландау, и оформлена затем как теория Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО). Представление о дальнедействующих структурных силах в толстых пленках не попало, насколько нам известно, под острые конфронтационные дискуссии. Эти результаты не пришлось «прятать в долгий ящик» на 10–15 лет, как пришлось надолго отложить публикацию многих рентгенограмм жидкой стали в области «полиморфного превращения» около $1\ 640\ ^\circ\text{C}$ (раздел 4.1). В теории дальнедействующих поверхностных структурных сил удалось ограничиться лишь смягчением терминологии. Однако и здесь терминология часто смягчается настолько, что уже трудно понять — о чем же все-таки идет речь.

В целом известно много опытных данных об изменении свойств жидкости в плёнке с приближением к твёрдой поверхности, причём эти данные относятся именно к кинетическим свойствам и именно к расстояниям порядка 1–10 мкм, т.е. соответствуют предлагаемой модели. В одних лишь сборниках «Исследования тонких плёнок и поверхностных сил», вышедших с 1961 г. под редакцией Б.В. Дерягина, можно найти десятки таких работ. Хотя по точности некоторых данных ведутся дискуссии, в целом явление повышения вязкости в микронных пленках доказывается вполне убедительно. Вполне ясно также влияние дальнедействующих структурных сил в таких пленках.

Металловеды давно изучают и успешно применяют на практике «масштабный фактор прочности» — повышенную прочность тонких проволочек, нитей, пленок, фольги, мелкозернистых сплавов. Можно считать, что в пленках жидкости теперь выявляется «масштабный фактор вязкости» — повышение вязкости в пленках толщиной менее 10 мкм. Подобный «масштабный фактор» обнаруживается и на коэффициентах диффузии, на других кинетических свойствах в пленках.

Вязкие коллоиды и гели

Выше отмечено (раздел 1.2), что без дальнедействующих структурных сил $F_{\text{ст}}$ невозможно описать затвердевание и прочность твердого тела. Без дальнедействий невозможно получить реальный очень точный и очень дальний порядок в кристаллическом веществе. Если в модели действуют одни лишь обычные короткодействующие химические связи, то устанавливается лишь ближний порядок в виде кластеров размером, например, порядка 100 частиц.

При периодических граничных условиях в модели можно задать в начале счета «бесконечный идеальный кристалл» из повторяющихся ячеек, подобных

основной ячейке. Такой идеальный кристалл сохраняется, если есть дальнего действия F_{ct} (1.2), но без дальних действий «кристалл» расплывается, распадается на отдельные кластеры при длительном счете.

Материалы данной главы свидетельствуют о том, что с дальними действиями связано также появление высокой вязкости при образовании коллоидов. Вязкий коллоид часто получается в результате измельчения частиц взвеси. Как уже отмечено, пропуская воду с крупинками кремниевой кислоты, или с силикатным песком $(Na_2O) \cdot (SiO_2)$, через коллоидную мельницу, можно получить вязкий силикатный клей с вязкостью на 4–6 порядков величины больше, чем у воды или у исходной взвеси.

Взвесь желатина в воде также жидкотекучая, пока частицы крупные, например, с радиусом $r \approx 0,1$ мм; после диспергирования или самодиспергирования такая взвесь переходит в желатиновый студень или желе, гель, который имеет не только высокую вязкость, но и некоторую прочность, например, порядка 10^5 Па¹⁵; его можно резать ножом.

Чистое железо мягкое; оно остается мягким и при введении нескольких процентов включений углерода, если эти включения крупные. Включения углерода можно измельчить методами термообработки. Если при крупных включениях железо остается мягким, то при включениях коллоидных размеров вместо мягкого железа мы получим прочную сталь (при 1–2 % С) или хрупкий чугун (при 4–5 % С). Здесь видна аналогия в свойствах твердых эвтектик и коллоидов. Качественно одинаковы кривые зависимости вязкости коллоида и прочности сплава от размера включений.

Экспериментально выявляются и более сложные подобные аналогии. Так, пластинчатые частицы Fe_2O_3 и WO_3 в водном коллоиде располагаются в определенном порядке в горизонтальных слоях, разделенных слоями воды толщиной не менее 0,8 мкм [167]. В водном растворе образуется своего рода «пластинчатая эвтектика», составленная из чередующихся слоёв твердых частиц и воды.

Полимеры, особенно с полярными группами, образуют с водой твердоподобные гели уже при малой концентрации дисперсной фазы (агар — при 0,1 %, желатин — при 0,5 %) со значительным пределом прочности 10^3 – 10^5 Па, с вязкостью порядка 10^6 Па·с и модулем упругости 10^4 Па [120]. Значительно более сильными студнеобразователями в воде являются окислы многовалентных металлов, например, V_2O_5 , который даёт прочный студень даже при концентрации 0,01 %.

¹⁵ Это больше вязкости кристаллического гелия He-4, прочность студня может быть больше прочности квантового кристалла.

Опытные данные подтверждают также стремление коллоидных частиц к определённым правильным распределениям и ориентациям; они «действительно как-то чувствуют друг друга» [167] на микронных расстояниях, которые их разделяют в коллоидах. При застудневании глобулярные коллоидные частицы выстраиваются в цепи, затем в сетки и образуют нитяной каркас студня.

Даже частички сажи или пыли в помещении при длительном накоплении самопроизвольно образуют нити, затем «паутину», «бахромку», или очень ажурный «клубок». Здесь проявляется, очевидно, то же стремление коллоидных частиц к образованию нитяного каркаса.

Частицы коллоидных размеров могут объединяться в своего рода «кристаллические решётки», которые называют обычно «ультраслабыми твёрдыми телами» [168]. Они объединяются также в гибкие «полимерные цепи» с образованием так называемых «суперполимеров» [168]. Каждая такая цепь или решётка может образоваться из частиц (блоков) размером 10^{-2} – 10^{-1} мкм. Каждый такой блок цепочки может содержать, например, 10^6 атомов и больше.

В водном коллоиде поле дальнего действия радиусом $R \approx L \approx 1$ мкм, по которому ведётся суммирование при вычислении $F_{ст}$ в (2.1), может содержать много малых коллоидных частиц, занимающих обычно несколько процентов всего объёма, и в основном заполнено водой. Соответственно величина $F_{ст}$ (и E) даже в центре мицеллы может оказаться, например, на порядок величины меньше, по сравнению с нормальными значениями $F_{ст}$ кристаллического состояния. Расчёт может привести к выводу, что частица из-за малости её размера находится уже не в твёрдом, а в высоковязком или просто вязком состоянии. Если твёрдые частицы «упрочняют» прилегающую жидкость, то жидкость, в свою очередь, «размягчает» коллоидные частицы.

Согласно традиционным представлениям, механические свойства и атомарная решетка коллоидных частиц должны быть практически такими же, как и у больших кристаллов. Экспериментальные данные не подтверждают это представление, и механические свойства мицелл, а также их микроструктура являются предметом дискуссий [167, 120]. Материалы, полученные из коллоидных осадков, обычно оказываются не кристаллическими, а аморфными или стеклообразными. Так, силикатный клей можно получить измельчением взвешенных в воде кристаллических частиц кремниевой кислоты или силикатного песка. Но если этот клей высушить или осадить, мы получим в осадке уже не кристаллическое, а аморфное твердое тело. Здесь снова наглядно проявляется качественное отличие коллоидных частиц с размером меньше R от массивных образцов того же вещества. Если частица коллоида делает структуру прилегающей воды более жест-

кой, увеличивает энергетические барьеры E в воде, то вода «размягчает» коллоидную частицу и может малую кристаллическую частицу превратить в аморфную.

5.2. Дальнодействия в твердом состоянии.

Масштабный фактор прочности

С приближением к поверхности кристалла его решётка изменяется; обычно нарастает число дефектов, а также увеличивается период решётки и амплитуда колебаний атомов, особенно в направлении, перпендикулярном к поверхности раздела.

При низких температурах, как известно, нарастание числа искажений, дефектов решётки (до определенного предела) приводит сначала к упрочнению металла. Так действуютковка, радиационные повреждения, внедрение инородных атомов и др. Естественно, что в этом же направлении, к упрочнению, изменяются механические свойства металла под действием близлежащих поверхностей раздела.

Действительно, тонкие нити, проволочки, фольга и др. при толщине порядка 10 мкм проявляют прочность, на порядок или даже на два-три порядка величины больше прочности массивных образцов. Стальной канат, составленный из тонких нитей, намного прочнее на разрыв по сравнению со сплошным стержнем равного веса. Это широко известное явление, которое называют обычно масштабным фактором прочности. Особые свойства проявляют наноматериалы [47, 59], по которым сейчас ведутся обширные исследования. Популярно повышение прочности материалов путем введения в них наночастиц.

В рамках традиционной молекулярной модели вещества, оперируя одними лишь близкодействиями, невозможно построить адекватную молекулярную модель явлений такого масштабного фактора прочности. Известны различные толкования, предназначенные обычно для определённых веществ и образцов определённого вида. Имеются дислокационные и статистические теории [193], объясняющие высокую прочность малых образцов, и т.д. Сейчас понятно, что такие концепции не выдержат проверку в компьютерной модели.

Широко обсуждалась прочность тонких нитевидных кристаллов, микроскопических «усов» ряда металлов, которые при толщине в несколько микрон имеют прочность на 1–2 порядка величины выше по сравнению с массивными поликристаллическими образцами (рис. 5.1). Обычно это объясняли тем, что тонкие усы имеют бездефектную почти идеальную решётку или решетку с одной лишь винтовой дислокацией по оси. Здесь сказывается общее представление о том, что

прочность есть следствие дальнего порядка, и при идеальном упорядочении была бы достигнута наибольшая (теоретическая) прочность; при разрушении перегруппировки атомов вообще отсутствуют, и одна часть образца смещается как целое относительно другой или отрывается от другой.

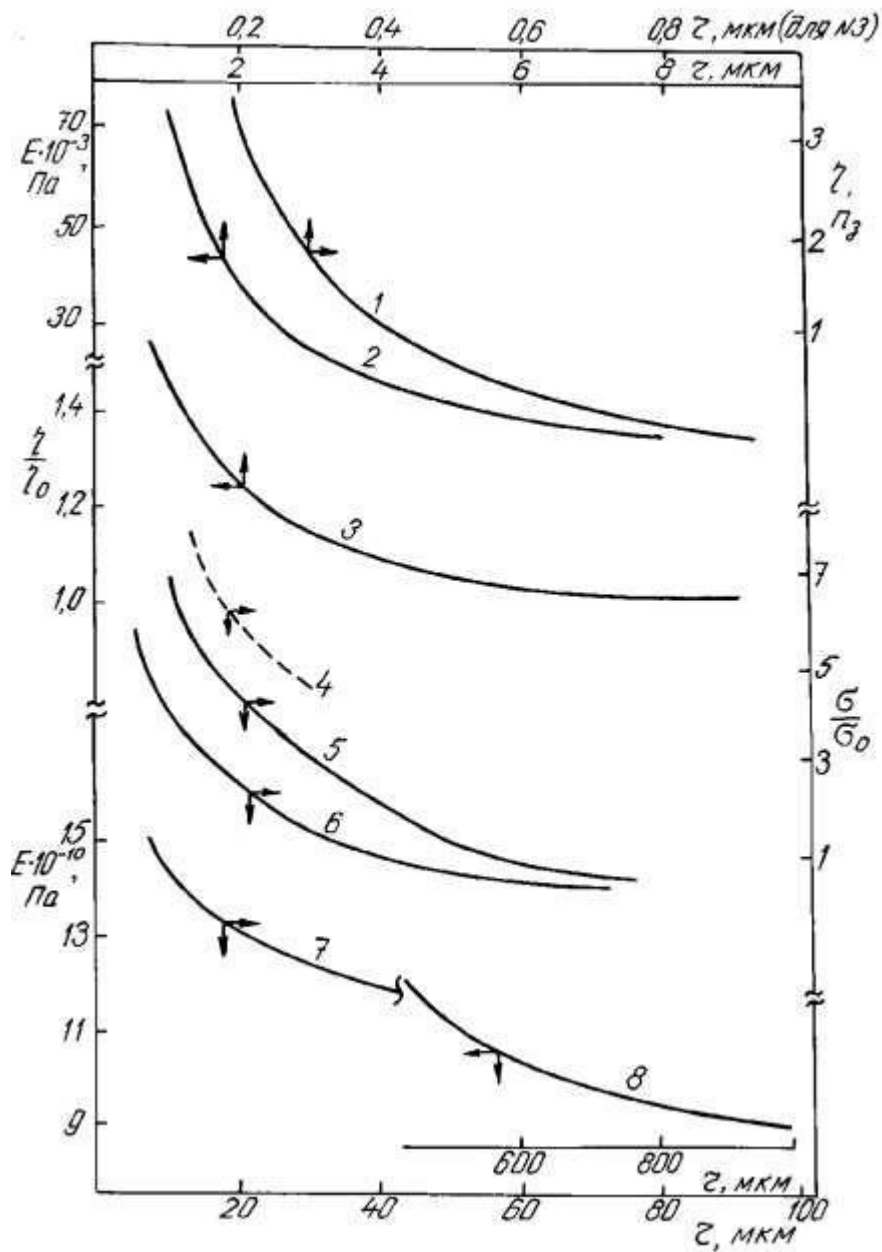


Рис. 5.1. Эффекты дальнего действия. (1, 2) — зависимость модуля сдвига и вязкости жидкой плёнки в зависимости от её толщины [103]. 3 — вязкость водных плёнок [105]. 4 — вязкость силикатного клея в зависимости от толщины водных плёнок между мицеллами [120]. 5, 6 — прочность тонких стальных проволочек и стеклянных нитей [33,34], 7, 8 — дисперсное упрочнение стали включениями [173] и упрочнение чугуна измельчением зерна [169]

С точки зрения предлагаемой модели, правильность решётки сама по себе, при данном уровне структурных сил $F_{ст}$, не повышает прочность; высокая прочность усов есть проявление масштабного фактора. К настоящему времени освоено получение очень тонкой стальной проволоки методом глубокой вытяжки. По толщине такая проволока приближается к усам; её прочность также приближается к прочности усов и достигает величин порядка $1\ 000\ \text{кгс/мм}^2$. Хотя кристаллическая структура в такой проволочке очень неправильная, прочность велика. С другой стороны, тонкие нити стекла достигают прочности, даже превышающей прочность усов, до $1\ 500\ \text{кгс/мм}^2$ у нитей SiO_2 [10]; повышение прочности с уменьшением толщины наблюдается, следовательно, и при весьма неправильной кристаллической структуре, и при полном отсутствии дальнего порядка; эффект не связан с очень правильной бездефектной решеткой. На основе высокопрочных тонких нитей углерода и силикатов разрабатываются современные материалы космической техники, углепластики и стеклопластики. Все такие кривые рис. 5.1 имеют качественно одинаковый вид и отражают, очевидно, дальное действие структурных взаимодействий на расстояниях порядка коллоидного параметра (10^0 – 10^1 мкм). Можно считать, что такие кривые выражают масштабный фактор прочности твердых тел и масштабный фактор вязкости жидких пленок.

К настоящему времени накоплено много данных о том, что большие монокристаллы с наиболее правильной и бездефектной решёткой являются очень мягкими; их предел текучести обычно меньше $1\ \text{кгс/мм}^2$ [171]. Это также не позволяет объяснить прочность усов тем, что их решетка очень правильная, почти без дефектов.

Из рис. 5.1 видно, что кривые повышения прочности с уменьшением толщины нитей, проволочек, усов, а также толщины фольги, имеют такой же вид, как и кривые повышения вязкости жидкости с уменьшением толщины плёнки, причём характерным размером для всех таких зависимостей является величина коллоидного параметра $L \approx (10^0$ – $10^1)$ мкм. Очевидно, это явления одной природы и обусловлены одними эффектами — дальним действием структурных сил $F_{ст}$.

Удельная прочность твёрдых тел повышена примерно на 2 порядка величины около поверхности по сравнению с объёмом; упрочнение спадает с удалением от поверхности примерно так же, как вязкость в плёнке жидкости, причём коллоидный параметр в твердом состоянии примерно на порядок величины больше, $L \approx 10$ мкм. Такое околоповерхностное упрочнение характерно, видимо, для всех образцов, но у тонких нитей оно заметно увеличивает и общую прочность.

Интересен вопрос: *действует ли масштабный фактор прочности в области вязкой жидкости*, то есть выше точки стеклования $T_{ст}$? Основные свой-

ства вещества в окрестности точки стеклования $T_{ст}$ изменяются непрерывно, без скачков; поэтому естественно предположить, что и несколько выше температуры стеклования существует приблизительно такое же повышение прочности и вязкости у тонких нитей, как и хорошо изученное масштабное повышение прочности у тонких нитей твердого стекла около $T_{ст}$.

Отметим также, что повышение удельной прочности нити с уменьшением диаметра делает ее способной к большому растяжению без разрыва, в частности, помогает «волочению» металлической проволоки. При растяжении проволоки ее упрочнению способствуют не только масштабный фактор прочности, но еще и «наклеп», упрочнение вследствие деформации.

О повышении вязкости при уменьшении толщины нити высоковязкой жидкости свидетельствует способность таких нитей к многократному растяжению, их высокая устойчивость при растяжении. При механической работе с высоковязкими жидкостями, при разделении двух «кусков» такой жидкости часто самопроизвольно образуется множество нитей. Если бы вязкость нити не зависела от ее толщины, то случайные колебания толщины нити быстро разрастались бы при растяжении и давали бы разрыв нити. На более тонких участках нити удельные напряжения больше и, соответственно, растяжение идет быстрее.

Если прочность и вязкость возрастают при уменьшении радиуса R нити быстрее, чем R^{-2} , то более тонкие участки будут прочнее, и на них растяжение будет более медленным. Повышение удельной прочности превышает уменьшение площади поперечного сечения нити. Случайные неравномерности толщины нити будут самопроизвольно выравниваться; растягиваемые нити будут «абсолютно устойчивыми» при растяжении, возможно их многократное растяжение без разрыва. Если прочность нарастает медленнее, чем R^{-2} , то случайные неравномерности толщины будут экспоненциально нарастать, и растяжение быстро закончится разрывом нити.

Интересно, что почти любой клей и многие высоковязкие жидкости часто образуют весьма устойчивые нити, которые могут многократно растягиваться, не разрываясь. Небольшую каплю клея обычно можно растянуть в длинную нить. Очевидно, для вязких жидкостей также характерны масштабный фактор прочности и «наклеп», т.е. повышение вязкости при уменьшении толщины нити. Таким образом, «масштабный фактор прочности» (или вязкости) проявляется также и у жидкостей, о чем свидетельствует образование и устойчивость их тонких нитей.

«Ньютоновская» или «нормальная» жидкость с постоянной вязкостью не даст устойчивых нитей. Если вязкость жидкости мала, то разрыв нити могут обеспечить уже и силы поверхностного натяжения, без растяжения. Поверхностное натяжение стремится сократить поверхность и превратить нить в цепочку отдельных крупных и сливающихся капелек.

Дисперсионное упрочнение

Низкотемпературная прочность металла увеличивается не только поверхностями металл-газ, но и границами зерен или включений. Измельчение зерна и введение в металл неметаллических включений — распространенные способы его упрочнения. Максимальное упрочнение часто достигается при измельчении зёрна до величины L порядка коллоидного параметра, $L \approx (1-10)$ мкм. На рис. 5.1 кривые 5, 6 передают повышение прочности сплава при измельчении зерна, а кривая 7 — повышение модуля упругости чугуна при измельчении включений графита в чугуне. Из рисунка видно, что эти кривые имеют тот же вид, и тот же характерный размер, как и кривые масштабного фактора прочности; они подобны кривым нарастания вязкости в пленке и другим эффектам дальнего действия. Очевидно, все эти явления имеют общую причину — тот факт, что эффекты, стабилизирующие структуру, имеют большой радиус дальнего действия, $R \approx L \approx 10$ мкм. Слои материала толщиной порядка R , прилегающие к межфазным границам, имеют измененные механические и кинетические свойства. Чтобы получить в модели повышенную вязкость в толстых пленках или дисперсионное упрочнение, нужно вводить в программу моделирования такую же дальнедействующую структурную компоненту $F_{ст}$ взаимодействия, как и при моделировании затвердевания вообще.

Так, чистое железо — весьма мягкий материал; в виде монокристалла оно имеет низкий предел прочности порядка 1 кгс/мм^2 или 10^7 Па [171]. Если ввести в такой монокристалл 1 % крупных (1 мм) включений углерода, то, очевидно, прочность матрицы и всего образца практически не изменится. Но если при термообработке измельчить эти включения до величин коллоидных размеров (1–10 мкм), мы получим материал типа стали (при 1 % С) или чугуна (при 4 % С) с пределом прочности σ в 50–70 раз больше, чем у исходного чистого железа: $\sigma = (50-70) \text{ кгс/мм}^2$ [173].

Дисперсионное упрочнение включениями наблюдается и у молекулярных веществ. Так, при добавке в лёд мелких частиц глины его прочность возрастает в несколько раз по сравнению с чистым льдом; в экспериментах [172] произошло такое упрочнение льда в 5–6 раз.

Алюминий и его сплавы упрочняют введением частиц Al_2O_3 . При 4 % Al_2O_3 твёрдость металла по Бринелю (в единицах НВ) возрастает с 37 НВ до 60 НВ, а при 9 % — до 100 НВ [169]. Введением частиц Al_2O_3 упрочняют также медные сплавы. Применяется дисперсионное упрочнение сплавов включениями корундов, шпинелей, нитридов, карбидов, окислов и др. [169].

Для упрочнения металла не обязательно вводить в него лишь твердые частицы. Упрочнение дают и включения мягких материалов или пузырьков газа. Если как-то приготовить металлический «пенопласт» с размером пузырьков до 10 мкм и толщиной стенок в несколько микрон, то получится, очевидно, материал, значительно превосходящий по удельной прочности дисперсно-упрочнённые сплавы и к тому же намного легче их.

Этот же принцип упрочнения поверхностями раздела реализуется в самых современных и самых прочных материалах космической техники — в углепластике на основе тонких углеродных волокон, и в стеклопластике на основе тонких нитей стекла.

Интересен вопрос о критическом размере r включений, который отделяет малые включения или микропустоты, упрочняющие металл, от больших, «надрезывающих» матрицу и ослабляющих металл. Традиционный подход практически не даёт способов определения этого критического размера r . В предлагаемой модели r — это радиус дальнего действия стабилизирующих сил R или коллоидный параметр L , отделяющий коллоид от взвеси. Микропустота или микротрещинка размером меньше R не приведёт к значительному уменьшению величины $F_{ст}$ в прилегающем металле, рассчитанной с помощью потенциала (2.1), а местные искажения поля $F_{ст}$ приведут даже к упрочнению материала. Через трещинку или зазор шириной меньше R сохраняется $F_{ст}$ — взаимодействие стенок без большого ослабления по сравнению с подобным взаимодействием в сплошной среде. Эксперимент подтверждает эти представления. Трещины или включения меньше 5 мкм в металловедении не относятся к опасным элементам структуры стали; они не ослабляют металл. Минимальный размер включений, около которых зафиксировано зарождение трещин разрушения, составляет 6–11 мкм [173]. Отсюда следует также, что необходимо внести соответствующие коррективы в классический расчёт прочности по Гриффитсу [193] при распространении хрупкой трещины. Параметр дальнего действия, применяемый при выводе формулы Гриффитса, следует увеличить на 3–4 порядка величины. Если по Гриффитсу опасны все трещины, то в действительности малые трещины упрочняют металл. Опасны и ослабляют металл лишь трещины и включения, размер которых превышает коллоидный параметр: $L \approx 10$ мкм, $r \approx (6–11)$ мкм.

Поверхностные слои изделий из мягкой стали иногда насыщают, например, углеродом или бором с целью увеличить износостойкость деталей, повысить поверхностную твёрдость. При этом реальное увеличение поверхностной твердости достигается при насыщении добавкой поверхностного слоя толщиной D порядка коллоидного параметра, то есть около радиуса дальнего действия структурных

сил, $D \approx R \approx L \approx 10$ мкм. Если науглеродить только несколько монослоев металла на поверхности, то износостойкость детали в целом не повышается [169]. Здесь снова характерный размер явления близок к радиусу дальнего действия структурных сил $F_{СТ}$, к 1–10 мкм.

Если переходить к кристаллам все меньшего размера, то при размере D порядка 10 мкм достигается состояние «минимального кристалла» [137]. Далее кристалл теряет правильную огранку, *глобулируется, а затем аморфизуется*. При размере меньше $D \approx R \approx L \approx 10$ мкм получается уже не кристаллик, а округлая глобула с аморфной структурой. Уже при размерах около 30 мкм отмечается тенденция к «глобуляции» или сфероидизации кристалликов, т.е. сдвиг их формы от правильно ограненной к эллипсоидальной или к сферической [136].

Если переходить к поликристаллам с все более мелким зерном, то при размере порядка $D \approx R \approx L \approx 10$ мкм зерна становятся невидимыми, исчезают; поликристаллическое вещество аморфизуется, превращается в стекло, если температура меньше температуры стеклования $T_{ст}$, и приближается к состоянию вязкой жидкости, если температура выше $T_{ст}$. В последнем случае ($T > T_{ст}$) время релаксации структуры поликристалла приближается к жидкостным значениям, дефекты структуры при деформации накапливаются не столь быстро, и сплав приобретает свойства *сверхпластичности*. Образцы сплава с ультрамелким зерном выдерживают растяжение намного больше обычного, например, 100 % и более, вместо долей процента у обычных сплавов [152]. При измельчении зерна уменьшается и модуль сдвига, рис. 5.2.

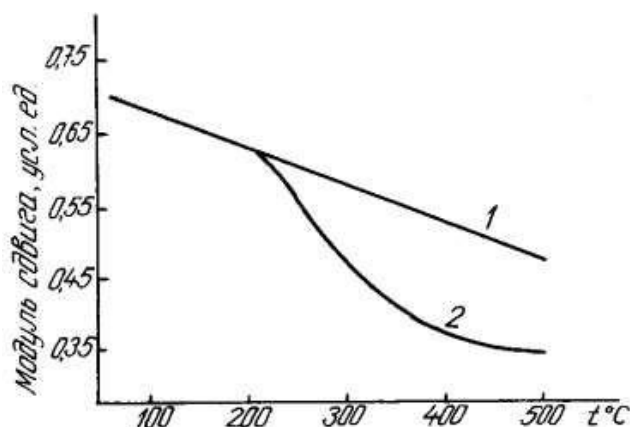


Рис. 5.2. Зависимость модуля сдвига алюминиевого сплава от температуры для монокристаллического (1) и поликристаллического (2) образцов [153]

Для железа такие особые результаты получаются выше $T_{ст} = 600$ °С, а для свинца — лишь немного выше комнатной температуры. Все более глубокое измельчение зерна в пределе приводит к аморфной структуре, к состоянию стекла или вязкой жидкости. На рис. 5.3 представлено расположение обсуждаемых состояний на диаграмме L–T, в зависимости от размера зерна L и температуры T.

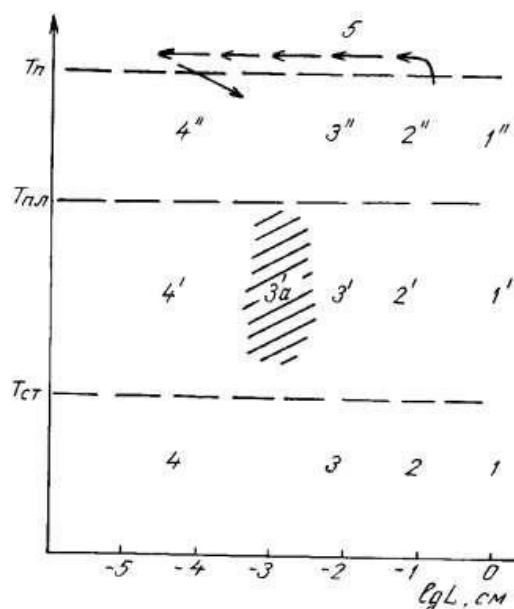


Рис. 5.3. Размер зерна различных фаз.

- 1, 1' — монокристалл, 1'' — жидкий кристалл.
- 2, 2' — крупнозернистый материал,
- 3 — дисперсионно-упрочненные материалы,
- 4 — стекло, 4' — область сверхпластичности.

Линия 5 выражает траекторию термовременной обработки металла с расплавлением и кристаллизацией

При этом микрокапельки могут, видимо, проявлять тенденцию к огранке, подобно наблюдаемым в [29] «ограненным» зернам жидкости. Свежеобразованная поверхность жидкости иногда приобретает вид, приближающийся к зернистому излому поликристалла [29]. Форма малых капель при достаточной интенсивности структурных взаимодействий $F_{ст}$ может, видимо, сдвигаться от сферической к огранённой. Обычно несферичны и микрокапельки в островковых пленках. Правда, сейчас еще невелик собранный материал по этим явлениям.

Отметим также, что при последовательном расчете в рамках традиционной теории [8] межзеренное **поверхностное натяжение** $\sigma_{мз}$ **на границе двух зерен** получается практически нулевым или незначительным. Вещество двух зерен одно и то же по физическим свойствам, поэтому между ними вообще не должно быть межфазной границы с значительным натяжением. Между тем равновесная форма

канавок травления межзеренных границ доказывает, что натяжение на границе зерен $\sigma_{мз}$ велико и соизмеримо с поверхностным натяжением σ_t твердого металл, рис. 5.4.

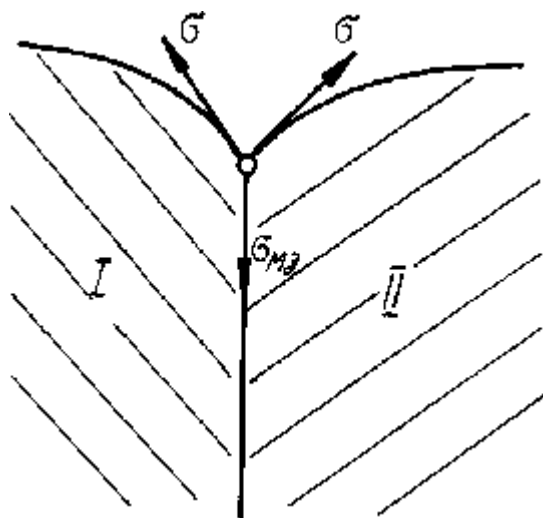


Рис. 5.4. Равновесный вид канавок травления. Видно, что натяжение на границе зёрен велико и соизмеримо с поверхностным натяжением

Очевидно, вклад обычных химических связей в межзеренное натяжение σ невелик, и это натяжение почти полностью обусловлено перепадом структурных взаимодействий $F_{ст}$ на границе зерен, различной ориентацией их кристаллических решеток. Когда происходит рекристаллизация одного из контактирующих зерен, ориентация решеток становится одинаковой, натяжение $\sigma_{мз}$ исчезает, зерна сливаются в одно.

Аналогичные расчеты традиционными методами приводят к выводу, что натяжение на границе твердого и жидкого металла $\sigma_{тж}$ должно быть незначительно, и твердый металл должен хорошо смачиваться собственным расплавом. Поэтому неожиданными были опытные данные [165] согласно которым наблюдается несмачивание чистых твердых металлов собственными расплавами, и то, что краевой угол Θ велик. Очевидно, натяжение на границе твердого вещества с собственным расплавом, также обусловлено в основном структурными взаимодействиями $F_{ст}$, но не обычными химическими связями.

5.3. Огранка, форма кристаллов. Эффект Ребин — Дера

Как отмечено выше, сейчас не представляется возможным понять огромное разнообразие имеющихся кристаллических решеток, включая ажурные и очень прихотливые конструкции. Например, в политипических кристаллах типа SiC встречаются решетки с периодом в несколько сотен атомарных плоскостей. Много новых причудливых кристаллических структур (включая квазикристаллы) получено с освоением быстрого переохлаждения жидкости и в экспериментах по наноструктурам, по быстрым лазерным воздействиям на вещество [63]. Термодинамически вполне понятно лишь образование кристаллической решетки в виде плотнейшей шаровой упаковки, но таких решеток немного.

Еще большее многообразие обнаруживается в формах кристаллов, а также в морфологии зерен и включений в сплавах. Тип, размер, правильность, дефектность получающихся кристаллов очень многообразны и прихотливы. В петрографии накоплено много таких данных. Так, уже у обычных снежинок рис. 5.5 выявлено много типов, качественно различных по форме кристалликов [154].

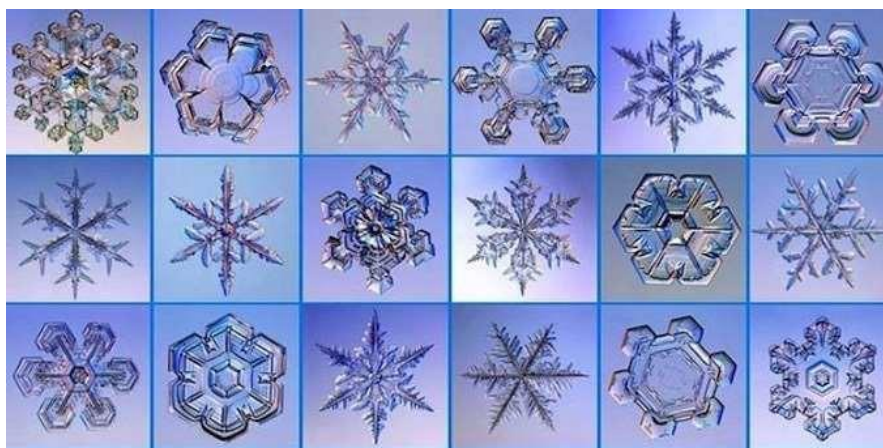


Рис. 5.5. Некоторые типы снежинок

Общей остается лишь гексагональная (шестигранная) симметрия. Профессор Накайя называл снег «письмом с небес, написанным тайными иероглифами». Можно сказать, что в формах снежинок и других кристаллов, в типах их кристаллических решеток, содержится обширная информация о структурных межатомных взаимодействиях, которые мы только начинаем изучать. Само существование таких взаимодействий, качественно отличных от обычных химических связей, мы только начали сознавать, поэтому их проявления воспринимаются как «таинственные». Аналогично мы «только начали изучать воду», по выражению профессор Воейкова. По нашей терминологии, мы только начали сознавать существо-

вание квазикристаллических свойств у воды, как и у жидкой стали, только начали изучать соответствующие структурные эффекты жидкостей.

Многие малые детали формы кристаллов, в частности, снежинок, имеют характерный размер порядка 10–100 мкм, т.е. порядка радиуса дальнего действия структурных эффектов $F_{ст}$.

Сравнительно небольшие изменения условий кристаллизации и предыстории расплава приводят к появлению множества разновидностей структур многофазных сплавов, отличающихся «морфологией» включений, их размером, формами, фазовым составом, вариантами сочетаний с зёрнами основного металла.

Подобные закономерности наблюдаются и при свободном росте однофазных кристаллов, причем они проявляются более ясно, если растущие кристаллы не сталкиваются и не деформируют друг друга. Так, изменение температуры стали перед кристаллизацией на 10–15 градусов может вызывать переход от мелкокристаллической кристаллизации к развитию дендритов. Дендриты могут выбрасывать или не выбрасывать боковые ветви второго, затем третьего порядка и др. При увеличенном переохлаждении боковые ветви выбрасываются чаще, с меньшим расстоянием между ними, которое в пределе приближается к 10–100 мкм, [30] т.е. к величине коллоидного параметра $L = R$. Такие особенности кристаллизации ведут к практически важным изменениям механических свойств стали.

При кристаллизации из растворов небольшое изменение условий (температуры, P_h среды, концентраций) нередко приводит к тому, что получаются, например, игольчатые или же пластинчатые кристаллы вместо глобулярных или кристаллов с правильной равновесной огранкой. Всесторонний рост может смениться ростом по одной оси или ростом террасами; распространенная высота террас — порядка микрона. Много эмпирических поисков потрачено на выращивание больших правильных хорошо ограненных монокристаллов. Некоторые такие кристаллы считаются драгоценными камнями.

Большое разнообразие структур дают эвтектики [174]. Здесь выделяются «ведущая» и «ведомая» фазы, приблизительно соответствующие дисперсионной среде и дисперсной фазе коллоидов. При определенных условиях эти фазы могут меняться ролями. Ведомая фаза может давать включения в ведущей в виде глобул, игл, пластин и др. В слоистых или пластинчатых эвтектиках образуется структура чередующихся слоев двух фаз.

Морфология включений в эвтектиках и в дисперсно-упрочненных сплавах часто «наследственно» передается через жидкую фазу при переплавке: из пластинчатой или глобулярной эвтектики плавлением и обратной кристаллизацией вновь получают соответственно пластинчатую и глобулярную эвтектику; пере-

плавляя чугун с кустистыми выделениями углерода, снова получают подобные выделения.

Зимой на окнах в прохладном помещении могут образоваться сложные «морозные узоры». На однородной, казалось бы, поверхности стекла выявляются точки, где выделение микрокристалликов льда из паров воды более вероятно. При повышении температуры узор исчезает, но при последующем охлаждении он восстанавливается почти в прежнем виде. Жесткое протирание поверхности стекла, обработка реактивами или интенсивное мытье могут радикально изменить последующие узоры.

Металлические поверхности в ряде случаев декорируют, когда на них кристаллизуется из раствора немного декорирующего вещества. Образуются красивые узоры, подобные морозным узорам на стекле. Часто выявляется сетчатая структура поликристаллического вещества. Видимо, из твердого тела выступает дальнедействующее поле структурных взаимодействий, которое и определяет вероятность зарождения малых кристалликов на поверхности и, соответственно, узор декорирования.

Для нашей темы интересно то, что аналогичная сетчатая структура выявляется при декорировании поверхности и в том случае, когда ее предварительно покрывают твердой пленкой толщиной 10^{-2} – 10^{-1} мкм. Поле дальнедействующих структурных сил кристалла «проступает» через твердую пленку значительной толщины [26]. По изменению адгезии жидкости к твердой пленке влияние другого вещества, расположенного под этой пленкой, ощущается сквозь твердый слой толщиной 1 мкм и даже 10 мкм [165, 166]. Здесь наглядно проявляется дальнедействие структурных взаимодействий.

Нити, кустистые и ветвистые выделения второй фазы, дендриты с интенсивным ветвлением и другие обсуждаемые включения имеют сильно развитую поверхность и являются, по традиционным представлениям, весьма неравновесными образованиями. Однако они стабильны даже при длительной выдержке при высокой температуре. Есть, очевидно, не только кинетические, но и какие-то термодинамические факторы, увеличивающие стабильность таких образований.

Диспергированная фаза как в коллоидах, студнях, так и в дисперсно-упрочнённых сплавах часто образует сложные ажурные «прихотливые» структуры. Так, различают розеточные, а также кустовые выделения. Графит в чугуне может формировать колонии, напоминающие кусты с тонкими ветвями, толщина которых уменьшается, а разветвлённость увеличивается с переохлаждением. Длина таких колоний может достигать 1 мм. При определённых режимах кристаллизации стали разрастаются многократно разветвлённые дендриты, разветвлённость

которых также нарастает с переохлаждением. Очевидно, такие разветвленные структуры являются аналогами нитяных каркасов студней. Так, в водном студне V_2O_5 узлы нитяного каркаса напоминают кусты графита в чугуне, а нити — тонкие ветви графита и т.д. В геллерах, студнях $BaSO_4$ и др. сами твёрдые частицы глобулярные, однако они также выстраиваются в цепочки, образуют каркас, узлы и др. [120].

Эффект Ребиндера

Рассмотрим тонкую нить, например, цинка, прочность которой повышена в 10–100 раз действием масштабного фактора. Мысленно окружим ее толстой цинковой оболочкой, то есть перенесем ее внутрь массивного образца цинка, Если произойдёт полное соединение металла нити и среды, и её поверхность полностью исчезнет, то и упрочнение околоповерхностных слоёв будет полностью снято. Прочность нити уменьшится, например, в 100 раз. Если между нитью и средой сохранится поверхность типа межзёренной, то перепад свойств на этой границе станет намного меньше по сравнению с границей металл — газ; Исходное упрочнение нити намного уменьшится, но сохранится его часть, соответствующая упрочнению мелкозернистой структуры.

Если рассматриваемую нить поместить в объём жидкой ртути, то на границе также сохранится часть перепада свойств, существовавшего на исходной границе металл-газ. Ртуть является химическим аналогом цинка; ртуть, как и цинк, принадлежит ко второй группе периодической системы, к ее побочной подгруппе. Межфазное поверхностное натяжение на границе цинк-ртуть невелико, ртуть абсолютно смачивает цинк. Поэтому сохраняющийся на границе цинк-ртуть перепад свойств будет невелик, и исходное упрочнение «голой» нити по сравнению с массивными образцами будет в основном снято. Прочность нити цинка намного уменьшится в результате смачивания ее ртутью.

Мы получили, очевидно, объяснение эффекта Ребиндера — уменьшение прочности твердого образца в результате смачивания жидкостью. Действительно, нить или полоска цинка намного уменьшают прочность, если их поместить в ртуть или какой-то её участок смочить ртутью. В этом плане эффект Ребиндера — это снятие исходного упрочнения «голой» нити поверхностями металл-газ, снятие масштабного фактора прочности при перенесении образца в жидкость, особенно в химически близкую среду, или же в результате смачивания этой жидкостью.

Отметим, что снятие 100-кратного упрочнения в слое толщиной 10 мкм даёт такое же уменьшение прочности, как удаление слоя объёмного (не поверхностного) материала толщиной $10 \cdot 100 = 1\,000$ мкм = 1 мм. Если на пластинку алюминия или цинка посадить капельку ртути, то это эквивалентно появлению трещины глубиной 1 мм или выточки на глубину 1 мм на участке, занятом каплей. Нанесение капельки или смачивающей полоски эквивалентно значительному местному ослаблению материала.

Эффект Ребиндера часто демонстрируют на полосках цинка или на пластинках алюминиевого сплава толщиной ~ 2 мм; пластинка сгибается без разрушения, но при нанесении капельки ртути наступает хрупкий излом [175]. Трещина или выточка глубиной 1 мм в зоне сгиба на пластинке толщиной 2 мм дали бы, очевидно, примерно такой же результат. На более толстых пластинках эффект часто незаметен. Другой объект, на котором ярко проявляется эффект, — цинковые цилиндрики диаметром 1 мм; они многократно растягиваются при чистой поверхности, но хрупко разрушаются почти без удлинения, если нанести капельку ртути. Если внешние слои цилиндрика толщиной 10 мкм 100-кратно упрочнены, то на них приходится 80 % общей прочности образца; смачивание и полное снятие этого упрочнения эквивалентно местному ослаблению образца в смоченной области примерно в 5 раз. Хрупкое разрушение в этом случае вполне понятно.

Для значительного изменения поля структурных сил $F_{ст}$ около поверхности при потенциале (2.1) требуется не адсорбционный монослой, а, как минимум, более толстая микронная плёнка. Эффект Ребиндера отражает, видимо, понижение прочности толстыми ($b \approx 1$ мкм) пленками смачивающей жидкости, но не адсорбционными монослоями.

Интересно, что, например, что сталь может разрушаться небольшими усилиями, и даже самопроизвольно, в точках припекания к ней мягкого свинца [118]. Можно ожидать большое изменение прочности металла при смачивании более легкоплавким собственным расплавом, например, при смачивании железа ($T_{пл} = 1\,535$ °С) чугуном ($T_{пл} = 1\,140$ °С)

Теперь понятно, что в традиционной компьютерной модели такой эффект не получится. Действительно, в компьютерных экспериментах вместо хрупкого разрушения в таких системах получается глубокое растяжение, нередко превышающее удлинение самых пластичных металлов. Получается даже очень большая деформация, соответствующая сверхпластичности [152, 153].

5.4. Структурные дальние действия при спекании и смачивании

Как уже отмечено выше (глава 2) при традиционном подходе обнаруживаются явные противоречия в истолковании процессов спекания. Даже если две пластинки железа или стали сжаты прессом, и смята большая часть неровностей на их поверхности, время спекания велико. Типичное время спекания в технологических процессах порошковой металлургии — например, 4 часа при температуре $1\ 000\ ^\circ\text{C}$. При понижении температуры время спекания быстро возрастает; экстраполяция этой зависимости на комнатные температуры дает время спекания порядка геологической эпохи. В земной коре действительно спекание идет миллионы лет; за такое время слой глины спекается в камень глинистый сланец, а слой песка — в камень песчаник.

В традиционной компьютерной модели, когда нет дальнедействующих структурных сил $F_{\text{ст}}$, естественно, спекание происходит, например, за время порядка периода колебания атома, то есть практически мгновенно. Нет причин, по которым частицы сближающихся фаз не вступили бы во взаимодействие, например, за 10^{-12} с, в частности, в кулоновское взаимодействие при ионной связи, в электрон-ионное взаимодействие при металлической связи, и др.

При химических реакциях в газе межатомные связи образуются за малое время соударения двух молекул (например, 10^{-12} с). При реальном спекании атомы, принадлежащие разным кускам, принудительно сближены давлением пресса, «притиснуты» друг к другу. Тем не менее они почему-то часами или годами *отказываются устанавливать химические связи*, спекание не наступает.

Здесь выявляется обычное противоречие: при последовательном анализе в рамках традиционной теории почти все рассматриваемые здесь процессы идут быстро, безактивационно ($E \sim 0$), в действительности эти процессы идут медленно, трудно, сопровождаются преодолением высоких энергетических барьеров E .

В традиционной модели даже малое усилие P , сжимающее образцы, может уравниваться на границе лишь силами межмолекулярного или межатомного отталкивания частиц. Такое отталкивание наступает лишь при контакте «жестких сердцевин» частиц, на еще меньших расстояниях, чем межатомное притяжение. Силы отталкивания появляется лишь после образования связи; любое сжатие P образцов означает, следовательно, молекулярный или атомарный контакт фаз и образование межчастичных связей через границу, то есть спекание как минимум на части $\alpha \approx P/P_0$ площади контакта. Здесь P_0 — предел прочности, P — давление пресса, α — доля той поверхности, на которой прессом смяты неровности.

Если в модель ввести далекодействующие структурные силы $F_{ст}$ с потенциалом (1.2), то их поля, выступающие из сближающихся кусков металла, будут взаимно ослаблять, уменьшать энергию $U_{ст}$ друг друга, если решетки двух кусков (или зерен) ориентированы различно. За счет этого возникнут силы отталкивания P

$$P = dU_{ст} / db < 0$$

между кусками при различной ориентации решеток; здесь b — расстояние, зазор между кусками. У кристаллов с одинаковой ориентацией решеток далекодействующие поля структурных сил $F_{ст}$ совпадают, складываются, и между ними возникает притяжение по той же схеме, как и отталкивание при разной ориентации решеток.

Расклинивающее давление (раздел), которое возникает в пленке жидкости или в щели между поликристаллами, очевидно, это и есть силы отталкивания несовместимых кристаллических решеток. Подобное расклинивающее давление не позволяет выдавить пленку смазки из зазора между трущимися поверхностями в подшипнике скольжения, даже если нагрузка на подшипник составляет много тонн.

Согласно обычным представлениям, для спекания двух образцов достаточно установления химических связей через границу и структурная подстройка их внешних монослоев. В предлагаемой модели с $F_{ст}$ -далекодействиями потребуется еще и согласования $F_{ст}$ -полей двух фаз и объединения их в единое поле. Если контактируют через границу два зерна металла, принадлежащие разным кускам, то практически для спекания потребуется перекристаллизация одного из зерен соответственно полю сил $F_{ст}$ другого зерна. Требуется структурная подстройка решеток на глубину не одного монослоя, но, например, на 1–10 мкм или 10^3 – 10^4 атомарных монослоев. Пока такая подстройка не произошла, структурные силы отталкивания не позволяют сблизить соседние зерна двух кусков до атомарного контакта и до образования химических связей через границу.

Это согласуется с данными опыта; при спекании действительно обычно выявляется прорастание зёрен одного образца вглубь другого образца. Малое зерно с большим числом дефектов решетки и слабым полем структурных сил может изменить решетку под влиянием более сильного поля соседнего большого зерна. В результате отталкивание зерен сменяется их притяжением, они сближаются до атомарного контакта, и соединяются, сливаются. Происходит перекристаллизация или рекристаллизация зерна [183–186]. Температура реального

спекания близка к температуре рекристаллизации, т.е. к той температуре, при которой происходят перестройки структуры зерен, а сами зерна сливаются и укрупняются; выявляется заметный рост зерна и в объеме кусков. Установлено, что элементарный акт спекания — прорастание зерна через границу кусков. Спекание идет не по атомам, а по зернам или блокам, как и многие другие превращения в поликристаллических веществах.

При измерениях прочности припекания на начальной стадии она оказывается либо практически нулевой, либо уже значительной. Реальное спекание идет, очевидно, скачками, «квантами», причём квант спекания соответствует рекристаллизации и прорастанию через границу целого зерна или блока. Так, для чистого мягкого железа как температура активного спекания, так и температура рекристаллизации составляют приблизительно 800 °С, для многих сталей — примерно 1 000 °С.

Если две пластинки сжать очень большими силами, то можно, очевидно, преодолеть отталкивание образцов, обусловленное структурными силами, принудительно сблизить зерна двух пластинок до атомарного контакта и до образования химических связей через границу, то есть до спекания. Для оценки величины максимального структурного отталкивания P_{\max} зерен можно принять, что при отталкивании P_{\max} для сближения образцов на расстояние db требуется затратить энергию, равную энергии структурных сил $U_{\text{ст}}$ в слое вещества толщиной db . Для уменьшения зазора b между пластинками на db нужно как бы преодолеть структурные взаимодействия в слоях толщиной $db/2$ в каждом сближающемся куске. Тогда получится:

$$P_{\max} \cdot db = U_{\text{ст}} \cdot db / V.$$

Энергия $U_{\text{ст}}$ структурных взаимодействий примерно равна теплоте плавления, для железа $U_{\text{ст}} \sim 15$ КДж/моль, а мольный объем V для железа равен $V = 7,2$ см³/моль. Следовательно:

$$P_{\max} = 15\,000 \text{ Дж} / 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 2,1 \cdot 10^9 \text{ Па} = 21\,000 \text{ атм.}$$

Наибольшее отталкивание образцов (или зерен) P_{\max} получается очень большим, примерно на порядок величины больше прочности железа или малоуглеродистой стали. Сближающиеся пластинки металла могут отталкиваться с силой P_{\max} , которая намного больше обычно применяемых давлений.

Подобные очень большие усилия сжатия крупинок вещества действительно реализуются при спекании ударом или взрывом [192]. Получается холодное и очень быстрое спекание. Даже алмазную пыль, которая образуется при обработке алмазов, удается спечь взрывом за малое время прохождения ударной волны. При прессовании давлением порядка P_{\max} (10^4 атм) порошки железа спекаются при комнатной температуре очень быстро, практически со скоростью прессования.

Такие данные соответствуют представлению о том, что между зернами или образцами поликристалла существуют большие силы отталкивания (например, 10^4 атм), не позволяющие достигнуть атомарного контакта и установления химических связей через границу. Если же эти силы отталкивания преодолеть внешним сжатием образцов, то наступает очень быстрое спекание, как и в традиционной компьютерной модели.

Если структурные взаимодействия двух зерен вещества складываются при одинаковой ориентации и гасят друг друга при различной ориентации решеток, то должны возникать также поворачивающие силы, которые приближают кристаллы к одинаковой ориентации, которая наиболее выгодна энергетически (подробнее см. [118]).

В.И. Донцовым [124] показано, что малая монокристаллическая пластинка рутила, плавающая в кювете на поверхности воды, поворачивалась под действием поля другой монокристаллической пластинки, лежащей на дне кюветы. Эксперимент в кювете удобен тем, что, прибавляя по каплям воду, можно очень плавно регулировать величину зазора b между пластинками.

Ещё одна интересная особенность — поворот крупинок при спекании таким образом, что достигается наиболее благоприятная близкая ориентация решёток крупинок, обеспечивающая максимальную скорость спекания. В одном из экспериментов 5–8 тысяч идентичных медных монокристаллических шариков насыпали на медную монокристаллическую пластину. К концу отжига почти все они имели наиболее благоприятную для спекания ориентацию решетки к подложке [118].

Можно считать движущей силой спекания внешнее давление P , например, давление прессы, сближающее спекающиеся пластики или крупинки. Можно ожидать здесь обычную для активационных процессов экспоненциальную зависимость скорости процесса спекания (или времени процесса $T_{\text{сп}}$) от величины движущей силы P :

$$T_{\text{сп}} = T_0 \cdot \exp(E - qvP). \quad (5.1)$$

Коэффициент q в подобных формулах можно назвать коэффициентом перенапряжения, как и в кинетической теории прочности, формула (3.4); v — мольный объем.

Опытные данные по скорости спекания

В спекании есть инкубационный период, как у человека после заражения гриппом. Болезнь уже развивается, но никаких видимых признаков ее еще нет. Пластинки уже как-то готовятся спекаться, но еще нет и признаков спекания.

Из дискуссии

Интересная особенность реального спекания — соединение близких поверхностей «усами». Их образование наблюдали, в частности, при спекании NaCl, KJ и окисленной меди [118]. Две параллельные монокристаллические пластинки NaCl закрепляли на расстоянии 200 мкм. При нагревании с каждой из поверхностей навстречу другой рос бугорок, переходящий в тонкую иглу диаметром 10–20 мкм, которая затем соединяла пластинки. Пластинки не только «как-то чувствуют друг друга» на расстоянии 200 мкм, но и «совместно и согласованно выращивают общий ус встречными усилиями». Такие «усы» не растут на отдельной пластинке или порошинке, если рядом нет другой поверхности, с которой «ус» соединит первую.

Здесь наглядно проявляется структурное дальноедействие монокристаллов на большом расстоянии 200 мкм. Видимо, происходит какая-то структурная подстройка полей сил $F_{СТ}$, выступающих из монокристаллов, и в результате такой подстройки определяется зона, где легче совместно стоять соединяющий пластинки ус. Если бы пластинки не были закреплены, в этой зоне возникло бы притяжение, сближение и местное спекание пластинок на значительной площади.

Имеется много данных по скорости спекания в промышленных процессах порошковой металлургии. У железа около 800 °С начинается как активное спекание пластинок, как и процессы укрупнения зерна в объеме металла. Так, при 750 °С ($T = 0,55T_{пл}$) и большом сжимающем давлении $P = 12,258 \cdot 10^6$ Па (примерно 10 % прочности) первые признаки спекания пластинок появляются через несколько минут после начала сжатия. При меньшем давлении P , сжимающем пластинки, не появляется признаков спекания, например, в течение получаса.

Существует «инкубационный период» спекания, в течение которого, видимо, идет какая-то структурная подстройка полей $F_{ст}$, которую не удастся зафиксировать экспериментально. Лишь после такой подстройки начинается интенсивное спекание, в течение которого приблизительно линейно нарастает со временем измеряемая прочность соединения пластинок. Через несколько часов наступает полное спекание, когда прочность соединения образцов P приближается к пределу прочности металла P_0 [185, 186].

При охлаждении от 800 °С до 600 °С время t спекания возрастает примерно на порядок величины [193–196], а при нагреве до температуры плавления (1 535 °С) убывает примерно на порядок величины, рис. 5.6.

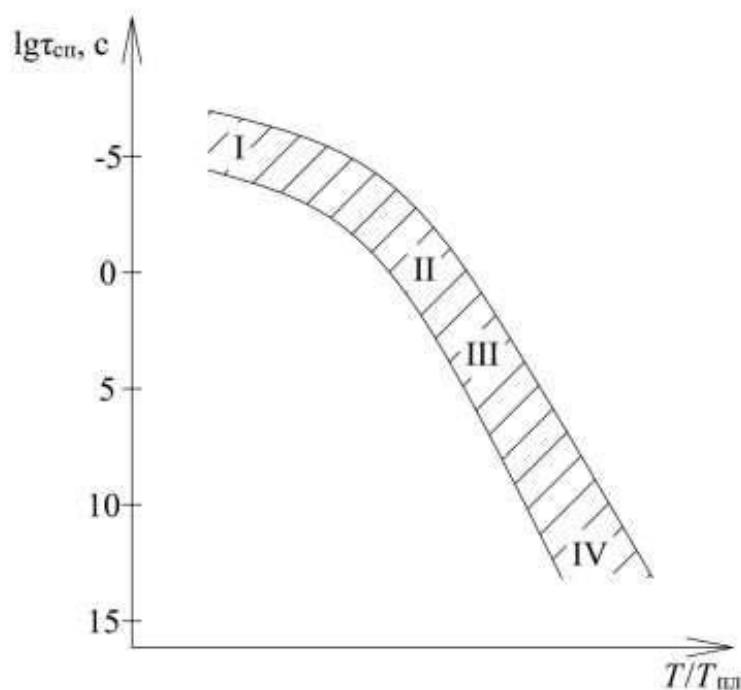


Рис. 5.6. Зависимость времени τ спекания плоских образцов от приведенной температуры (схема).

- 1 — смачивание твердой поверхности водой;
- 2 — «спекание» высоковязких жидкостей и твердых тел около точки стеклования; 3 — спекание в технологических процессах порошковой металлургии;
- 4 — медленные геологические процессы спекания

Экстраполяция времени спекания на комнатные температуры дает время процесса порядка геологической эпохи; подобные очень медленные процессы действительно наблюдаются в геологии.

Стекла и аморфные вещества около точки стеклования $T_{ст}$ обычно имеют примерно такие же кинетические свойства, как и поликристаллы в точке плавления.

ния. Для стекол при температуре $T_{ст}$, как и для железа около точки плавления, можно ожидать время спекания, например, порядка 10 минут.

Если повысить температуру немного выше $T_{ст}$, то мы из области стекла перейдем уже в область высоковязкой жидкости, однако свойства вещества от этого почти не изменяются, и время «спекания» или «слияния» двух образцов такой вязкой жидкости по-прежнему будет составлять примерно 10 минут. Если нагреть вязкую жидкость до консистенции «мягкий асфальт» и затем «густой мед», время «спекания» кусков, видимо, составит уже доли минуты или секунды. Но даже при консистенции «как вода» процесс не становится мгновенным. Точные измерения показывают, что для «припекания» или «прилипания» капли жидкого металла к твердой поверхности, для ее смачивания требуется время порядка 10^{-5} с [189]. Две капли жидкости также сливаются не мгновенно, но с некоторой задержкой. В случае жидкостей с малой вязкостью говорят не о «спекании», а о «смачивании» поверхности, но это, по сути, тот же процесс.

В некоторых экспериментах каплю жидкости помещают на подложке, а сверху к ней приближают пластинку, предназначенную для смачивания. Если жидкость хорошо смачивает верхнюю пластинку, и плохо смачивает нижнюю, то капля «прыгает» вверх с нижней подложки на верхнюю [164].

Свежевыпавший снег обычно очень рыхлый и имеет плотность, например, на порядок меньше, чем у льда. Снег «спекается» в прочный наст, например, за месяц и в почти монолитный лёд за год [154]. Две плоские льдинки «смерзаются». На ледниках, где не бывает таяния, в вертикальном разрезе прослеживается эволюция спекающегося снега за много лет.

Структурная подстройка дальностей двух образцов твердого тела легче идет через слой жидкости. Так, сухая бумажная салфетка не прилипает к стене, а влажная — прилипает. После высыхания воды салфетка оказывается «присохшей» к стенке, сохраняется определенная прочность соединения.

Если на твердой подложке из раствора кристаллизуется какое-то вещество, то обычно оно оказывается прочно соединенным с подложкой. Выделяющиеся кристаллы формируются в поле дальностей подложки, и структурные дальности двух фаз $F_{ст}$ с самого начала согласованы. Если кристалл сформировался не на подложке, а в объеме раствора, то затем он обычно не соединяется с подложкой, не «припекается» к ней. Для соединения с подложкой потребуется пройти трудное спекание.

В рамках традиционных представлений (то есть без структурных дальностей) не удастся, очевидно, последовательно **объяснить также и реальное трение**. Не удастся получить в атомарной модели реальную силу трения $F_{тр}$ для

груза весом G с коэффициентом трения $K = F_{\text{тр}} / G$ порядка 0,1–1 [121]. В наших компьютерных экспериментах при сближении двух кристаллов происходило их мгновенное слияние, а дальше вместо трения получалась пластическая деформация общей объединившейся массы.

Если мы вводим отталкивание твердых тел на расстоянии 10–100 мкм за счет структурных дальнодействий $F_{\text{ст}}$, то получится трение или скольжение поверхностей без атомарного (или молекулярного) контакта, «как на магнитной подушке». Между трущимися поверхностями будет сохраняться зазор. В этом случае сила трения будет выражать взаимодействие полей структурных сил, выступающих из двух скользящих поверхностей. На трущихся поверхностях может не остаться каких-либо следов трения.

Если же некоторые зерна на трущихся поверхностях будут иметь близкую ориентацию решеток, то они будут притягиваться и как-то слипаться. Если происходит трение между кусками твердого и мягкого металла, то на поверхности твердого металла обычно остаются малые «припекшиеся» чешуйки материала более мягкого металла [121]. Могут оставаться также царапины и другие следы трения.

Если трущиеся пластинки остаются в покое, не движутся, то потом сдвинуть их с места будет труднее; говорят, что «трение покоя больше трения скольжения». Видимо, в покое между поверхностями развивается какая-то структурная подстройка, какое-то слипание, которое можно рассматривать как самую начальную или предварительную стадию спекания. Возможно, подобная подстройка и подобное слипание поверхностей происходит в течение инкубационного периода спекания, когда еще нет заметной прочности соединения образцов.

Реальные процессы трения дают много интересных нетривиальных закономерностей [121]. Сила трения сложно зависит от давления P или от веса груза G , от скорости скольжения, материала поверхностей, от времени пребывания их в покое. Если мы выражаем силы трения одним лишь коэффициентом трения $K = F_{\text{тр}} / G$, то такое обычное описание трения оказывается очень грубым приближением. Р Фейнман называл коэффициенты трения «сплошным надувательством» [12].

Смачивание твердого тела жидкостью и растекание

Смачивание и растекание жидкости по твердой подложке изучают в связи с анализом процессов нанесения покрытий, например, полимерных пленок, или в связи цинкованием стали, ее эмалированием, и др.

При температуре немного ниже точки стеклования $T_{ст}$ говорят о спекании куска стекла с твердой подложкой, а немного выше $T_{ст}$ тот же процесс называют смачиванием подложки вязкой жидкостью. Практически это один и тот же процесс. Кинетический акт такого процесса — образование химических связей атомов двух фаз через поверхность контакта, как выше $T_{ст}$, так и ниже.

При спекании можно следить за кинетикой соединения пластинок или кусков по нарастанию механической прочности соединения фаз. Если твердая подложка смачивается жидкостью с малой вязкостью, то об нарастании интенсивности химических взаимодействий через границу фаз можно следить по прочности сцепления фаз, т.е. по росту адгезии W жидкости к твердой поверхности. Изменения прочности сцепления фаз и адгезии W определяют по изменению динамического краевого угла смачивания Θ . При этом

$$W = \sigma_{ж}(1 + \cos \Theta),$$

где $\sigma_{ж}$ — поверхностное натяжение жидкости. Величина адгезии W определяет суммарную энергию взаимодействий частиц жидкости с частицами твердого тела, или энергию связей через границу фаз, точнее — работу отрыва жидкости от подложки. Величина адгезии характеризует соединение фаз качественно так же, как и механическая прочность спекания кусков. Адгезия достигает равновесного значения, когда становится равновесным динамический угол смачивания, $\Theta = \Theta_0$. Отличие адгезии от равновесной величины — это движущая сила $\Delta\sigma$ процесса растекания:

$$\Delta\sigma = \sigma_{ж} (\cos\Theta - \cos\Theta_0) = W - W_0. \quad (5.2)$$

Величина $\Delta\sigma$ равна суммарной силе трех натяжений $\sigma_{ж}$, $\sigma_{т}$, $\sigma_{тж}$ приложенных к периметру смачивания. Здесь $\sigma_{ж}$, $\sigma_{т}$, $\sigma_{тж}$ — соответственно натяжения жидкости, твердого тела и натяжения на границе жидкости с твердым телом.

При последовательном традиционном анализе получается, что смачивание (как и спекание) может идти очень быстро, энергия связей через границу между жидкостью и подложкой почти мгновенно достигнет равновесных значений, адгезия и краевой угол почти всегда будут практически равновесными. Растекание жидкости по поверхности твердого тела может идти с очень большой скоростью.

Однако опыт не подтверждает эти выводы из традиционной модели, как и аналогичные выводы для спекания твёрдых тел. В действительности линия периметра натекания реальной жидкости не перемещается со скоростью более, чем,

например, 1 м/с, а краевой угол Θ и адгезия W при растекании часто далеки от равновесных значений.

Максимальные или предельные значения скорости V_0 растекания измерены в ряде систем с маловязкими жидкостями; они составили от 30 до 200 см/с [187, 188]. Даже для «припекания» жидкого металла к подложке, или для достижения нормальных значений адгезии требуется измеряемое время порядка 10^{-5} с [189].

С приближением скорости V натекания к предельному значению V_0 динамический краевой угол Θ приближается к 180° , межфазное натяжение σ — к сумме двух поверхностных $\sigma_1 + \sigma_2$, а адгезия W — к нулю:

$$W = \sigma_{\text{ж}}(1 + \cos 180^\circ) = 0.$$

Это означает, что каждая новая порция натекающей жидкости, которая на периметре смачивания приходит в контакт с твердой подложкой, не успевает установить существенное межатомное взаимодействие с подложкой. Хотя поверхностные слои жидкости и твердого тела уже пришли в контакт, их натяжения $\sigma_{\text{ж}}$ и $\sigma_{\text{т}}$ практически еще не изменились в результате контактирования фаз, так что межфазное натяжение на границе подложка — жидкость равно сумме двух поверхностных, $\sigma_{\text{ж}} + \sigma_{\text{т}} = \sigma_{\text{тж}}$.

Чтобы объяснить реальное медленное смачивание, малую реальную скорость растекания, при традиционном анализе здесь снова приходится предполагать гипотетическое влияние неровностей поверхности, адсорбционных слоев и др., как и при традиционном истолковании спекания.

За счёт внешних сил можно, конечно, организовать движение жидкости относительно твёрдой поверхности со скоростью больше V_0 , больше предельной скорости перемещения периметра натекания. Однако в этом случае, при $V > V_0$, на залитой поверхности, как показывает опыт, остаются сухие несмоченные пятна, или «прилипшие» к твердой поверхности пузырьки воздуха. Так может получиться, например, брак цинкования стали. Периметр натекания не перемещается быстрее V_0 . При более быстром натекании жидкость уже «отрывается» от твёрдой подложки и «летит» над ней, не смачивая подложку. Аналогично у аппаратов, скользящих по воде, значительная часть их поверхности контакта с водой остается несмоченной; это и приводит к легкому скольжению.

Если поле дальнего действия $F_{\text{ст}}$ выступает из подложки на расстояние $b = 10$ мкм, то структурная подстройка натекающей жидкости к подложке происходит за то время, в течение которого жидкость проходит эти 10 мкм. По данным о времени смачивания, такая структурная подстройка у воды занимает

время $T = 10^{-5}$ с. Если за каждые 10^{-5} с натекает слой жидкости толщиной 10 мкм, то наибольшая скорость перемещения периметра V_0 составит $V_0 = b/T = 10 \text{ мкм} / 10^{-5} \text{ с} = 1 \text{ м/с}$.

Из данных о времени смачивания $T = 10^{-5}$ с получается правильное значение предельной скорости натекания воды $V_0 = 1 \text{ м/с}$.

Есть много опытных данных по зависимости динамического краевого угла Θ от скорости натекания V . Отсюда можно определить зависимость динамической адгезии фаз W от V и оценить зависимость W от времени контакта фаз. Для растекания жидкого цинка по железу в процессе цинкования (кривая 2, рис. 5.14) получается следующая зависимость динамической адгезии W от V и времени T контакта (подробнее см. [189]).

Таблица 5.1

Зависимость динамической адгезии W от скорости V натекания — перемещения перимета смачивания

$T \cdot 10^{-5}, \text{ с}$	$t < 1$	1	2	5	15	50	100
$W, \text{ мДж/м}$	$W < 0$	0	650	900	1000	1200	1500
$V, \text{ см/с}$	$V > 100$	100	50	20	6,7	2,0	1,0

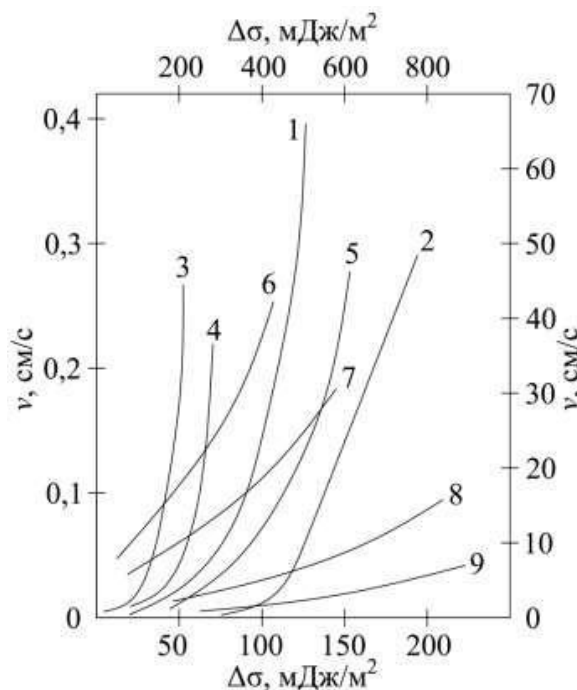


Рис. 5.7. Зависимость скорости натекания жидкости от величины движущей силы $\Delta\sigma$:

- 1, 2 — растекание цинка по меди и по железу при 430 °С;
- 3, 4, 5 — растекание алюминия по железу при 900, 750 и 700 °С;
- 6, 7, 8, 9 — эмали по железу при 900, 800, 750 и 700 °С

Величина

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{ж}} (\cos\Theta - \cos\Theta_0)$$

выражает движущую силу процесса натекания (смачивания). Эта сила расходуется на «спекание» новых поступающих порций натекающей жидкости с подложкой. На рис. 5.8 представлена зависимость скорости натекания от движущей силы $\Delta\sigma$ для ряда исследованных процессов.

Капли воды, падающие на плоскую поверхность воды, иногда отскакивают от нее [191]; здесь проявляется, видимо, обсуждаемое отталкивание фаз на расстоянии ещё до молекулярного контакта.

Данные по зависимости скорости растекания V от движущей силы $\Delta\sigma$, представленные на рис. 5.14 можно описать экспоненциальным уравнением:

$$V = V_0 \exp(q \cdot \Delta\sigma \cdot \omega - E) / RT. \quad (5.3)$$

Здесь q , как и выше, число атомов, участвующих в элементарном акте процесса, или «коэффициент перенапряжения»; ω — мольная площадь. Получается экспоненциальная зависимость скорости V от движущей силы процесса $\Delta\sigma$; такие зависимости характерны для многих активационных процессов при больших значениях движущих сил.

Как уже отмечено в разделе 4.4, скорости таких процессов линейно зависят от величины движущей силы ($\Delta\sigma$), если сила невелика. Однако при большой величине $\Delta\sigma$ линейная зависимость переходит в экспоненциальную. Аналогично линейный закон Ома $i = U/r$ в сильных полях переходит в экспоненциальный закон Пула

$$i = i_0 \exp(q \cdot v \cdot U / RT),$$

а затем наступает электрический «пробой». Здесь i — сила тока, U — напряжение, r — электрическое сопротивление, V — мольный объем.

Линейная (ньютоновская) зависимость скорости пластической деформации V от напряжений сдвига τ при большой величине τ переходит в экспоненциальную формулу кинетической теории прочности [35]

$$V = V_0 \exp(q \cdot \tau \cdot v - E) / RT,$$

которую называют иногда формулой Журкова. Здесь q , как и выше, выражает число атомов, участвующих в элементарном акте процесса. Эту величину назы-

вают также коэффициентом перенапряжения. V — мольный объем. При дальнейшем увеличении движущей силы наступает механическое разрушение.

Таким образом, зависимость скорости натекания жидкости от движущей силы процесса выражается линейно — экспоненциальной функцией, как и аналогичные зависимости ряда других активационных процессов.

При малой движущей силе натекания скорость перемещения периметра натекания мала, и нередко предполагают, что здесь течение полностью прекращается, $V = 0$. Если увеличивать угол ϕ наклона плоской поверхности, то капля на ней до определённого угла ϕ наклона остаётся часто практически неподвижной, а затем быстро скатывается. Аналогично при малых напряжениях металлический стержень практически не деформируется, а при увеличении нагрузки разрушается.

На рис. 5.8 приведены результаты расчетов [189] для растекания капли цинка по железу. На начальной стадии процесса, когда скорость натекания велика, преобладает кинетическое сопротивление натеканию на периметре. Процесс лимитируется самим актом смачивания на периметре натекания. В конце растекание капли процесс переходит в транспортный режим, лимитируется вязкими силами сопротивления течению.

В заключение отметим, что как в теории спекания, так и в теории смачивания трудность реального процесса объясняют обычно неровностями поверхностей, а также адсорбционными слоями, например, кислорода на этих поверхностях [118]. Но в традиционной компьютерной модели, очевидно, получится мгновенное спекание и мгновенное смачивание при любых неровностях или адсорбционных слоях. Если мы вводим представление о структурных дальнедействиях $F_{ст}$, то легче понять приведенные факты.

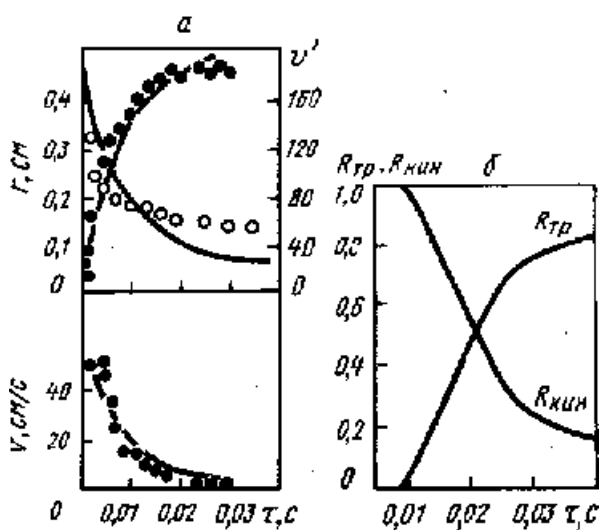


Рис. 5.8. Изменение радиуса r , краевого угла и скорости V натекания, доли кинетического $R_{кин}$ и транспортного $R_{тр}$ сопротивления процесса со времени при растекании капли цинка по железу

Так как трудность самого акта спекания или смачивания непонятна, то традиционный анализ часто сосредотачивается на более понятной транспортной стадии процесса, на доставке вещества к области спекания или смачивания за счет диффузии, пластического или вязкого течения. В центре внимания теории такие случаи, когда транспортное сопротивление спеканию или смачиванию действительно велико. Много работ посвящается спеканию шариков, конусов, спеканию «нож-нож», припеканию этих объектов к плоскости и другие их сочетания. Детально описывается, например, транспорт вещества к месту контакта двух шариков до превращения их в «гантель» и затем до приближения системы по форме к одному шарiku. Описано растекание капли жидкости по подложке под действием сил тяжести и вязкости. Для нас интересен тот факт, что кинетические коэффициенты вещества в зазоре между двумя поверхностями изменены, что свидетельствует об эффектах дальнего действия (подробнее см. [118]).

В уравнениях для спекания или смачивания фигурируют слагаемые, отражающие вязкие, инерционные силы, силы тяжести, давления и др., но обычно отсутствует кинетическое сопротивление собственно акта спекания или собственно смачивания [188]. Отмеченные противоречия в традиционной теории обычно остаются незамеченными или обходятся, как и подобные противоречия, рассмотренные в других главах.

Заключение к главе 5.

Восприятие данных по дальнедействиям

В целом совокупность имеющихся опытных данных вполне однозначно свидетельствует о том, что вязкость жидкости в пленках на поверхности твердого тела часто повышена уже на расстоянии порядка 1–10 мкм от границы раздела. Соответственно приближаются к «твердотельным» значениям и другие кинетические свойства жидкости. Подобные пленки или слои образуются и вокруг твердых частиц, взвешенных в жидкости, в коллоиде или во взвеси. В коллоиде вся масса жидкости состоит из таких перекрывающихся слоев, поэтому вязкость коллоида может намного превышать вязкость той исходной взвеси, измельчением которой получен данный коллоид. Прочность тонких нитей стекла, проволок, образцов фольги и др. повышена обычно в 10–100 раз по сравнению с массивными образцами того же материала. При дисперсионном упрочнении сплавов размер включений влияет на прочность даже при их размере 100 мкм и больше. В традиционной теории такое дальнее действие невозможно. Данные опыта вполне ясно свидетельствуют о том, что жесткость структуры, вязкость и прочность

изменены на расстояниях 1–100 мкм или 10^3 – 10^5 моноатомных слоев; структурные взаимодействия имеют дальное действие, например, на 3–5 порядков величины больше, чем обычные химические связи. При этом коллоидный параметр L и толщина D слоев с измененными свойствами увеличиваются при охлаждении жидкости и затем при ее кристаллизации.

Как и в других областях исследования, это противоречие традиционной теории с опытом часто остаётся незамеченным или не вполне осознанным. Вопрос воспринимается как «неясный» и обходится. В других случаях противоречие осознаётся, и строятся объяснения, смягчающие, сглаживающие выявляющееся противоречие. По этим вопросам также возникали ожесточенные дискуссии, выдвигались требования дезавуировать определенные статьи и целые книги [26, 167], например, об образовании в капиллярах особой полиморфной модификации воды [167]. От исследователей, обобщающих опытные данные о дальних действиях, требовали даже «отречься» от некоторых публикаций. Но внимание сосредоточивалось на неточностях отдельных групп экспериментов и их толкований; не выявлялось основное и коренное противоречие традиционной теории со всем комплексом имеющихся опытных данных.

Повышение вязкости в пленках объясняли специфическими особенностями изученных классов веществ; в силикатных системах, естественно, ссылаются обычно на жесткие ковалентные кремнекислородные связи, образующие «каркас»; вязкость водных коллоидов объясняли полярностью молекул воды, которая приводит к их ориентации и структуризации слоя. В ряде случаев предполагается «эстафетный механизм» передачи особых свойств от одного монослоя к другому. Так, считается, что внешний монослой воды, контактирующий с подложкой, ориентируется и упорядочивается электрическим полем подложки или же химическими, например, водородными связями; второй слой ориентируется электрическим полем первого, третий — второго, и так далее, вплоть до 10 000-го слоя, лежащего на расстоянии нескольких микрон от границы. Проще всего проверить эти предположения с помощью компьютерного моделирования таких слоёв. Подобная проверка (например, [106]), как и следовало ожидать, даёт однозначный вывод: при такой «эстафетной» передаче порядок и информация об упорядочении быстро размывается и практически полностью теряется уже в первых нескольких монослоях. Далее, теперь мы знаем, что само по себе упорядочение неспособно значительно увеличить вязкость (глава 2). Жидкие кристаллы имеют весьма высокую степень упорядочения, однако у них обычная «жидкостная» вязкость.

Для объяснения дальних действий иногда ссылаются на кулоновские взаимодействия заряженных частиц, энергия которых убывает всего лишь по первой

степени расстояния: $U = q_1q_2/r$. Однако энергия взаимодействия пар зарядов (диполей) убывает уже по третьей степени расстояния, у четвёрок (квадруполей) — уже по пятой степени и т.д. Ряд Маделунга преобразовывают в знакопостоянный ряд, объединяя заряды в электро-нейтральные группы; после такого преобразования ряд сходится весьма быстро. На значительных расстояниях и для значительных масс вещества кулоновские взаимодействия убывают с расстоянием вследствие экранирования зарядов примерно столь же быстро, как и обычные химические связи. Поверхностное натяжение ионного расплава или кристалла оказывается даже на порядок величины меньше, чем при обычных связях [7].

Если исследователь глубоко чувствует как общий смысл всей совокупности опытных данных, так и требования традиционной теории, то нередко он занимает некоторую колеблющуюся и неопределённую позицию между противоположными требованиями теории и эксперимента. Так, согласно А. Адамсону [167], «...собраны данные, свидетельствующие о существовании дальнедействующих сил, или, другими словами, об образовании толстых поверхностных слоёв, структура которых отличается от структуры объёмной фазы. Многие так называемые доказательства являются косвенными и, следовательно, слабыми. Нельзя, конечно, надеяться, что такие данные, будучи собранными все вместе, могут служить достоверными аргументами. Тем не менее, существование многих своеобразных явлений вызывает определённый интерес. К тому же некоторые эффекты, связанные с проявлениями дальнедействующих сил, как будто не вызывают сомнений...».

Видимо, это практически та же позиция, как и у приверженцев традиционной теории по квазикристаллическим свойствам металлургических расплавов. Хотя частицы коллоида «как будто действительно как-то чувствуют друг друга», но все аргументы в пользу дальнедействий часто считаются лишь косвенными, а соответствующие заключения лишь более или менее вероятными гипотезами до тех пор, «пока не будет создана удовлетворительная молекулярная модель» явления. Но «удовлетворительной» считают лишь модель, основанную на обычных химических связях. Теперь ясно, что такую модель построить невозможно.

Поэтому понятен тот факт, что по данным вопросам нет убедительной или общепринятой концепции, хотя теория коллоидов — обширная область исследований с давними традициями. Даже сам Эйнштейн анализировал коэффициент

диффузии D коллоидных частиц, результатом чего стала формула Стокса — Эйнштейна¹⁶ $D = kT / 6\pi\eta r$.

В настоящее время круг исследованных коллоидов уже не ограничивается преимущественно водными системами; становится ясно, что толстые плёнки — явление общее; они выявляются практически при всех типах исследованных веществ. Так, в эвтектических сплавах металлов часто выявляются качественно такие же размерные эффекты. Мы придерживаемся здесь наиболее общепринятой классификации, согласно которой коллоидами можно называть как жидкие, так и твердые высокодисперсные гетерогенные системы, в том числе поликристаллы.

В твердых сплавах наблюдаются дальние действия на очень больших расстояниях, например, 105 периодов решетки, хотя обычные химические связи в основном действуют лишь на соседние атомы. Однако, насколько нам известно, по этому вопросу не было таких ожесточенных дискуссий, как по квазикристаллическим свойствам расплавов или по дальним действиям между частицами коллоида. Здесь очень велик экспериментальный материал и прочностные эффекты дальние действия имеют слишком широкие и давние практические применения, так что попытки поставить эти явления под сомнение были бы явно безперспективными. В подобных случаях ученые смиряются с тем, что «факты — упрямая вещь» и «преодолевают противоречия тем, что обходят их молчанием» [1]. Имеются некоторые истолкования таких эффектов на основе теории дислокаций или на базе статистики дефектов структуры, но они явно не выдержат проверки компьютерными экспериментами.

¹⁶ Около 1900 г. интерес ведущих физиков (включая Эйнштейна) к коллоидам был связан с тем, что в экспериментах с коллоидами и взвешиваниями впервые было наглядно представлено и изучено тепловое движение атомов и молекул на примере броуновского движения. Из опытов по распределению коллоидных частиц по высоте впервые было достаточно точно определено число Авогадро $N_0 = R/k$ (Перрен), и, соответственно, были определены размеры и массы атомов и молекул. Именно с этого времени атомы прочно вошли в физические теории. Сейчас трудно представить, что до конца XIX в. большинство физиков почти не интересовались атомами, считали их «необязательной гипотезой» [1, 17], которая нужна скорее химикам для написания реакций и для расчетов по реакциям.

ГЛАВА 6. КОРРЕЛЯЦИИ ПАРАМЕТРОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ, ЖЕСТКОСТИ СТРУКТУРЫ И СТЕПЕНИ КВАНТОВОСТИ АТОМАРНОЙ СИСТЕМЫ

6.1. Влияние интенсивности квантовых эффектов на температуру плавления

Согласно традиционной теории и традиционной компьютерной модели, атомарные квантовые эффекты не влияют на температуру упорядочения-кристаллизации и другие параметры затвердевания. Исключение составляет область около абсолютного нуля, гелий, и др. Традиционная идеология сформировалась задолго до квантовой теории. В рамках модели жестких сфер все вещества кристаллизуются (упорядочиваются) при одинаковой плотности, при одном отношении объема атомов-шариков V_0 к полному объему системы V , при величине V_0/V около 0,54.

При более сложных реальных потенциалах межатомного взаимодействия жидкости с одинаковым потенциалом (то есть химически близкие) проходят упорядочение-кристаллизацию в модели при одинаковых приведенных температурах $RT_{пл}/U_{вз}$. Такие состояния разных веществ моделируются одним компьютерным экспериментом. Их называют соответственными [60, 62, 170]; в компьютерной модели они отличаются лишь значениями машинных единиц. Все благородные газы часто моделируют с потенциалом Леннард — Джонса 6–12, все ионные соединения — с потенциалом Борна — Майера 1–14 и др.

В соответственных состояниях совпадают также энтропии взаимодействия $S_{вз}$ различных веществ, где $S_{вз} = S - S_{ид}$, $S_{ид}$ — энтропия идеального газа в том же объеме (подробнее см [8]). При этом

$$S_{вз} = R \ln(V_c/V) = 3R \ln(q_c/q).$$

Совпадают значения относительного свободного объема $(V_c/V) = \exp(S_{вз}/R)$ и плотности упаковки атомов $Y = V_0/V$, где v_0 — собственный объем атомов. Одинаковы относительные амплитуды колебаний атомов q_c/q . Это соответствует известному эмпирическому правилу Линдемана, которое утверждает, что все вещества плавятся при достижении одинаковой величины приведённой амплитуды колебаний, $q_c/q = \text{const}$ при $T = T_{пл}$.

Кристаллизации-упорядочению посвящено много работ, как аналитических, так и в компьютерном моделировании. Подробно исследована простейшая модель жестких сфер. Плавление получается около следующих значений: $RT_{пл}/U_{вз} = 0,02$; $S_{вз} = 6R$; $q_0/q = 0,13$; $V_0/V = 0,002$; $Y = V_0/V = 0,54$.

В моделях с более сложными потенциалами плавление также приходится на значение приведенной температуры около $RT/U_{вз} \approx 0,02$. Кипение в модели наступает около $RT/U_{вз} \approx 0,08$, отношение $T_{пл}/T_{кип} \approx 0,25$.

В традиционной модели кристаллизация разных веществ должна идти при равных приведенных температурах, $RT_{пл}/U_{вз} = 0,02$. В предлагаемой модели затвердевание обусловлено нарастанием интенсивности атомарных квантовых эффектов, в частности, увеличением доли α квантово-вымороженных атомов, которую можно определить по формулам теории теплоемкости Эйнштейна или Дебая. У легких элементов доля α больше, и можно ожидать, что они будут затвердевать и кристаллизоваться при более высоких приведенных температурах. Температура плавления должна коррелировать с показателями интенсивности атомарных квантовых эффектов, с квантовым параметром $h\nu/kT$ и с энтропией S , в простейшем случае — с атомным весом A . Квантовая поправка к энергии (энергия локализации) обратно пропорциональна массе A .

При традиционном подходе энергии активации E считаются обычно постоянными и не зависят от температуры. В предлагаемой модели можно ожидать роста E и жесткости структуры при охлаждении соответственно увеличению доли α квантово-вымороженных атомов. Такие корреляции рассматриваются в следующем разделе 6.2.

Действительно, реальные кристаллические решетки обычно оказываются значительно более устойчивыми к разупорядочению (плавлению), чем соответствующие структуры в модели, таблица 6.1. Это считается «настоящим вызовом теоретикам» [55]; реальные вещества плавятся при больших значениях q_0/q , V_0/V , $RT_{пл}/U_{вз}$, меньших $S_{вз}$ и Y по сравнению с моделью. Параметры плавления в модели и в действительности особенно сильно разнятся у легких элементов, при большой степени квантовости $h\nu/kT$.

При этом приведенная температура $RT_{пл}/U_{вз}$ упорядочения-кристаллизации даже у тяжелых веществ оказывается значительно выше (0,03–0,04), чем в компьютерной модели (0,02). Еще больше это расхождение у легких веществ (0,10 вместо 0,02). Квантовые эффекты здесь выступают как фактор, упрочняющий решетки и способствующий более ранней кристаллизации при охлаждении, при меньшей плотности упаковки.

«Наиболее квантовые» (легкие) вещества плавятся при повышенной (по сравнению с моделью) в 5–10 раз приведённой температуре ($RT_{пл}/U_{вз} \approx (0,10-0,20)$), при увеличенной относительной амплитуде колебаний ($q_c/q \approx (0,3-0,5)$ вместо 0,13).

Таблица 6.1

**Зависимость приведенной температуры плавления
от «степени квантовости» атомарной системы**

Веще- ство	$T_{пл}, K$	«Степень квантовости» $3R/C-1$	Приведённая $T_{пл}$ $(RT_{пл}/U_{вз}) \cdot 10^2$	$T_{пл}/T_{кип}$
<i>Вещества из легких элементов:</i>				
He	1,8	20	20	–
He	2,0	15	15,4	–
He	14	2,3	8,8	–
He	77,3	0	4,8	–
Ne	24,3	0,5	10	0,9
H ₂	14	10	14	0,7
D ₂	19	6	11	0,8
N ₂	63	0,3	15	0,8
CO	68	0,15	10	0,85
NH ₃	195	1	6,2	0,8
H ₂ O	273	1	5,4	0,73
CH ₄	90	5	8,5	0,9
C ₂ H ₆	90	3	5,2	0,46
C ₆ H ₁₄	178	2	3,4	0,52
C ₂₀ H ₄₂	310	2	2,0	0,50

Вещество	$T_{пл}$, К	«Степень квантовости» $3R/C-1$	Приведённая $T_{пл}$ $(RT_{пл}/U_{вз}) \cdot 10^2$	$T_{пл}/T_{кип}$
<i>Вещества из тяжелых элементов:</i>				
Hg	233	–	3,5	0,33
K	336	–	4,5	0,32
Pb	600	–	2,6	0,29
Fe	1808	–	3,7	0,25
В модели	–	2,0	0,2	0,3

У легких атомов также весьма низкая плотность упаковки «жестких сердцевин» атомов Y порядка 0,2 (вместо 0,54 в традиционной классической модели) в точке плавления. Температуры плавления оказываются также намного ближе к температурам кипения, величины $T_{кип} / T_{пл}$ выше, и составляют в приведенной таблице от 0,73 до 0,9, тогда как у тяжелых элементов это отношение изменяется от 0,25 до 0,33, а в модели — 0,25.

Повышенные значения температуры плавления у веществ из легких элементов приводят к тому, что интервал жидкого состояния ($T_{кип} - T_{пл}$) у них получается коротким (табл. 6.1). Отношение $((T_{кип} - T_{пл}) / T_{кип})$ у легких веществ составляет в среднем около 0,2 $T_{кип}$, у аргона — 0,04, тогда как у тяжелых веществ — 0,7, в модели — 0,75.

У таких легких веществ, как CO_2 , C_2H_2 при нормальном давлении вообще нет температурного интервала жидкого состояния; кристаллы «кипят» ниже температуры плавления. Плавление таких кристаллов можно наблюдать лишь при повышенных давлениях.

Легкие элементы имеют в точке плавления большую долю вымороженных атомов, поэтому теплоемкость их соединений понижена. Они плавятся при более низкой приведенной температуре T/Θ , и при меньшей энтропии и меньшей теплоемкости, рис. 6.1. Лишь жидкости из легких элементов с малым средним атомным весом A_{cp} показывают высокую вязкость около температуры плавления (см. врезку к рис. 6.1, подробнее — в [8]). Тяжелые элементы при расплавлении обычно дают жидкости с малой вязкостью.

В целом более легкие и, соответственно, «более квантовые» атомарные вещества имеют намного более высокую приведенную температуру плавления. Это подтверждает связь затвердевания с атомарными квантовыми эффектами. Гелий здесь не образует исключение, как во многих других корреляциях; здесь он укладывается в общую закономерность.

При этом квантовая поправка к энергии (энергия локализации) обратно пропорциональна массе атома A , поэтому правильнее рассматривать не среднеарифметический атомный вес, а среднее значение величин $1/A$. Присутствие хотя бы одного атома водорода в соединении с тяжелыми элементами уже обеспечивает высокую общую степень квантовости.

Как уже отмечено выше, температура кристаллизации молекулярных жидкостей сильнее зависит от «степени квантовости» системы, или от атомного веса A , по сравнению с атомарными жидкостями. Так, в случае веществ с двухатомными молекулами Э_2 получается четкая корреляция температуры плавления $T_{\text{пл}}$ с атомным весом A .

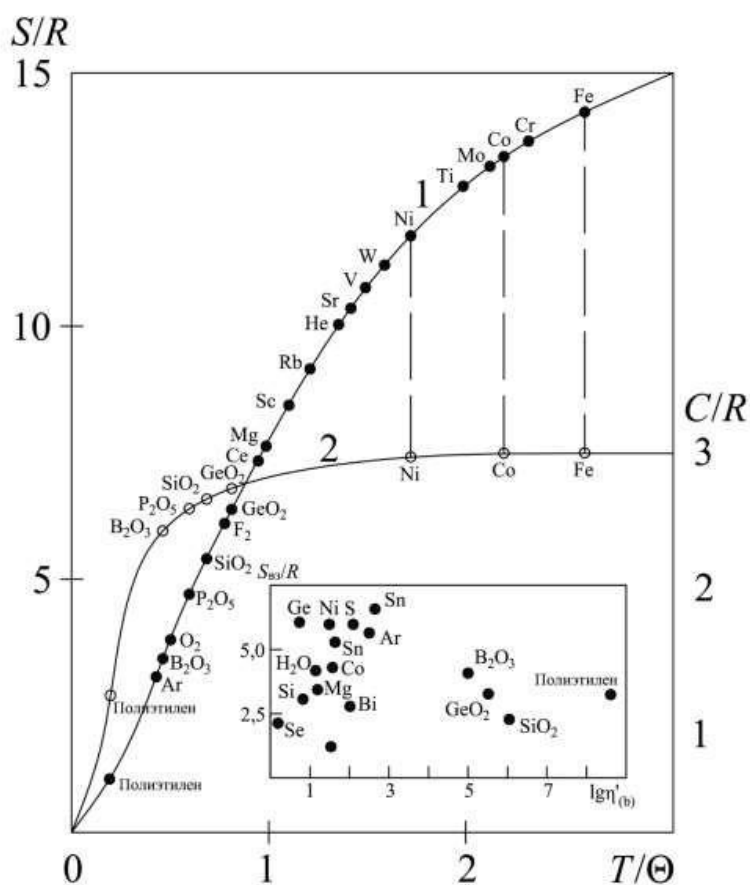


Рис. 6.1. Энтропия и теплоёмкость жидкостей в точке плавления. Вещества из легких элементов плавятся при меньших значениях энтропии S и теплоёмкости C , при меньшей приведенной температуре (T/Θ). Легкие вещества имеют более высокую вязкость η около температуры плавления (см. врезку)

Хотя общая энергия межатомного взаимодействия в этих веществах примерно одинакова, их температуры плавления увеличиваются в 28 раз по мере увеличения атомного веса A , от 14 К у H_2 до 387 К у J_2 .

Предельные случаи упорядочения-кристаллизации

В [7, 8] рассмотрен ряд корреляций между характеристиками плотности упаковки атомов в точке плавления (q_c/q , $S_{вз}$) с интенсивностью квантовых эффектов, т.е. с параметрами ($h\nu/kT$, S , A). Из условия постоянной плотности упаковки в точке плавления, (или из правила Линдемана) температура плавления элементов при нормальном давлении 1 атм рассчитывается со средней ошибкой в два раза; примерно такую же точность дает и условие постоянной интенсивности квантовых эффектов при плавлении. В этом плане обычные химические связи [107] и атомарные квантовые эффекты — это два фактора, которые определяют температуру плавления примерно в равной степени. Формула, учитывающая оба фактора, дает ошибку в определении $T_{пл}$ примерно в 4 раза меньше, чем уравнения, учитывающие лишь один фактор [8]. Если велико упорядочивающее действие обычных химических связей, то кристаллизация идет при меньших квантовых эффектах, и наоборот.

Плотность упаковки атомов, или их «стесненность», упорядочивающее действие обычных взаимодействий удобно определять по величине энтропии взаимодействия $S_{вз}$ вещества, где $S_{вз} = S - S_{ид}$, $S_{ид}$ — энтропия идеального газа в том же объеме. Энтропия взаимодействия определяет долю свободного фазового пространства Ω/Ω_c , свободного объема V/V_c , свободной координаты или амплитуды колебаний q/q_c (подробнее см [8]):

$$-S_{вз} = k \ln(\Omega/\Omega_c) \cong R \ln(V/V_c) \cong 3R \ln(q/q_c).$$

Если плотность упаковки или «стесненность» атомов определяется величиной энтропии взаимодействия $S_{вз}$, то интенсивность атомарных квантовых эффектов удобно характеризовать величиной энтропии S . В теориях теплоемкостей Эйнштейна и Дебая квантовый параметр $h\nu/kT$ однозначно связан с величиной S . Величины $S_{вз}$, S определяются по термодинамическим данным без привлечения дискуссионных модельных представлений.

Если велика интенсивность квантовых эффектов (мала энтропия S), то вещества кристаллизуются при меньшей плотности упаковки атомов (меньшей $S_{вз}$, рис. 6.2). Эту зависимость отражают корреляции рис. 6.2. Аналогичная корреляция

получается и для полиморфных превращений ОЦК-ГЦК в кристаллических веществах. Видимо, перестройки кристаллической структуры разных веществ подобны и, как и плавление, зависят от интенсивности атомарных квантовых эффектов.

Предельным случаем самых слабых обычных взаимодействий и самых интенсивных квантовых эффектов при кристаллизации является гелий. При нормальном давлении 1 атм слабые межатомные связи вообще не способны упорядочить или кристаллизовать жидкий гелий-1. Кристаллизация наступает лишь в том случае, если упорядочению атомов «помогает» внешнее давление выше 25 атм.

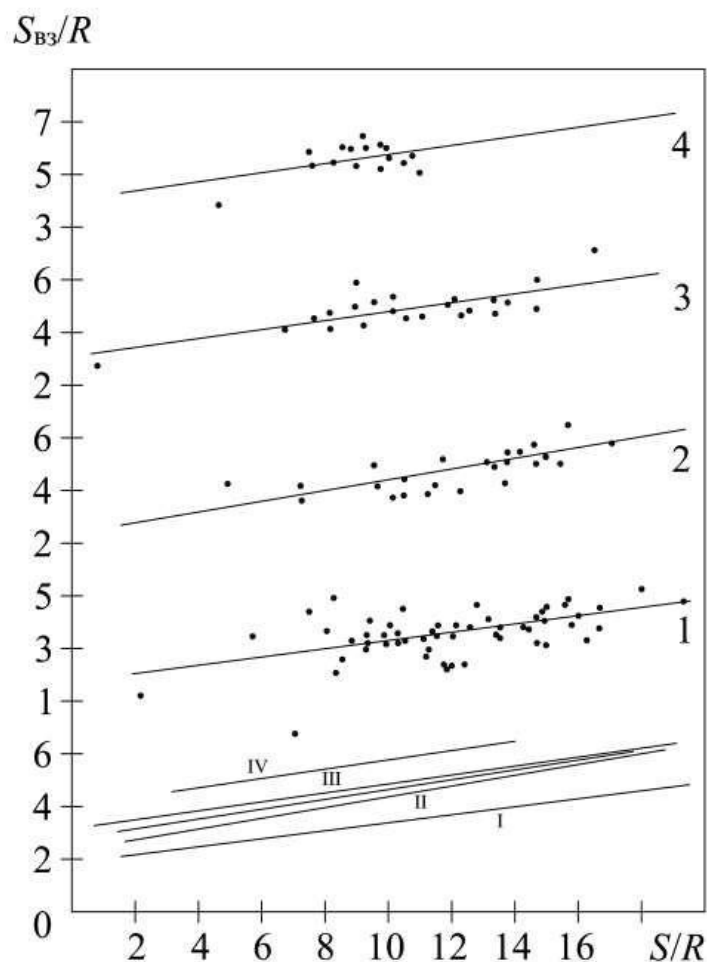


Рис. 6.2. Корреляция плотности упаковки и степени квантовости в форме $S_{вз}-S$ для температур плавления ОЦК, ГЦК и ГПУ-элементов (прямые 1, 2, 3). 4 — та же корреляция для полиморфного превращения ОЦК — ГПУ. Вещества с большими значениями квантового параметра (с меньшей S) плавятся при меньшей плотности упаковки атомов (меньшей $S_{вз}$)

Приведенная энергия связи ($U_{вз}/RT_{пл}$) = 5 здесь самая низкая, а обратная величина, приведенная температура плавления — самая высокая, ($RT_{пл}/U_{вз}$) = 0,2, в 5–10 раз больше, чем у элементов с большим атомным весом (см. табл. 6.1).

При такой кристаллизации преимущественно за счет квантовых эффектов, получается самое малое изменение энтропии ($\Delta S_{пл} = 0,133 R$, тогда как обычно $\Delta S_{пл} \sim R$). Такая предельная кристаллизация при очень слабых обычных взаимодействиях примечательна еще тем, что образующийся «кристаллический» гелий имеет очень малую прочность σ , подобную прочности слабого студня, и его поверхность легко взбалтывается от качаний прибора. При увеличении давления примерно до 200 атм и температуры кристаллизации до 4К величина $\Delta S_{пл}$ увеличивается до 0,2R. Видимо, при дальнейшем росте температуры и давления параметры плавления $\Delta S_{пл}$, $\Delta V_{пл}$, σ , приближаются к значениям, обычным для кристаллических веществ, табл 1.1. При высоком давлении 1 3950 атм температура плавления гелия многократно повышается — до 77,3 К. Последнее значение соответствует уже средним участкам корреляций рис. 6.2.

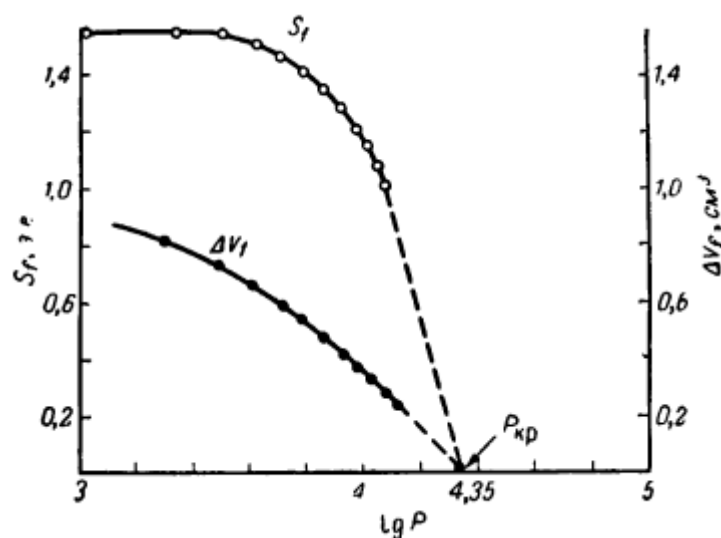


Рис. 6.3. Проверка возможности критического плавления в случае калия [54]. Изменение энтропии и объема при плавлении стремится к нулю

В противоположном пределе очень высоких давлений, рис. 6.3 упорядочивающее действие обычных взаимодействий велико, и кристаллизация идет при незначительной интенсивности квантовых эффектов, т.е. при высокой приведенной температуре. Часто предполагают, что в этой области наступает «критическое плавление».

Достигается «критическая точка плавления», выше которой плавление становится переходом 2-го рода, как кипение выше своей критической точки. Было выполнено много попыток на опыте осуществить такое критическое плавление [54].

Так, в случае калия было показано, что изменение энтропии ΔS и объема ΔV при плавлении убывают с ростом давления, рис. 6.3, и экстраполяция этих зависимостей позволяет заключить, что при давлении порядка 25 000 атм величины ΔS , ΔV плавления придут в нуль. Для четыреххлористого углерода CCl_4 такая экстраполяция также дает критическое плавление примерно при тех же давлениях [54]. Плавление будет идти без скачка свойств.

Температура плавления калия под действием достигнутого давления около 10^4 атм повышается от 63 до $250^\circ C$.

К сожалению, нам не известны данные по механическим свойствам такого кристаллического вещества, которое получается почти без участия атомарных квантовых эффектов, за счет одних лишь обычных взаимодействий. Компьютерные эксперименты показали, что без квантово-вымороженных атомов не получается твердое тело. Возможно, в обсуждаемом пределе критического плавления при кристаллизации в пределе получится вещество, подобное жидкому кристаллу, с упорядоченной структурой, но без механической прочности.

При переходе обычной жидкости в жидкий кристалл упорядочение также идет при высоких температурах и, следовательно, при малой «степени квантовости». Если молекулы по форме подобны длинным жестким палочкам, то упорядочение за счет обычных взаимодействий наступает легко, уже при высокой температуре. В компьютерной модели сжатие такой системы быстро заставит, очевидно, молекулы-палочки ориентироваться одинаково, параллельно друг другу. Такой переход обычной жидкости в жидкий кристалл идет при малых значениях ΔS , ΔV . По механическим свойствам, по величине вязкости, жидкий кристалл, подобен обычной жидкости. Возможно, обычная кристаллизация с образованием «нормальных» кристаллических веществ идет лишь на средних участках корреляции $S_{вз} - S$ рис. 6.2, когда значительны как квантовые эффекты, так и упорядочивающее действие обычных взаимодействий, и упорядочение-кристаллизация примерно в равной степени определяется как обычными связями, так и структурными взаимодействиями $F_{ст}$.

Температура плавления молекулярных веществ

У молекулярных веществ, как и у атомарных, температура плавления также коррелирует со «степенью квантовости» или с атомным весом. Жесткость внутримолекулярных структур повышена у веществ, составленных из легких элементов, качественно так же, как жесткость кристаллических структур повышена при малом атомном весе. Легкие элементы часто создают прочные, четко выделенные молекулы, в которых почти вся суммарная энергия связи (энергия атомизации) сосредотачивается на внутримолекулярных связях. На долю межмолекулярных связей у водорода приходится лишь 0,25 % общей энергии межатомного взаимодействия, а 99,75 % — на внутримолекулярную связь Н-Н. Поэтому температура плавления водорода составляет лишь 14 К, тогда как атомарные вещества примерно с такой же общей энергией связи (энергией атомизации) плавятся при температурах порядка 1 000 К. При переходе к более тяжелым элементам доля внутримолекулярного взаимодействия уменьшается, доля межмолекулярного взаимодействия растет, температура плавления повышается.

Обсуждаемые корреляции становятся более четкими, если выбирать вещества с одинаковой формулой молекул. Так, в случае двухатомных молекул Э_2 получается упомянутая выше четкая корреляция температуры плавления $T_{\text{пл}}$ с атомным весом A :

Таблица 6.2

Зависимость температуры плавления от атомного веса для кристаллов из двухатомных молекул Э_2

Элемент	H_2	D_2	T_2	N_2	O_2	F_2	P_2	S_2	Br_2	J_2
A	1	2	3	14	16	19	31	32	80	160
$T_{\text{пл}}$	14	19	21	63	55	53	317	392	266	387
$(RT_{\text{пл}}/U_{\text{вз}}) \cdot 10^3$	0,5	0,6	0,8	1,5	1,8	2,0	8,5	15	20	29

Общая энергия межатомного взаимодействия $U_{\text{вз}}$ (или энергия атомизации $\Delta H_{\text{ат}}$) в этих веществах примерно одинакова, но температуры плавления различаются в 28 раз ($392 / 14 = 28$). Изотопы водорода имеют одинаковые электронные оболочки и одинаковые химические взаимодействия, однако водород плавится при 14 К, дейтерий при 19 К, а тритий — при 21 К. Кристаллический иод является уже атомарным веществом, в нем незаметны группировки J_2 , все связи равноцен-

ны. Поэтому температура плавления иода сравнительно высокая — 387 К, в 28 раз выше, чем у водорода, несмотря на то, что общая энергия межатомного взаимодействия у твердого иода (108 кДж) примерно вдвое меньше, чем у водорода (206 кДж). При этом приведенная температура плавления ($RT_{\text{пл}}/U_{\text{вз}}$) дает более правильную корреляцию с атомным весом.

Обычно считается, что у таких веществ, как вода и углеводороды, величина квантовых эффектов незначительна около температуры плавления. Однако, например, у льда в точке плавления его теплоёмкость (в среднем на грамм-атом) составляет лишь половину классического значения $3R$, и лишь половину теплоёмкости воды. Большая часть степеней свободы атомов «выморожены». Соответствующий такой теплоёмкости льда ($3R/2$) параметр $(hv/kT)_{\text{ср}} \approx 3$ значителен и, соответственно, приведённая температура плавления льда (а также CH_4 , NH_3 и др.) заметно повышена (0,054; 0,085; 0,062 вместо 0,02 в модели, см. табл. 6. 1).

Для соединений типа CH_4 температуры плавления $T_{\text{пл}}$ также почти монотонно растут с увеличением атомного веса: у CH_4 $T_{\text{пл}} = 90$ К, у SiH_4 — 88 К, у GeH_4 — 107 К, у SnH_4 — 127 К, у PbH_4 — 127 К. Если CF_4 плавится при 90 К, то CCl_4 — при 250 К, CBr_4 — при 363 К. Если CO_2 плавится при 217 К, то его химический аналог SiO_2 является уже не молекулярным, но атомарным веществом с высокой температурой плавления около 2 000 К.

Лишь легкие (то есть «более квантовые») вещества создают также жесткие внутримолекулярные структуры, четко обособленные молекулы и образуют легкокипящие жидкости. Химия межмолекулярных реакций сосредоточена на легких элементах Периодической системы. Тяжелые атомы не дают обособленных жестких молекул и межмолекулярных реакций. Если средний атомный вес велик, то не получаются кристаллы с низкой температурой плавления, например, как у воды или углеводородов, и не получается жидкостей с низкой температурой кипения. Низкие температуры плавления и кипения свидетельствуют об обособленных жестких молекулах с малой энергией связи между молекулами; основная часть общей энергии связи, или энергии атомизации приходится на внутримолекулярные связи (у водорода — 99,75 %).

Таким образом, интенсивность атомарных квантовых эффектов (в простейшем случае средняя величина атомного веса $A_{\text{ср}}$) сильно влияет на параметры плавления как атомарных, так и молекулярных веществ.

Степень молекулярности, ее зависимость от интенсивности квантовых эффектов

Химия межмолекулярных реакций сосредоточена на 10–20 легких элементах Периодической системы. У тяжелых элементов нет межмолекулярных реакций, там одна физика.

Из дискуссии

Обычно различают лишь чисто атомарные и чисто молекулярные жидкости, не рассматривая промежуточные формы. Нет количественной характеристики «степени молекулярности» жидкости. Количественной характеристикой степени молекулярности жидкости может служить величина $\beta = U_e/U_i$, которая показывает, во сколько раз энергия взаимодействия атомов внутри молекул U_e (или внутри комплексов, группировок) больше их энергии межмолекулярного взаимодействия U_i . У молекулярных жидкостей внутримолекулярные связи намного прочнее межмолекулярных, величина $\beta = U_e/U_i$ велика.

Согласно традиционным представлениям, связи атомов внутри молекул обычно ковалентные, направленные, «насыщаемые», они полностью замыкаются на соседние атомы, и соотношение энергии внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий практически постоянно. Степень молекулярности $\beta = U_e/U_i$ почти не изменяется, как и энергия активации E . Те эффекты, которые традиционно объясняются ковалентными направленными связями, в предлагаемой модели вещества считаются следствием повышенной степени квантовости атомарной системы¹⁷. Они объясняются, большой доли вымороженных атомов α , малым атомным весом A . Доля α быстро изменяется с температурой, поэтому степень молекулярности $\beta = U_e/U_i$, также может сильно измениться, как и энергии активации E .

Таким образом, по традиционным представлениям степень молекулярности и E практически постоянны, в предлагаемой модели эти величины могут сильно изменяться. Опыт показывает, что, варьируя температуру и концентрации, нередко можно непрерывно перейти от «чисто атомарной» жидкости к «чисто молекулярной» через все промежуточные состояния. В простой атомарной жидкости,

¹⁷ Насыщаемость связей подчеркивается тем, что в структурных формулах молекул они изображаются черточками, которые соединяют лишь два соседних атома и как бы не влияют на взаимодействия других атомов. В прошлом связи часто изображали как зацепление крючочков и петелек. Предполагали, что некоторые атомы (по современной терминологии — более электроотрицательные) имеют крючочки, которые могут зацепляться за петельки менее электроотрицательных атомов.

например, в перегретом жидком металле, все связи равноценны, $\beta = 1$. Противоположным предельным случаем («самой молекулярной жидкостью») можно считать вещества, подобные жидкому или твердому водороду, у которого теплота атомизации $\Delta H_{ат}$ в 400 раз больше теплоты испарения $\Delta H_{исп}$:

$$\beta = U_e/U_i = \Delta H_{ат}/\Delta H_{исп} = 400.$$

Разрыв внутримолекулярной связи Н-Н при атомизации требует в 400 раз большей энергии, чем разрыв всех межмолекулярных связей при испарении. Если атом Н взаимодействует с 6 атомами соседних молекул, то в среднем его связь со своим партнером в молекуле в 2 400 раз прочнее связей с каждым из 6 соседних «чужих» атомов, принадлежащих другим молекулам.

Если для водорода получается $\beta = 400$, то для CH_4 — 100, для Cl_2 и S_2 — 50, для J_2 $\beta = 20$ и т.д. В силикатных и боратных расплавах, образующих основу стёкол и шлаков, встречаются значения β от 1 до 2, или несколько более. Энергия связи внутри комплексов SiO_4 , BO_3 , может, например, вдвое превышать энергию внешних взаимодействий. Если величина β не превышает нескольких единиц, то обычно говорят об образовании не молекул, а комплексов в жидкости.

Наиболее стабильны резко обособленные молекулы, при больших значениях β . В простой атомарной жидкости, при $\beta = 1$, когда все связи равноценны, то безактивационно, при $E = 0$, идут все перегруппировки атомов, как те, которые соответствуют процессам переноса, так и те, которые соответствуют реакциям.

Молекулообразование или комплексообразование в жидкости можно выявить также по понижению её приведённых температур кипения и плавления, по уменьшению величин $RT_{кип}/\Delta H_{ат}$, $RT_{пл}/\Delta H_{ат}$. Так, резкое обособление молекул в жидком водороде (внутримолекулярная связь примерно в 2 400 раз прочнее внешних) проявляется в том, что его температуры плавления (14К) и кипения (20К) примерно в сто раз ниже, чем у атомарных веществ при той же энергии атомизации $\Delta H_{ат}$ или при той же общей энергии $U_{ат}$ межатомных взаимодействий, рис. 6.18.

Если стабильность внутримолекулярной структуры также определяется квантовыми эффектами, как и структура твердого тела, то должна существовать чёткая корреляция характеристик стабильности и обособленности молекул (β , $RT_{кип}/\Delta H_{ат}$, $RT_{пл}/\Delta H_{ат}$) с показателями меры квантовости системы ($h\nu/kT$, S , $A_{ср}$ ¹⁸).

¹⁸ Так как квантовые эффекты обратно пропорциональны массе частицы, то при вычислении среднего атомного веса следует суммировать обратные величины $1/A$. Присутствие всего одного атома водорода или углерода в молекуле обеспечивает уже достаточно малый средний атомный вес $1/A_{ср}$ и высокую «степень молекулярности» вещества. Так, четырехбромистый углерод CBr_4 имеет невысокую температуру плавления 90° , хотя атомный вес брома — 80.

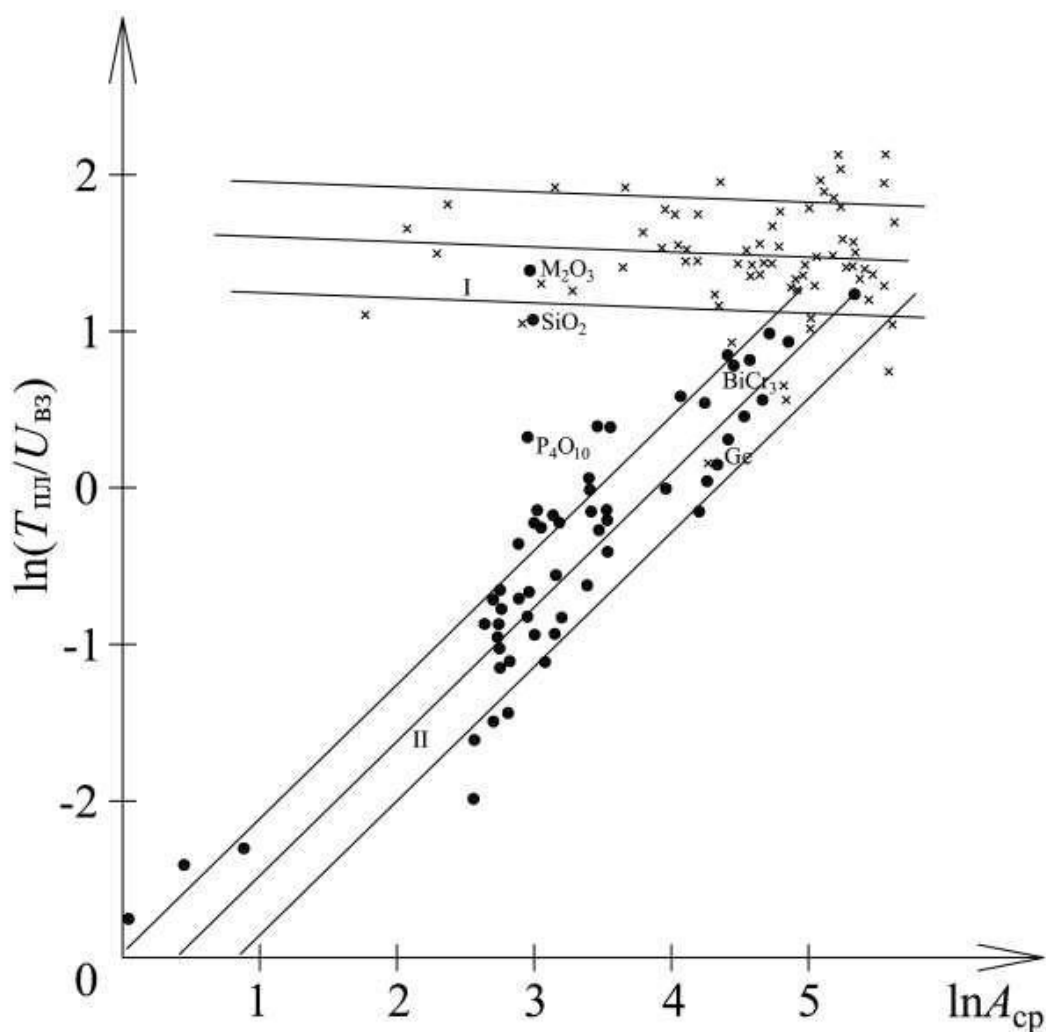


Рис. 6.5. Зависимость приведенной температуры плавления ($T_{\text{пл}}/U_{\text{в3}}$) от среднего атомного веса. Видны две полосы корреляций соответственно для атомарных и молекулярных веществ. Вещества с малым атомным весом образуют жесткие изолированные молекулы (точки) и дают низкую температуру плавления

Всего здесь представлено 260 неорганических веществ, данные по которым имеются в справочниках [9, 176]. Видно, что степень молекулярности β (отношение теплоты испарения к теплоте атомизации) у молекулярных веществ интенсивно зависит от квантового параметра $h\nu/kT$.

Получается чёткая корреляция $\ln(T_{\text{пл}}/H_{\text{ат}}) = 0,6\ln A + \text{const}$ с дисперсией (средней ошибкой) — 0,34. Вещества из тяжелых элементов с малой интенсивностью атомарных квантовых эффектов вообще не образуют четко выделенных жестких молекул. Легкие элементы образуют обособленные молекулы, у которых энергия внутримолекулярных связей намного больше, чем внешних связей (у водорода — в 2 400 раз).

Характер химической связи также существенно влияет на «степень молекулярности» жидкости, на стабильность её молекул и величины E_x . Так, вещества с металлической или с чисто ионной связью почти не образуют молекул. При ионизации атом-бозон превращается в атом-фермион, это вносит дополнительные сложности. На рис. 6.5 эти вещества образуют особую полосу атомарных веществ (крестики), в которой показатель $T_{пл}/N_{ат}$ значительно слабее зависит от $h\nu/kT$ или S , $A_{ср}$.

Большая величина атомарных квантовых эффектов является, следовательно, необходимым, хотя и недостаточным условием высокой степени молекулярности, резкого обособления молекул. В частности, при металлической или ионной связи молекулообразования нет. Однако при малых значениях квантового параметра, у тяжелых элементов, молекулы не образуются ни в одном случае.

Естественно, наиболее сильным молекулообразователем является самый лёгкий элемент — водород; в жидком и твердом водороде молекулы наиболее обособленны, степень молекулярности — 400. При вычислении среднего атомного веса $A_{ср}$ правильнее суммировать обратные значения $1/A$ атомов, поэтому включение в молекулу даже одного атома водорода сильно снижает $A_{ср}$. Если исключить все соединения водорода, то совокупность молекулярных веществ сразу резко, многократно обедняется. Только соединения водорода с углеродом и их производные образуют целую органическую природу. В этом плане отличие органических веществ от неорганических состоит в малой величине среднего атомного веса, большой интенсивности атомарных квантовых эффектов, относительно большой величине структурных взаимодействий по сравнению с обычными. Видимо, с этим связано огромное разнообразие структур и реакций, в которых молекулы органических веществ обмениваются радикалами, элементами структуры, группами атомов¹⁹.

Тяжелые элементы практически не образуют молекулярных соединений, обособленных молекул, и, соответственно, не дают легко кипящих и легко плавящихся жидкостей с низкими температурами плавления и кипения; они дают лишь атомарные, но не молекулярные кристаллы. Правда, они образуют соединения типа интерметаллидов, (например, FeSi), но такое соединение представляет собой скорее тип решетки, или мотив атомарной структуры в кристалле.

¹⁹ Так как структурные эффекты дальнедействующие, то можно ожидать усреднения «степени молекулярности» компонентов раствора. Тогда добавка тяжелых элементов в раствор повысит средний атомный вес, понизит степень молекулярности, жесткость молекул, энергии активации E и приведет к ускорению всех реакций в растворе, а добавка легких элементов затормозит эти реакции. Действительно, хорошими катализаторами, ускорителями реакций являются тяжелые металлы, реакции ускоряются на их поверхности. Присутствие ионов тяжелых металлов в питьевой воде делает ее опасной для здоровья. Наоборот, легкий водород в ряде случаев действует как «каталитический яд»; адсорбция водорода «отравляет» катализатор, уменьшает скорость реакций на его поверхности. Можно пытаться описать эти влияния с помощью корреляций типа рис. 6.18, 6.19 (подробнее см. [8]).

Так, при спекании кусков железа и кремния между ними растет прослойка соединения FeSi. Образование таких соединений представляет собою скорее физический, а не химический процесс, и обычно определяется диффузией компонентов в решетке. Кинетика спекания железа с кремнием практически такая же, как и при чисто физическом процессе спекания двух кусков железа. Чаще всего такие соединения-решетки образуются в физических процессах распада растворов (твердых или жидких) на две кристаллические фазы. В этом плане образование соединений-решеток, интерметаллидов, можно не считать химическими реакциями. Химическими можно считать лишь реакции с образование новых молекулярных соединений. При таком подходе получается, что химические реакции не бывают без участия легких элементов. В этом смысле иногда говорят, что почти вся химия сосредоточена на первых 10 легких элементах Периодической системы; в нижней части системы — одна физика.

Вполне очевиден тот факт, что жесткие обособленные молекулы и легкокипящие жидкости образуются лишь легкими элементами. Лишь у легких веществ развиваются межмолекулярные реакции. Тем не менее, этот факт обычно остается незамеченным или не осознанным, так как он противоречит господствующей идеологии, согласно которой эти свойства определяются характером обычных связей, и нет каких-то специфических структурных взаимодействий $F_{ст}$, коррелирующих с атомным весом. Хотя еще Д.И. Менделеев отмечал, что у легких веществ химические свойства более явно выражены [172], эти факты и сейчас обычно остаются незамеченными.

При увеличении среднего атомного веса среды степень молекулярности понижается, и в пределе получается атомарный раствор, в котором все перегруппировки атомов идут беспрепятственно, $E \sim 0$, и очень быстро. Увеличение среднего атомного веса приводит к ускорению реакций. Тяжелые металлы являются хорошими катализаторами, на их поверхности ускоряются многие межмолекулярные реакции.

6.2. Основная закономерность интервала затвердевания $E = E_0 T^{-n}$

Определение показателя «n» зависимости $E = E_0 T^{-n}$ по графику в дифференциальных координатах

При анализе процессов в рамках традиционной модели обычно энергии активации E получаются практически постоянными, не зависящими от температуры. В предлагаемой модели жесткость структуры нарастает при охлаждении, в ряде случаев примерно пропорционально доле α квантово-вымороженных атомов, поэтому $E \sim T^{-n}$, часто $E \sim T^{-2}$. В этом разделе обсуждаются следствия из этих двух противоположных выводов традиционной и предлагаемой модели, их соответствие опытным данным.

Так, при диффузионном скачке рис. 2.6 атом А совершает переход из своего узла решетки В в соседнюю вакансию С. При этом в схеме рис. 2.6 разрываются связи прыгающего атома А с тремя прежними соседями из шести, а после прыжка устанавливаются три новых связи с новыми соседями. Если энергия решетки U , то разрыв трех связей даст вклад в энергию активации E величиной $(3/6)U$ или половину энергии решетки. Для нашей темы важно то, что энергия активации получается пропорциональной энергии связи, энергии решетки. Известен ряд эмпирических правил, согласно которым различные энергии активации составляют определенную долю β от теплоты испарения или от энергии решетки. В рассмотренном примере рис $\beta = 0,5$.

Энергия решетки твердого тела обычно слабо зависит от температуры, почти постоянна, поэтому при традиционном подходе почти постоянна и E , температурный коэффициент $dE / E \cdot dT$ мал:

$$dE / E \cdot dT = dU / U \cdot dT = (C - C_{ид}) / U \sim -10^{-5} \text{ K}^{-1}.$$

Здесь C , $C_{ид}$ — теплоемкость реальная и идеального газа данных частиц. Температурный коэффициент энергии связи и, соответственно, энергии активации E получается малым, например, 10^{-5} . При традиционном подходе энергия активации почти не зависит от температуры, и обычно эта зависимость не учитывается.

В предлагаемой модели жесткость структуры и реальные энергии активации E определяются долей вымороженных атомов α , которая быстро нарастает при охлаждении; в ряде случаев E пропорциональна α . Как доля вымороженных атомов α , так и жесткость структуры, энергии E часто изменяются с температурой

пропорционально T^{-2} , и, например, в 100 раз быстрее, чем по формуле, которая следует из традиционных представлений:

$$dE / E \cdot dT = d\alpha / \alpha \cdot dT \sim -10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Таким образом, в предлагаемой модели E быстро нарастает при охлаждении, по традиционным представлениям E почти постоянна.

Постоянство E означает, что, например, температурная зависимость вязкости в полулогарифмических координатах $\ln \eta - (1 / T)$ изобразится прямой линией, у которой постоянный угловой коэффициент равен (E / R) . Практически энергии активации E обычно и определяют на опыте по угловому коэффициенту таких прямых. Для этого опытные точки наносят на график в полулогарифмических координатах $\ln \eta - (1 / T)$.

Между тем практически на всех достаточно длинных экспериментальных политемах вязкости, диффузии и других кинетических коэффициентов наблюдается искривление графика в этих координатах: угловой коэффициент и E растут при охлаждении.

Динамику затвердевания, то есть нарастания жесткости структуры и выражающих её энергий активации, удобно начать анализировать по опытным данным для вязкости. Во-первых, они более показательны, потому что вязкость изменяется при затвердевании более интенсивно по сравнению с другими кинетическими коэффициентами; во-вторых, данные по вязкости весьма многочисленны.

Первые данные об интенсивном изменении энергий активации с температурой были получены давно [81, 30], когда вязкость стёкол и аналогичных низкотемпературных стеклюющихся жидкостей была изучена в широком интервале в несколько порядков величины. Выяснилось, что зависимость $\ln \eta - 1/T$ не остаётся линейной, но закономерно искривляется. Эту зависимость считали линейной, а её угловой коэффициент и энергию активации E считали постоянными лишь потому, что искривление незаметно в узких интервалах, изученных ранее.

В прошлом обычно вызывало удивление каждое такое искривление политемпы, полученной по опытным данным. Такие кривые авторы заменяли ломаными, в которых каждый участок оставался почти прямолинейным и, следовательно, соответствовал традиционным представлениям. Часто стремились дать какую-то теорию для каждого участка этой ломаной, а в точках излома предполагали смену механизма кинетического процесса. Теперь для многих исследователей вязких жидкостей и стекол уже ясно, что такое искривление политемпы, нарастание

энергий E при охлаждении — явление общее, присущее всем вязким жидкостям и всем кинетическим коэффициентам.

Для температурной зависимости E в изученных стеклующихся жидкостях был предложен ряд уравнений [81, 30]. Мы описываем эту зависимость формулой:

$$E \sim T^{-n}, \text{ или } E \sim T^{-2} \text{ [7]}, \quad (6.1)$$

причем у силикатов показатель n часто близок к двум, $n \sim 2$. Последующий анализ опытных данных привел к выводу, что подобное искривление политерм, нарастание энергий активации и жесткости структуры при охлаждении — общая закономерность, характерная не только для некоторых стеклующихся вязких жидкостей, но практически для всех веществ [7]. Выяснилось, что приблизительно так же нарастает энергия активации вязкости при охлаждении у всех жидкостей, в том числе и у жидкостей с малой вязкостью, например, у воды выше точки плавления или у жидких металлов. Аналогично нарастает E при охлаждении даже и у кристаллических веществ несколько ниже температуры плавления.

Покажем, что если $E = E_0 T^{-n}$, то в дифференциальных координатах

$$d \ln \eta / d \ln T - \ln \eta \quad (6.2)$$

получается прямая с угловым коэффициентом, равным $n+1$.

Действительно, из $E = E_0 T^{-n}$, следует $\eta = \eta_0 \exp(E_0 T^{-n}/RT)$ и

$$\ln(\eta / \eta_0) = (E_0 / R) \cdot T^{-(n+1)}. \quad (6.3)$$

Далее, $(d \ln \eta / d \ln T) = (E_0/R) \cdot T^{-(n+1)} \cdot (n+1)$. Заменяя здесь величину $(E_0/R) \cdot T^{-(n+1)}$ на $\ln(\eta / \eta_0)$ по формуле (6.3), получаем:

$$(d \ln \eta / d \ln T) = \ln(\eta / \eta_0) \cdot (n+1). \quad (6.4)$$

Следовательно, в *дифференциальных координатах*, рис 6.4:

$$m = d \ln \eta / d \ln T - \ln \eta$$

или

$$(\ln (\eta_1/\eta_2) / \ln (T_1 / T_2)) - \ln \eta \quad (6.5)$$

точки экспериментальных данных должны лечь на прямую с угловым коэффициентом, равным $(n+1)$ (подробнее см [7]). Поэтому по такому графику сразу определяется показатель n основной зависимости $E \sim T^{-n}$.

Мы [7] представили в таких дифференциальных координатах данные для несколько сотен веществ различной природы с длинными политермами вязкости и других кинетических коэффициентов. Практически был обработан весь такой общедоступный справочный материал. Этой работе посвящена большая часть монографии [7].

Здесь в качестве примера приведены политермы вязкости углеводородов, полимеров, (рис. 6.6), а также солей, оксидов и жидких металлов рис. 6.7.

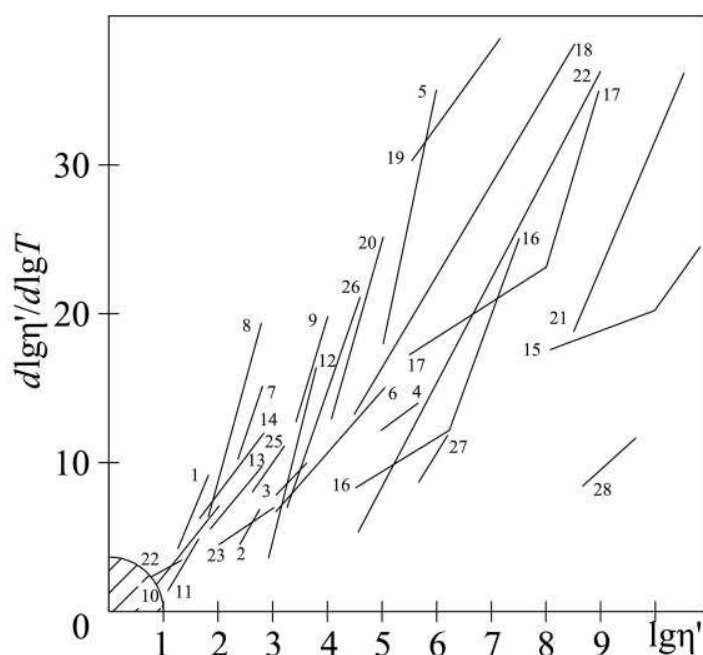


Рис. 6.6. Политермы вязкости жидкостей различной природы в дифференциальных координатах:

1, 2, 3, 4, 5, 6–16 непредельные углеводороды,
17–24 полимеры и их растворы

Общий вывод состоит в том, что политермы вязкости различных веществ в дифференциальных координатах дают близкие прямые, поэтому рост энергий активации E при охлаждении для всех веществ действительно можно описать уравнением $E \sim T^{-n}$.

Это — основная зависимость интервала затвердевания, причем показатель n данной зависимости часто близок к 2, но для некоторых веществ различной природы может оказаться от 1 до 6.

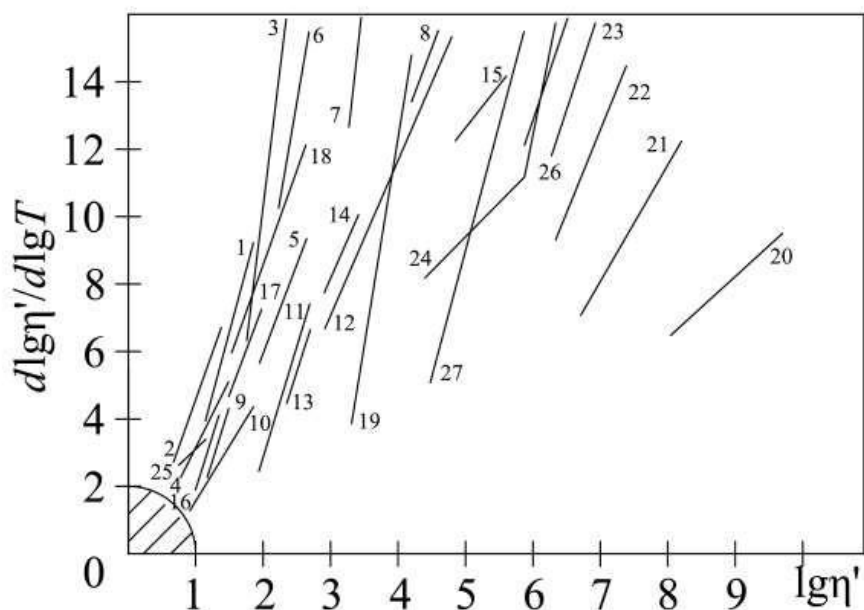


Рис. 6.7. Политермы оксидов, солей и жидких металлов, стеклообразующих окислов. В этих координатах политермы высоко- и низкотемпературных жидкостей укладываются на одну прямую

Интервал T_1-T_2 в формуле (6.4) — это шаг дифференцирования, интервал, на котором вычисляются значения производной (6.4). Если выбрать этот интервал слишком большим, то особенности на политерме (6.5) сглаживаются. При слишком малом шаге получается чрезмерно большой разброс точек. Для силикатных расплавов оптимальным обычно оказывался шаг или интервал дифференцирования 50 К или 20 К (подробнее см. [7]).

Таким образом, для анализа опытных данных с позиций предлагаемой модели удобно представить опытные точки в дифференциальных координатах (2.6). При этом температурный коэффициент вязкости m или производная $m = d \ln \eta / d \ln T$ равна показателю степени m в зависимости

$$\eta = \eta_0 \cdot T^{-m}.$$

Часто удобно наносить на график значения не абсолютной, но приведенной вязкости $\eta' = \eta / \eta_{пр}$, где $\eta_{пр}$ — вязкость в состоянии простой жидкости, при $E \sim 0$, около критической точки или несколько ниже $T_{кр}$, например, при $T = 0,8T_{кр}$. В этом случае прямые на рис. 6.4, 6.5. исходят практически из начала координат. Опытные данные достаточно точно укладываются на прямые. Если энергия активации зависит от температуры как $E \sim T^{-n}$, то угловой коэффициент прямой на графике получается равным $(n + 1)$. По графику сразу определяется показатель n основной зависимости $E \sim T^{-n}$.

**Экстраполяции по основной формуле $E = E_0 T^{-n}$.
Величина показателей «n» различных веществ**

Политермы простой жидкости (или данные компьютерной модели) в обсуждаемых дифференциальных координатах дали бы короткую горизонталь со значением температурного коэффициента m около 1–2, а в случае коэффициентов диффузии в газах — 1,5, так как безразмерный температурный коэффициент диффузии равен $m = 1,5$.

Реальные жидкости показывают намного большее значение как самой вязкости, так и ее температурного коэффициента m , дают на графиках типа рис. 6.5 намного более длинные политермы по сравнению с традиционной теорией или с компьютерной моделью. Значения температурного коэффициента m получаются не 1–2, как у простой жидкости или в модели, а несколько десятков, а при больших значениях вязкости — и до 100. У реальных жидкостей вязкость нарастает при охлаждении намного более интенсивно уже при высоких температурах. Точки простых жидкостей и данные компьютерной модели ложатся в небольшую заштрихованную область около начала координат, рис. 6.6 и 6.7. Можно считать эту область зоной предэкспонентных множителей η_0 для формул вида $\eta = \eta_0 \cdot \exp(E/RT)$. Из графиков видно, что основное изменение вязкости — следствие затвердевания, роста энергетических барьеров E и, соответственно, показателей m , безразмерных температурных коэффициентов вязкости, которые равны E/RT .

Данные близких веществ, у которых показатели n почти одинаковы, укладываются практически на одну прямую, исходящую из начала координат. Такую длинную прямую, общую политерму вязкости длиной 20 порядков величины, в этих координатах можно составить из отрезков, принадлежащих разным жидкостям и твердым веществам.

На эту же прямую укладываются данные по вязкости кристаллических веществ около температуры плавления (подробнее см. [7, 8]). Так, аргон и железо — атомарные вещества со сферически-симметричными взаимодействиями атомов, поэтому в данных координатах их данные укладываются почти на одну прямую, хотя данные по аргону относятся к температурам около 80 К, а данные по железу — около 1900 К, а данные по «металлическому стеклу» железа относятся к температурам порядка 600 °С.

Данные жидкости и кристаллического вещества образуют здесь два участка одной прямой с большим промежутком между ними, который соответствует неизученным промежуточным термодинамически неустойчивым состоя-

ниям. Так, для расплавов на основе железа политерма вязкости обычно известна лишь на интервале в несколько десятков процентов: однако в настоящее время известны точки стеклования многих таких сплавов. При этом низкотемпературная ветвь политермы жидкого металла (ниже $T_{пр}$) «направляется» в точку стеклования около $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, её экстраполяцией можно оценить $T_{ст}$. Хотя известны лишь «концы» политермы $\eta - T$ в интервале затвердевания, нет оснований полагать, что в неизученных средних участках эта политерма пойдёт как-то иначе, чем около прямой $d\ln\eta/d\ln T = (n + 1) \cdot \ln\eta$ соединяющей эти известные «концы». Экстраполяция по такой прямой позволила достаточно точно определить точку стеклования ряда жидкостей [7].

Если рассматривать вещества различной природы, то в дифференциальных координатах получается уже не одна прямая, но веер прямых, исходящих из начала координат. Практически все найденные данные для различных веществ образовали в этих координатах не очень широкий веер прямых с угловыми коэффициентами $(n + 1)$ от 2 до 7, часто около 3, рис. 6.8.

Встречаются местные отклонения от данной закономерности. По ряду признаков такие аномалии можно истолковать как указание на размытые структурные перестройки или полиморфные превращения в жидкости. Так, в силикатных расплавах подобные аномалии наблюдаются около тех температур, где в кристаллическом кремнеземе происходят фазовые переходы. Хорошо выявляется такое превращение в расплавах около температуры превращения тридимита в кварц при $867\text{ }^{\circ}\text{C}$, [8].

Разные угловые коэффициенты политерм вязкости на рис. 6.4–6.6 свидетельствуют о том, что различным жидкостям присущ разный темп затвердевания, нарастания стабильности и жёсткости структуры при охлаждении. Доля квантовомороженных атомов нарастает при охлаждении с разной интенсивностью, в зависимости от того, сколько их уже накопилось, какова степень квантовости системы.

Самые крутые политермы ($\text{tg}\alpha \approx 6$) дают молекулярные жидкости с большими молекулами. Наличие жёсткой структуры внутри молекул способствует, видимо, быстрому нарастанию жёсткости и межмолекулярной структуры. Наименьший угловой коэффициент (2) имеют политермы вязкости стеклообразующих окислов (SiO_2 , B_2O_3 и др.), а также полимеров, рис. 6.8. Штриховой кривой на рис. 6.8. выделена область метастабильных состояний между жидкостью и кристаллом.

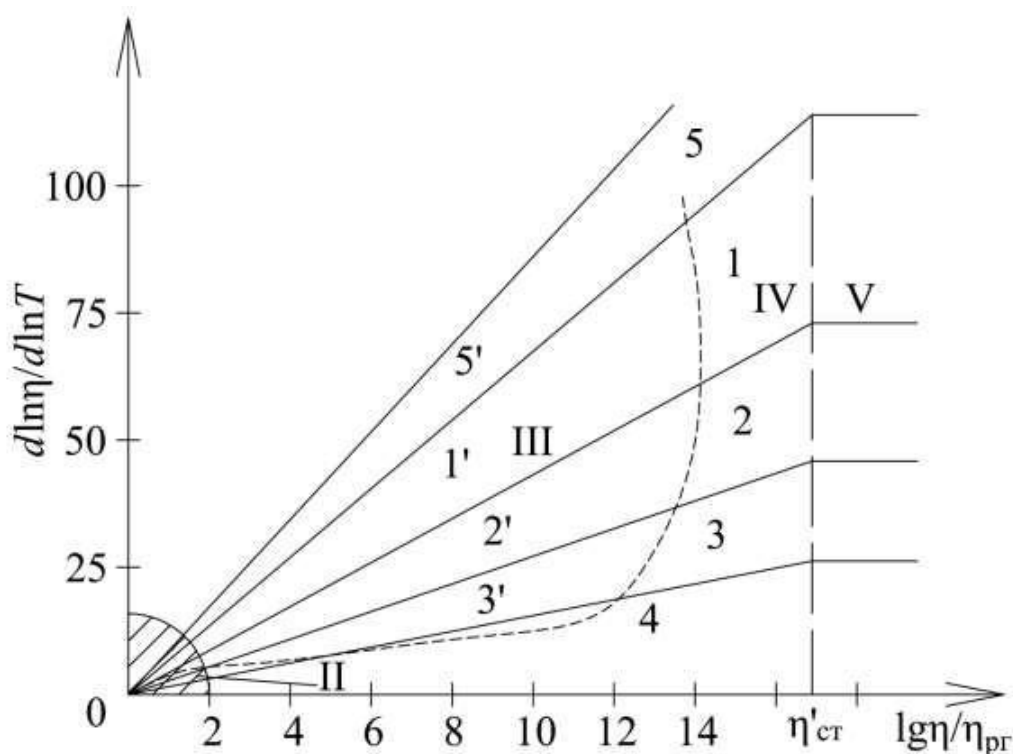


Рис. 6.8. Схема расположения политерм основных групп вещества в дифференциальных координатах. 1, 1' — молекулярные жидкости и кристаллы; 2, 2' — жидкие и твёрдые металлы; 3, 3' — оксидные расплавы; 4 — стеклообразующие окислы, полимеры; 5, 5' — быстро затвердевающие жидкости с крупными молекулами типа глюкозы

Так, для повышения вязкости B_2O_3 от 10^{-2} до 10^{+11} Па·с требуется понижение абсолютной температуры T в 5,3 раза, а для такого же повышения вязкости глюкозы достаточно понижения температуры T всего в 1,4 раза (от 140°C до 22°C). Стеклообразующий оксид B_2O_3 даёт весьма медленное затвердевание ($\text{tg}\alpha \approx 2$), а глюкоза, как молекулярная жидкость, быстрое ($\text{tg}\alpha \approx 5$). Говорят, что стекла дают длинные политермы вязкости, а молекулярные жидкости типа глюкозы — короткие.

Примерно такие же прямые дают в таких дифференциальных координатах не только коэффициенты вязкости, но и коэффициенты диффузии и ионной электропроводности. Энергии активации этих процессов меньше, чем у вязкости, но также увеличиваются при охлаждении пропорционально T^{-n} соответственно общему нарастанию жесткости структуры примерно пропорционально доле вымороженных атомов.

Область нарастания E по формуле (6.3) от критической температуры до температуры стеклования можно назвать температурным интервалом затвердевания, рис. 6.9.

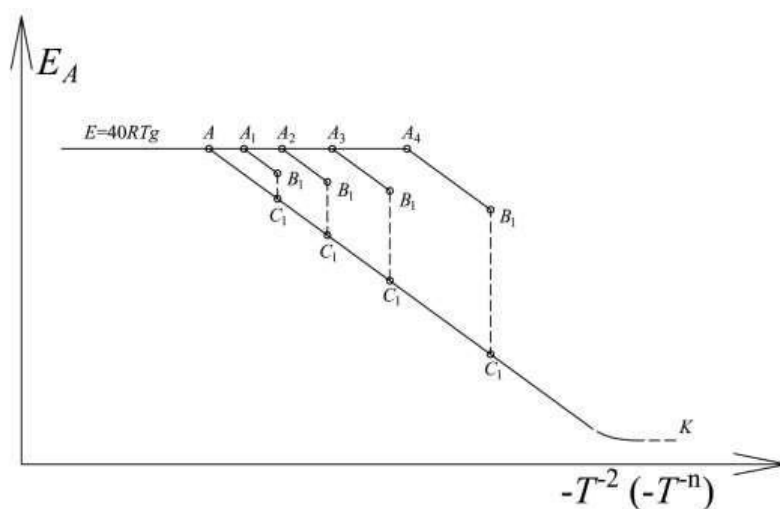


Рис. 6.9. Схема изменения энергии активации при затвердевании. $E \sim 0$ в критической точке K , нарастает при охлаждении и стекловании пропорционально T^{-n} или T^{-2} до точки стеклования A ($T_{ст}$), далее E остается постоянной. При кристаллизации часть нарастания E происходит скачком B_i-C_i

Ниже точки стеклования жесткость структуры и энергии активации уже не растут при охлаждении, остаются постоянными. Здесь измерения становятся более трудными, данных меньше.

При температуре T_0 , которая примерно соответствует половине температуры плавления, $T_0 \sim 0,5T_{пл}$, достигается состояние полного затвердевания, где атомарные процессы на 20 порядков медленнее, чем в критической точке, и где уже почти исчезают опытные данные.

Если жидкость кристаллизуется, то часть затвердевания и роста E проходит скачком B_iC_i , рис. 6.9 при температуре кристаллизации. Выше и ниже температуры плавления энергии активации E и жесткость структуры нарастают и у кристаллизующихся веществ по тому же уравнению $E = E_0T^{-n}$ или $E \sim T^{-n}$ рис. 6.9. В данных дифференциальных координатах опытные точки для стекла около температуры стеклования и для кристаллического вещества около температуры плавления обычно ложатся почти на одну прямую.

При охлаждении и, соответственно, при движении от критической точки K рис. 6.9 к точке стеклования A жидкость проходит отмеченные выше стадии повышения вязкости: от перегретой или простой жидкости ($E \sim 0$, $\eta \sim 10^{-4}$ Па·с)

к состоянию «как вода» (10^{-3} Па·с), затем «подсолнечное масло» (10^0 Па·с), «густой мед» (10^4) «мягкий асфальт» (10^7) и «точка стеклования» $T_{ст}$ или граница твердого состояния (10^{12} Па·с). В точке стеклования энергия активации вязкости E , определенная по абсолютной величине вязкости, составляет примерно $T = 35RT$. «Кажущаяся» величина E , определенная по температурному коэффициенту вязкости, достигает $(50-100) \cdot RT$. При понижении температуры от точки стеклования $T_{ст}$ еще примерно на 15 % достигается температура T_0 «полного затвердевания», где атомарные процессы замедлены на 20 порядков величины по сравнению с околоскритической областью и где характерное время процессов превышает год, так что они становятся практически недоступными для измерений (подробнее см. выше, раздел 1.1).

6.3. Компенсационные эффекты в интервале затвердевания

Энергию активации E какого-либо процесса определяют на опыте двумя способами:

- 1) по абсолютной величине скорости процесса, по величине данного кинетического коэффициента;
- 2) по температурной зависимости скорости процесса, по угловому коэффициенту в полулогарифмических координатах, например, $\ln \eta - 1/T$.

Первую величину E , определенную по величине коэффициента, часто называют истинной и ее можно обозначить $E_{и}$. Вторую величину E , определяемую по температурной зависимости, можно назвать кажущейся энергией активации $E_{каж}$. Например, для вязкости η :

$$E_{и} = RT \ln (\eta / \eta_0); \quad (6.6)$$

$$E_{каж} = RT \cdot (d \ln \eta / d \ln T). \quad (6.7)$$

Здесь η_0 — предэкспонентный множитель, равный вязкости простой жидкости, у которой практически нет энергии активации. Величину η_0 можно определить по данным для состояния перегретой простой жидкости, определить в компьютерной модели при обычных взаимодействиях или рассчитать по формулам теории жестких сфер. Температурная зависимость вязкости передается экспонентой $\exp(E/RT)$, множитель η_0 можно считать практически постоянным.

Две величины энергии активации $E_{каж}$ и $E_{и}$, совпадают, если высота энергетического барьера E постоянна, если E не зависит от температуры. Если же E уменьшается при нагреве, например, $E = a - bT$, то получится:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp((a+bT) / RT) = (\eta_0 \cdot \exp(b / R)) \cdot \exp(-a / RT).$$

При обычном определении $E_{\text{каж}}$ по температурной зависимости вязкости переменная часть bT энергии активации $E = a - bT$ даст постоянный множитель $\exp(b / R)$ в итоговую величину вязкости. Слагаемое bT энергии активации «попадет» в предэкспоненциальный множитель. В результате получится измененный или кажущийся предэкспоненциальный множитель (η_0):

$$(\eta_0)' = \eta_0 \cdot \exp(b / R), \quad (6.8)$$

который будет завышен в $\exp(b / R)$ раз по сравнению со своей физической величиной η_0 . Экспоненциальный множитель будет во столько же раз занижен. Эти два изменения компенсируют друг друга, и конечное значение вязкости η останется тем же. Обычно $E_{\text{каж}}$ определяют по угловому коэффициенту графика в полупологарифмических координатах; такая величина $E_{\text{каж}}$ выражает лишь постоянную часть энергии активации и не содержит ее переменную часть $-bT$.

В предлагаемой модели жесткость структуры определяется долей вымороженных атомов α . Как доля α , так и энергия активации E быстро растут при охлаждении, так что $E \sim T^{-n}$, или $E = E_0 T^{-n}$. Подставляя эту зависимость в (6.6), получаем $\eta = \eta_0 \exp(-E_0 T^{-n}/RT)$, поэтому

$$E_{\text{каж}} = RT \cdot (d \ln \eta / d \ln T) = RT \cdot (d(E_0 T^{-n}/RT) / dT) = (n+1)E_0 \cdot T^{-n} = (n+1) \cdot E. \quad (6.9)$$

В этом случае кажущаяся величина $E_{\text{каж}}$, рассчитанная обычным способом по температурному коэффициенту вязкости, т.е. ($E_{\text{каж}} = RT \cdot d \ln \eta / d \ln T$), будет в $n + 1$ раз больше истинной энергии активации, $E_{\text{и}} = E_0 T^{-n}$:

$$E_{\text{каж}} = (n+1)E_{\text{и}}. \quad (6.10)$$

Кажущийся предэкспоненциальный множитель, определенный по температурной зависимости вязкости, также будет искажен соответственно искажению величины E , и будет завышен в $\exp(nE/RT)$ раз по сравнению с физической величиной η_0 .

В ряду подобных жидкостей или в ряду разных участков политермы одной жидкости изменяются величины $E_{\text{каж}}$ и кажущиеся предэкспоненциальные множи-

тели, причем первые изменения в значительной степени, на долю β компенсируются вторыми. Такая корреляция между кажущимся предэкспонентным множителем η_0 и энергией активации $E_{\text{каж}}$ называется компенсационным эффектом (КЭФ). Из формул (6.8, 6.9) видно, что в интервале затвердевания, где $E \sim T^n$, получится компенсационный эффект (КЭФ) с высокой степенью компенсации β :

$$\beta = d \ln \eta_0 / d(E/RT) = n/(n + 1). \quad (6.11)$$

На опыте часто получается высокая степень компенсации β , например, от 50 % до 90 %. Так как показатель n зависимости $E \sim T^n$ колеблется обычно в пределах от 1 до 6, то и расчет по формуле (10.6) дает для степени компенсации $\beta = n/n + 1$ значения от 1/2 до 6/7, т.е. от 50 до 85 %.

Наблюдаемая интенсивность компенсационных эффектов подтверждает нарастание жесткости структуры и энергетических барьеров E при охлаждении пропорционально T^n ($E \sim T^n$). В ряде случаев это соответствует росту E примерно пропорционально доле α вымороженных атомов. Поэтому компенсационные эффекты КЭФ важны для нашей темы.

Интенсивные компенсационные эффекты — признак интервала затвердевания (например, участка А-С₄ на рис. 6.7) где интенсивно нарастает жесткость структуры при охлаждении, растут энергии активации E , где искривляются полимеры кинетических коэффициентов в полулогарифмических координатах. Эти эффекты не наблюдаются при низких температурах, в полностью затвердевшем состоянии, где E больше не увеличиваются при охлаждении (слева от точки А на рис. 6.7). Такие эффекты незначительны и выше интервала затвердевания, в области перегретых простых жидкостей, плотных и разреженных газов. Степень компенсации α здесь может иметь, например, величину порядка одного процента [8]. Такие слабые КЭФ обычно и не обсуждаются, не рассматриваются.

Широко распространены интенсивные компенсационные эффекты со степенью компенсации $\beta = 50\%$ и более. Их многократно наблюдали и анализировали, применительно к коэффициентам вязкости, диффузии, ионной электропроводности, и др. [180, 181, 148]. Систематизация и обобщение данных по КЭФ для коэффициентов диффузии и вязкости в металлургических расплавах выполнены в обзоре [149]. Для нашей темы компенсационные эффекты важны, так как они однозначно указывают на размягчение структуры при нагревании соответственно основной формуле формуле (6.1) и дают независимый способ определения показателя n основной зависимости интервала затвердевания ($E \sim T^n$), т.е. позволяют определить темп, интенсивность размягчения структуры при нагреве.

Схему возникновения компенсационного эффекта можно проследить на рис. 6.10. Искривление политерм кинетического коэффициента приводит при охлаждении ко все более крутым касательным к ней, большим значениям углового коэффициента [170–181] и, соответственно к большим значениям $E = R \cdot \text{tg } \alpha$. Одновременно растут отрезки, отсекаемые касательной на оси ординат, которые выражают величину предэкспонентного множителя, в данном случае — χ_0 .

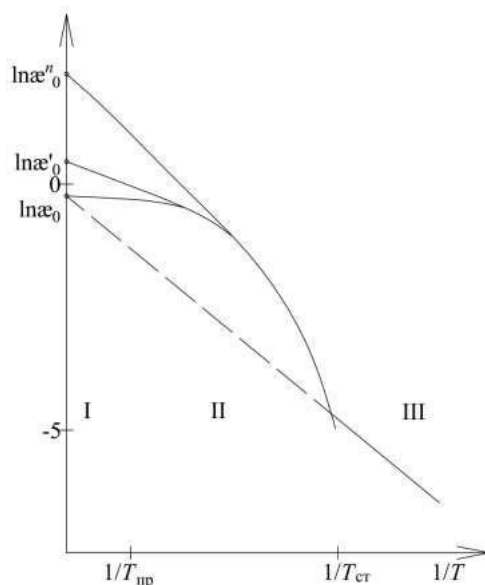


Рис. 6.10. S-образный вид политерм электропроводности в полулогарифмических координатах. При охлаждении возрастает наклон касательных, увеличиваются энергия активации и предэкспонентный множитель χ_0 — наблюдается компенсационный эффект. I — область простой жидкости, II — интервал затвердевания, III — стекло

Получается корреляция энергии активации и предэкспонентного множителя — КЭФ. Предэкспонентный множитель имеет неискаженное физическое значение свойства простой жидкости только вне интервала затвердевания — у самых высокотемпературных состояний и у самых низкотемпературных — в области полностью затвердевшего вещества.

Лишь высокотемпературная и низкотемпературная области политермы дают при экстраполяции правильное физическое значение предэкспоненты. В интервале затвердевания предэкспонентный множитель завышен, он «кажущийся».

Еще Я.И. Френкель обсуждал завышенные значения предэкспонентных множителей D_0 у коэффициентов диффузии твердых металлов. Он объяснил это понижением энергии активации при нагреве за счет теплового расширения решетки и облегчения диффузионных перескоков [5]. Такое завышение D_0 при по-

дробных вычислениях часто оказывается много меньше наблюдаемого на опыте. Более интенсивное и реальное завышение E и предэкспоненты получается в предлагаемой модели, так как здесь E интенсивно растёт при нагреве за счёт уменьшения доли «вымороженных» атомов.

Кажущиеся значения предэкспоненциальных множителей, определенные по температурной зависимости процессов, часто на несколько порядков величины отличаются от их физических значений [183–187]. Поэтому теория предэкспонентного множителя при традиционном анализе оказывается «самой сложной», непонятной частью [41] всей теории процессов переноса.

Отличие констант, обусловленных структурными взаимодействиями, от обычных констант

Можно выделить две группы процессов и, соответственно, два типа констант скорости и равновесия различных процессов:

а) **константы, связанные с обычными взаимодействиями**; их энергия активации E и теплота ΔH почти не зависят от температуры. У таких констант незначительны компенсационные эффекты КЭФ, т.е. изменения предэкспоненциального множителя слабо компенсируют изменения показателя экспоненты. Предэкспоненциальные множители не искажены, соответствуют их физическим значениям;

б) **«структурные» константы**, связанные со стабилизирующими структуру эффектами $F_{СТ}$, в нашей модели — с долей вымороженных атомов. У этих констант энергия активации E или теплота ΔH интенсивно зависят от температуры ($E \sim T^{-n}$), наблюдаются интенсивные компенсационные эффекты с высокой степенью компенсации β от 50 % до почти 100 %.

Примером констант, связанных со стабилизирующими структуру эффектами и с жёсткостью структуры, могут служить обсуждаемые коэффициенты вязкости, диффузии, ионной электропроводности в интервале затвердевания, а также рассмотренные ниже константы скорости реакций в растворах с интенсивными компенсационными эффектами. Видимо, к этой группе можно отнести и константы равновесия таких реакций, включая реакции диссоциации молекул на атомы в конденсированной фазе. Константы диссоциации в газе, или давление пара наоборот, будут, видимо, обычными константами группы а).

По виду графика политермы сразу определяется — связана ли данная константа (или данный процесс) с обычными взаимодействиями, или же со структурными силами $F_{СТ}$. В дифференциальных координатах ($d\ln k/d\ln T$) — $\ln k$ обычные

константы дают практически горизонталь, а вязкость и другие структурные константы — наклонную прямую с большим угловым коэффициентом 2–7, на единицу больше показателя n уравнения $E \sim T^{-n}$. Рост E , то есть жесткости структуры, при охлаждении отражает затвердевание, рис. 6.11.

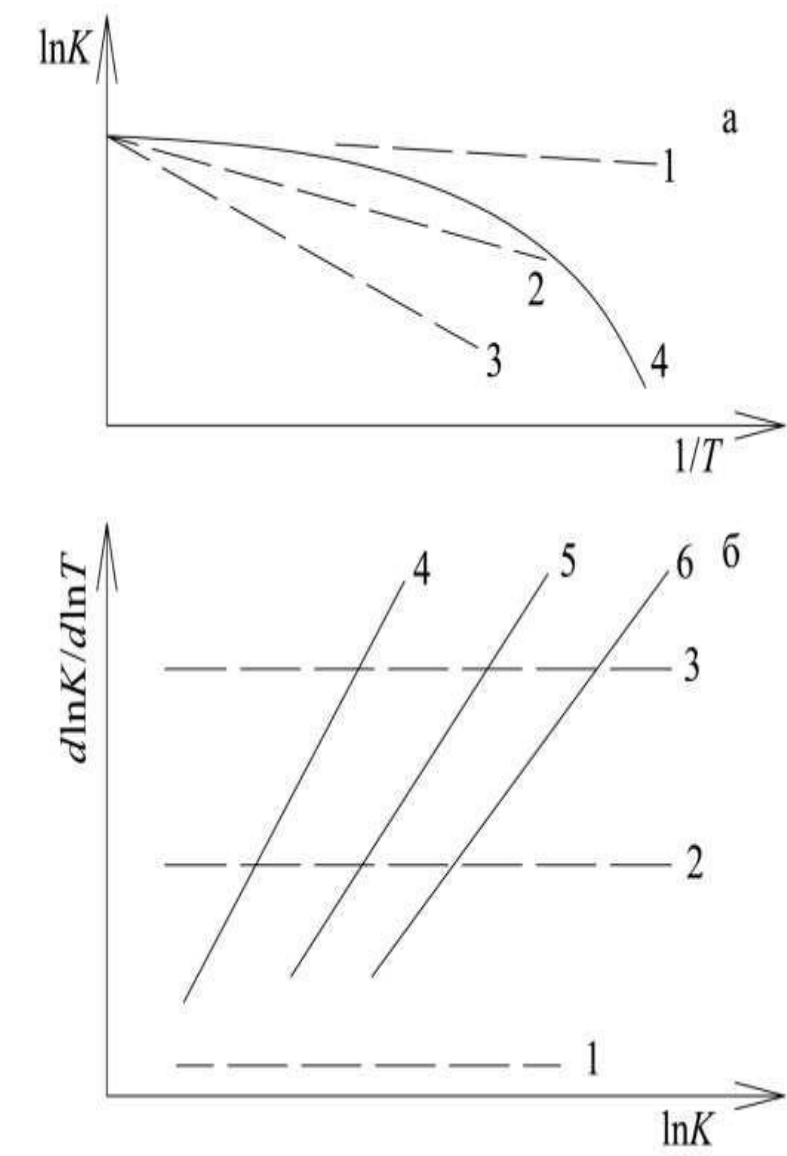


Рис. 6.11. Вид политейм в случае констант, связанных с обычными химическими взаимодействиями (1, 2, 3) и констант, обусловленных стабилизирующими структуру эффектами (4, 5, 6) в дифференциальных (а) и обычных полулогарифмических координатах (б)

В традиционных полулогарифмических координатах обычные константы группы а) дают практически линейные политейм, а «структурные» константы группы б) — искривленные, рис. 6.11, а). Так, константа диссоциации в газе дает линейную зависимость, а коэффициенты вязкости и диффузии в расплаве — искривлённую. Константа диссоциации в растворе в области интенсивных КЭФ

также может дать, очевидно, искривленную политерму, может оказаться структурной константой.

У обычных констант экстраполяция политермы к началу координат ($1/T = 0$) дает реальное физическое значение предэкспоненциального множителя, а у структурных констант — завышенное.

Вторая производная константы по температуре дает изменение теплоемкости ΔC в процессе:

$$d^2 \ln k / dT^2 = dE/dT = \Delta C = d/dT(RT \cdot (d \ln k / dT)).$$

По второй производной константы равновесия можно определить разность теплоемкостей ΔC исходных веществ и продуктов процесса, по второй производной константы скорости — разность теплоемкостей активированного и «нормального» состояний, т.е. изменение теплоемкости ΔC при активации. Обычные константы дают реальные значения теплоемкости порядка R , а «структурные» константы, например, коэффициенты вязкости, нередко дают аномально большие, нефизические значения ΔC порядка $30R$, что отражает неправильность их традиционного анализа. Такие аномалии использовались в спорах для теоретического «опровержения» получаемых на опыте необычных политерм (подробнее см. [8]).

6.4. Компенсационные эффекты химических реакций.

Размягчение внутримолекулярной структуры при нагреве.

О химической форме движения материи

Структуры стекла, вязкой жидкости, кристалла, внутренние структуры молекул — все атомарные структуры размягчают при нагреве по одной закономерности $E \sim T^{-n}$.

Из дискуссии

Выше (раздел 6.3) рассмотрены компенсационные эффекты КЭФ кинетических коэффициентов переноса — вязкости, диффузии и др. Предэкспонентные множители изменяются так, что в основном компенсируют изменения энергий активации. Интересно, что качественно такие же интенсивные компенсационные эффекты (КЭФ), как у вязкости, диффузии и др., наблюдаются также и в кинетике химических реакций, особенно ясно — у реакций в растворах. Элементарный акт реакции — это перегруппировка атомов реагирующих молекул при их контакте. Поэтому энергию активации химической реакции E_x определяет

жесткость внутренней структуры этих молекул так же, как энергия активации вязкости E определяет жесткость межмолекулярной структуры жидкости.

Компенсационные эффекты свидетельствуют о размягчении структуры при нагреве. Следовательно, внутренняя атомарная структура молекул «размягчает» при нагреве примерно так же, как структура стекла и вязкой жидкости.

При диффузии или вязком течении в молекулярном веществе происходят перегруппировки в межмолекулярной структуре, изменяются межмолекулярные взаимодействия. При химической реакции изменяются внутримолекулярные взаимодействия. Например, из двух молекул в результате перегруппировки атомов, их составляющих, получаются две новые молекулы, $AB + CD = AC + BD$. Разрываются некоторые старые связи внутри молекул и образуются новые. Если КЭФ процессов переноса свидетельствует о размягчении межмолекулярной структуры при нагреве, то КЭФ химических реакций указывает на размягчение внутримолекулярной структуры, снижение энергетических барьеров E_x , преодолеваемых в элементарном акте химической реакции.

Компенсационные эффекты (КЭФ) оказываются широко распространенным явлением в химической кинетике. Их наблюдали в таких процессах, как катализ, кинетика жидкофазных реакций, комплексообразование, ионный обмен, адсорбция, растворимость, и др. Имеется ряд обзоров по КЭФ реакций, (например, [148]).

Последовательный традиционный подход и для реакций ведет к заключению, что энергия активации реакции E_x пропорциональна энергии связи и почти постоянна, интенсивных КЭФ нет. Поэтому и в кинетике реакций, как и в кинетике процессов переноса, компенсационные эффекты воспринимают с определенным удивлением, как неожиданные, *несколько странные и интересные* явления.

Так, М.В. Волькенштейн в своей фундаментальной монографии [131] отмечает «весьма *интересную* экспериментальную закономерность... в самых разнообразных процессах предэкспоненциальный фактор k_0 меняется параллельно энергии активации E ». Для примера приводятся 9 реакций трансцисизомеризации, в которых $\ln k_0$ возрастает от 4,2 до 12,7, E — от 15,8 до 46 ккал/моль при температуре в среднем около 260 °С или 533 К.

В ряду этих 9 реакций предэкспонентный множитель k_0 возрастает на $12,7 - 4,2 = 8,5$ порядка величины, энергия активации увеличивается на $46 - 15,8 = 30,2$ ккал/моль, экспонента $\exp(-E/RT)$ убывает на $32\,000 / 1,98 \cdot 533 \cdot 2,3 = 13,2$, т.е. на 13,2 порядка величины. Это уменьшение экспоненты компенсируется возрастанием предэкспонентного множителя на 8,5 порядков, поэтому:

$$\beta = 8,5/13,2 = 0,66.$$

Рост энергий активации на 66 % компенсируется ростом предэкспоненты. Это соответствует уменьшению энергии активации E_x при нагреве пропорционально $E_x = E_0 T^{-n}$ при $n = 2$. Действительно, согласно формуле (6.11), если $n = 2$, то получается степень компенсации:

$$\beta = n / (n+1) = 2/3 = 0,66.$$

Следовательно, энергия активации E_x взятых реакций трансцисизомеризации убывает при нагреве соответственно зависимости $E_x = E_0 \cdot T^{-n}$ при $n = 2$. Размягчение внутренней структуры молекул при нагреве обратно пропорционально квадрату температуры, примерно так же, как у структуры многих силикатных стекол.

По данным [131] для другой серии реакций (денатурация протеинов) получается $\beta = 0,8$, что соответствует зависимости $E_x = E_0 \cdot T^{-n}$ при $n = 4$. ($\beta = n/(n + 1) = 4/5 = 0,8$). Примерно таким высоким темпом «размягчается» при нагреве структура таких густых молекулярных жидкостей, как глюкоза. Энергии активации реакций E_x убывают при нагреве качественно так же, как и E процессов переноса, и, очевидно, соответственно доле α квантово-вымороженных атомов в структуре реагирующих молекул, и часто пропорционально этой доле.

Если степень компенсации β в КЭФ составляет от 50 до 85 %, то это однозначно указывает на размягчение структуры соответственно зависимости $E = E_0 \cdot T^{-n}$ при значениях n от 1 до 6. Часто $\beta = 2/3$, следовательно $n = 2$, жесткость структуры и E убывают в химических реакциях по квадрату температуры, как в процессах вязкости или диффузии в стеклах. Внутримолекулярные атомарные структуры «размякают» при нагреве качественно так же, как межатомные или межмолекулярные структуры стекла или смолы, полимера, и др. Энергии активации реакций E_x , как и величины E процессов переноса, быстро убывает при нагреве, нередко примерно пропорционально доле α вымороженных атомов.

Выявляется и второй признак обсуждаемых КЭФ — завышенные значения предэкспонентного множителя. Для реакций второго порядка типа $A + B = AB$ физическое значение предэкспоненциального множителя — это полное число соударений молекул Z . Действительные значения k_0 , получаемые при обработке данных, намного превышают число столкновений [131]. Это аналогично тому факту, что кажущиеся предэкспоненциальные множители D_0 , k_0 , $1/\eta_0$ для процессов переноса намного превышают их физический предел — значения этих коэффициентов в состоянии простой жидкости, у которой практически нет энергий активации, $E \sim 0$.

Таким образом, внутримолекулярные структуры «твердеют» при охлаждении качественно так же, как и структура вязкой жидкости. Энергетические барьеры E в обоих случаях растут пропорционально T^{-n} . Видимо, жесткость структуры молекул и энергии активации реакций E_x также обусловлены тем, что часть атомов внутри молекул выморожены, и смещения атомов, необходимые для элементарного акта реакции, часто запрещены квантовыми запретами. Для перегруппировки атомов необходим их переход с нулевого на более высокие энергетические уровни, необходимо их квантовое возбуждение. Можно предполагать, что жесткость всех атомарных структур, величины E и кинетика любых перегруппировок атомов имеют одинаковую природу; все такие процессы тормозятся квантовыми запретами на перемещение вымороженных атомов, доля α которых нарастает при охлаждении по формулам теории теплоемкости. В классической области квантовые эффекты незначительны, и элементарные акты реакций, как и акты процессов переноса, пойдут безактивационно ($E = 0$), и очень быстро, с характерным временем процесса примерно порядка периода колебания атома ($\sim 10^{-13}$ с).

Если мы будем моделировать реакции методом молекулярной динамики, и назначим при этом обычные потенциалы межатомного взаимодействия атомов внутри молекулы, то мы встретим, очевидно, те же противоречия модели с опытом, как и при моделировании затвердевания жидкости, или при моделировании процессов переноса. В модели будут получаться почти мгновенные превращения по реакции, тогда как в действительности реакции могут идти медленно, или практически вообще не идти. Реальные реакции при достаточном понижении температуры идут больше года, как и процессы переноса в полностью затвердевшем веществе. В компьютерной модели молекул, как и в модели твердого тела, почти не будет энергетических барьеров E_x , которые нужно преодолевать в элементарном акте реакции, и такие акты будут практически мгновенными. Однако на опыте выявляется большое характерное время реакции и интенсивная температурная зависимость скорости реакции от температуры, т.е. большие энергии активации E_x .

Сейчас выполнено много компьютерных экспериментов по моделированию реакций, причем реакции проходят за время жизни моделируемой системы, обычно меньше наносекунды. В промышленности реакции обычно целесообразно проводить при такой температуре, когда их характерное время имеет величину порядка часа и меньше. Примерно такое же время занимает релаксация структуры стекла или вязкой жидкости в точке стеклования $T_{ст}$ (таблица 1.1). Реакции часто проводятся при такой температуре, при которой жесткость внутримолекулярной

структуры примерно соответствует границе вязкой жидкости и стекла. В модели получается время реагирования меньше наносекунды. Это противоречие модели и действительности для реакций обычно остается незамеченным так же, как и для процессов переноса.

Так, вполне очевидно, что при чисто ионной связи реакции типа $AB + CD = AC + BD$ в модели пройдут почти мгновенно при любых температурах, включая область около абсолютного нуля, $T \sim 0$, как и процессы переноса в модели при этих потенциалах. В газообразном состоянии почти каждое соударение молекул AB и CD , составленных из двух ионов, будет сопровождаться перегруппировкой ионов, реакцией при любой температуре. Процесс пойдет в сторону образования молекул с наименьшим расстоянием между составляющими ионами, в сторону объединения малых катионов с малыми анионами, что даст наибольшее кулоновское взаимодействие. Соприкосновение кристаллов или слоев AB и CD в модели приведет к мгновенному образованию слоя соединений AC и BD и к спеканию слоев даже около абсолютного нуля. Но в действительности при низких температурах такие реакции и процессы спекания не идут, равновесие не устанавливается.

В действительности спекание кристалликов AB и CD не происходит. Удастся напылять из паров на холодную подложку чередующиеся тонкие слои (в пределе — монослои) соединений AB и CD , и при достаточно низкой температуре процессы растворения или реакции взаимодействия этих слоев не идут, сохраняется неравновесное состояние системы. Так выполняются процессы «молекулярной сборки» подобных слоистых систем, или их «атомарной эпитаксии» [138] для материалов компьютерной техники. Чтобы реакции в модели приобрели реальную малую скорость и высокую энергию активации E_x , потребуется вводить в программу, например, квантовые запреты для получения реальной низкой скорости процессов переноса.

Таким образом, при обычном времени реакции порядка часа жесткость внутренней структуры молекул можно уподобить жесткости структуры стекла в точке стеклования, где время релаксации структуры также около часа (или 0,1 часа, см. таблицу 1.1). Если продолжать эту аналогию, то при жесткости внутримолекулярной структуры, которая соответствует консистенции «мягкий асфальт» получится уже быстрая реакция с характерным временем порядка 10^{-2} с, а при жесткости внутренней структуры молекул типа «густой мед» получится уже взрыв с характерным временем реакции 10^{-5} с и т.д.

Сейчас скорость вязкого течения и других процессов переноса изучают обычно в физике, а скорость реакций — в химии, и часто не обсуждаются общие особенности их кинетики, их элементарных актов.

Еще в теории абсолютных скоростей реакций выполняли расчеты энергии взаимодействия различных конфигураций атомов по теории химической связи на основе квантовой теории электронных облаков [79]; затем по этим данным определяли энергию активации реакций E_x . Подобные расчеты E выполнялись и для элементарных актов процессов переноса. При удачном подборе допущений такие расчёты дают разумные значения E и E_x , и, казалось бы, подтверждают традиционное объяснение энергий активации на основе обычных взаимодействий. Однако возможная ошибка сделанных допущений обычно много больше, чем рассчитываемая величина E_x , поэтому достоверность таких результатов невелика. Практически невозможно «провести честно» [12] такой расчёт, без «сильных» подгоночных допущений.

Жесткость внутримолекулярных структур

По интенсивности компенсационных эффектов реакции, по величине степени компенсации β можно судить о динамике размягчения структур при нагреве, поэтому КЭФ реакций и процессов переноса интересны и важны для нашей темы. Часто нет данных по скорости реакции в широком интервале температуры, нет длинных политерм константы скорости реакции, подобных длинным политермам вязкости. Поэтому не удастся проследить изменение E_x с температурой по искривлению политермы в обычных полулогарифмических координатах. В таких случаях важны те данные о размягчении внутримолекулярных структур, которые дают КЭФ. Таким образом, в кинетике реакций встречаются те же противоречия, как и в кинетике процессов переноса при затвердевании. В целом мы встречаемся здесь не только с кризисом кинетической теории жидкости и затвердевания, но и с кризисом кинетической теории вообще, включая не только атомарную теорию твердого тела или реальной жидкости, но и теорию реакций. Очевидно, жесткость любых атомарных структур обусловлена качественно одинаковыми структурными взаимодействиями и качественно одинаково быстро убывает при нагреве ($E = E_0 \cdot T^{-n}$). В этом плане одинаково ведут себя энергетические барьеры E для различных процессов перегруппировки атомов.

Для понимания жесткости внутримолекулярных структур и кинетики реакций также необходимо, очевидно, представление о структурных взаимодей-

ствиях $F_{ст}$, о связи энергий активации реакции E_x с квантовым вымораживанием тех атомов, которые входят в реагирующие молекулы.

Чтобы построить реальную компьютерную модель элементарного акта химической реакции с реальной величиной E_x , также потребуется, очевидно, ввести в модель молекулы долю вымороженных, неподвижных атомов или ввести эквивалентное притяжение всех атомов молекулы к своим узлам внутримолекулярной структуры, ввести силы $F_{ст}$ типа (1.2).

Модель молекулы в этом случае будет похожа на модель блока или зерна кристалла. Малые кристаллы называют надмолекулами, молекулы можно назвать микрокристаллами.

Для «посильных объяснений» больших реальных энергий активации E_x реакций также основными являются ссылки на направленность связей, хотя при охлаждении качественно одинаково замедляются и затрудняются реакции при любых межатомных взаимодействиях, как направленных, так и сферически-симметричных.

Энергии активации реакций E_x , в соответствии с традиционной теорией также считаются обычно постоянными, не зависящими от температуры, как и энергии активации процессов переноса. Однако опытные данные и здесь также свидетельствуют об интенсивном изменении величин E_x с температурой, часто пропорционально T^{-2} , соответственно изменению доли вымороженных атомов, что приводит к компенсационным эффектам КЭФ со степенью компенсации (50–100) %, как и у процессов переноса.

Наибольшая «степень молекулярности», наибольшая обособленность молекул выявляется у самого легкого элемента, у кристаллического или жидкого водорода H_2 . Здесь лишь 0,25 % общей энергии связи приходится на межмолекулярные взаимодействия, и 99,75 % — на внутримолекулярную связь Н-Н. Молекулы H_2 наиболее обособлены, слабо связаны с окружением; температура плавления здесь наименьшая (14 К). Колебания атомов по внутримолекулярной связи здесь наиболее «квантово-выморожены», а теплоемкость наиболее понижена по сравнению с классическим значением $3R$. С ростом атомного веса $A_{ср}$ в ряду молекулярных кристаллов Э_2 от водорода H_2 , до иода I_2 , доля межмолекулярного взаимодействия растет. Если в кристаллическом водороде внутримолекулярная связь в 400 раз прочнее всех межмолекулярных вместе, то в кристалле иода I_2 все связи уже равноценны, практически это уже атомарное вещество без признаков обособленных молекул I_2 . Температура плавления иода (387 К) в 28 больше, чем у водорода, хотя общая энергия связи меньше.

Переход молекулярной жидкости в плотный атомарный газ

При охлаждении до точки стеклования $T_{ст}$ жидкость достигает жесткости структуры, характерной для твердого тела. Здесь энергия активации вязкости E составляет $E = 35 RT$ по определению $T_{ст}$, для воды — при -138 °С. При нагреве от $T_{ст}$ до состояния перегретой или простой жидкости жесткость структуры и E убывают в десятки раз, становятся незаметными, $E < RT$. Энергия активации вязкости E изменяется на этом интервале пропорционально T^{-n} , часто как T^{-2} . У воды состояние простой жидкости, в котором незаметны E и отклонения от традиционной теории, достигается около 200 °С, на 174 К ниже критической точки. Выше 200 °С вода по кинетическим свойствам неотличима от плотного газа со свободным безактивационным движением молекул. Если нагревать воду дальше при постоянном объеме, или при давлении значительно выше критического, то мы перейдем в состояние плотного газа непрерывно, без фазовых переходов; граница газа и жидкости здесь условна. Такие переходы реализуются в паровых котлах, работающих на закритических параметрах.

Лед имеет кристаллическую решетку с дальним порядком, с точно определенными значениями межчастичных расстояний и углов между связями. Вода при невысоких температурах имеет структуру, близкую к размытой структуре льда; при плавлении теряется дальний порядок, но сохраняется, в размытом виде, ближний порядок. Выше 200 °С, а затем в состоянии плотного газа, получится, очевидно, безструктурная жидкость или газ, подобный системе жестких сфер. Здесь остается единственный тривиальный мотив структуры, обусловленный отталкиванием частиц, исчезнут все нетривиальные мотивы структуры. В этом смысле получится безструктурная масса²⁰. При постоянном объеме переход от воды или от льда, а также от водного стекла (-138 °С) до плотного газа идет с незначительным тепловым эффектом. При таком переходе ослабляются или исчезают лишь структурные взаимодействия $F_{ст}$, которые составляют максимум несколько процентов от общей энергии взаимодействия $U_{вз}$. Величина $U_{вз}$ плотного газа мало отличается от $U_{вз}$ жидкости, если объем газа такой же. Большой тепловой эффект критического перехода получается, если рассматривается нагревание при давлении насыщенного пара, когда в несколько раз возрастает объем, сильно ослабляются обычные химические связи.

²⁰ Отметим также, что обсуждаемый здесь за-критический плотный пар ряда жидкостей сейчас используется как активный растворитель [20]. На больших глубинах в земной коре подобный за-критический плотный водяной пар является активным растворителем многих компонентов горных пород и, соответственно, важным участником геологических процессов. В частности, велика растворимость кремнезема SiO_2 в таких парах воды. В трещинах земной коры при понижении температуры из таких паров вырастают кристаллы кварца, образуются «кварцевые жилы», которые являются ценными находками для геологов.

Данные о компенсационных эффектах реакций КЭФ показали, что внутренняя структура молекул также «размягчается» при нагреве, как и структура стекла или вязкой жидкости, с той же закономерностью $E_x \sim T^{-1}$. Экстраполяция дает $E_x < RT$ при металлургических температурах 1500–2 000 К. Здесь внутримолекулярная структура, очевидно, так же будет размыта и исчезнет, как межмолекулярная структура льда и воды исчезает в закритической области (выше $T_{кр} = 374$ °С) при переходе в плотный пар. Если объем постоянный, то выше $T_{кр}$ вода переходит в безструктурный плотный пар. При металлургических температурах этот плотный молекулярный пар воды превратится уже в плотный безструктурный атомарный газ при $E_x \sim 0$, т.е. со свободным безактивационным движением атомов Н и О. Молекулярная вода превратится в атомарный раствор атомов водорода и кислорода. Если около 374 °С происходит критический переход с исчезновением межмолекулярной структуры воды, то при металлургических температурах происходит, очевидно, подобный критический переход с исчезновением внутримолекулярной структуры воды. Здесь также теплота такого перехода будет, очевидно, невелика, так как исчезает лишь небольшая структурная компонента взаимодействий $F_{СТ}$.

При нагреве «размякнет», будет размываться, а затем исчезнет внутримолекулярная структура воды. Если обычно молекулы воды имеют точно определенные расстояния между атомами Н-О (0,09584 нм) и точно определенный угол между связями О-Н (104,45 °С), то при нагреве эти параметры будут размыты в широкий спектр значений, а затем исчезнут. В металлургических расплавах вместо молекул воды действительно появляются растворенный водород и кислород в атомарном состоянии. Вместо молекул углеводородов в металлургических расплавах также появляются атомарные растворы углерода и водорода и др.

Как уже отмечено выше, при металлургических температурах 1500–2 000 К нет молекул ни в металлических расплавах, ни в расплавах с неметаллической связью. Не известны также реакции, которые идут в кинетическом режиме; энергии активации реакций E_x оказываются незначительными. В обобщающих работах часто утверждается, что при высоких металлургических температурах сами реакции не лимитируют процессы [30]. Элементарные акты реакций, перегруппировки атомов в реакциях, идут быстро или даже беспрепятственно, т.е. $E_x \sim 0$.

В 1970-е гг. прошла широкая дискуссия в связи с противостоянием молекулярной и ионной теорий металлургических оксидных расплавов и шлаков (О.А. Есин и др., [30]). Важный для нас вывод состоял в том, что в шлаках и металлах нет четко обособленных молекул. В частности, при наличии таких молекул фазы имели бы намного меньшую величину поверхностного натяжения.

Распад молекул и комплексов прослеживается на интерметаллидах. Выполнено много работ по взаимосвязи свойств кристаллического и жидкого состояний. Например, на изотермах свойств расплавов выявляются особенности, соответствующие соединениям в кристаллическом состоянии. Так, в результате плавления соединения FeSi получается раствор железа и кремния, в котором выявляются группировки Fe-Si с повышенной энергией связи на интервале температуры несколько сотен градусов. При дальнейшем нагревании исчезают признаки и таких группировок. Окончательно исчезают последние следы химического соединения FeSi. Видимо, примерно так же в расплавах или в плотных газах исчезают при нагреве и признаки молекулярных соединений, таких как H₂O, углеводороды и др.

При традиционном подходе часто получается завышенная оценка как теплоты перехода в безструктурные состояния, так и температуры такого перехода. Особенности структуры обычно объясняют направленностью «жестких ковалентных связей», таких как Н-О, или С-Н.

Так, в точке стеклования для вязкости часто $E \sim 40 RT_{ст}$. Энергии активации традиционно считаются постоянными и, следовательно, при обычной оценке потребуется нагрев до температуры $T = 40T_{ст}$, увеличение температуры в 40 раз, чтобы достигнуть соотношения $E < RT$, которое соответствует почти свободным, почти безактивационным перегруппировкам частиц. При $E = const$ такая оценка дает сильно завышенные значения $T_{кр}$, например, для воды — $135 \cdot 40 = 5400$ К вместо реальной величины $T_{кр} = 374$ °С.

Переход от плотного пара H₂O к плотному атомарному газу водорода и кислорода традиционно ассоциируется с преодолением направленных связей Н-О, с диссоциацией молекул H₂O. Термодинамический расчет для реакции диссоциации $H_2O = 2H + O$ дает значительную диссоциацию, значение константы равновесия, равное единице, лишь при температуре около 3 000 К. Между тем в расплавах молекулы незаметны уже при 1 000 °С. Преодоление, разрыв направленных связей Н-О должен сопровождаться большим тепловым эффектом; при традиционном подходе можно ожидать большую теплоту перехода молекулярной жидкости в атомарный газ.

В предлагаемой модели здесь происходит лишь уменьшение доли вымороженных атомов, тепловой эффект невелик, как и при плавлении. В обсуждаемых процессах перехода к безструктурному молекулярному плотному газу, а затем к атомарному, традиционно рассматривается разрыв прочных обычных химических связей. В предлагаемой модели здесь преодолеваются лишь небольшие по энергии структурные взаимодействия.

Энергии связей не остаются постоянными, как часто предполагается в традиционном подходе. Энергия и жесткость структуры переходит с одних связей на другие; это подтверждается рассмотренными ниже данными об изменении частот колебаний по отдельным связям. В [8] рассмотрен ряд корреляций по таким переходам для нескольких десятков веществ. При полиморфных превращениях число связей (координационное число Z) может изменяться, например, от 12 до 8, до 6, даже до 4 и 3; между тем тепловой эффект таких превращений составляет обычно лишь доли процента общей энергии связи.

Традиционная оценка температуры диссоциации молекул воды (3 000 К) справедлива лишь для разреженных газов, когда около молекулы H_2O нет других частиц, на связи с которыми могла бы переходить энергия взаимодействия, и для перехода в атомарное состояние действительно нужен полный разрыв внутримолекулярных связей. В разреженных газах и при металлургических температурах из молекул воды не образуются атомы Н и О в заметных количествах. Реакции диссоциации не получают заметного развития.

Отметим также, что если в реакции выделяется много тепла, то уже при низких температурах могут образоваться «размягченные» радикалы и молекулы с высокой реакционной способностью ($E_x < RT$). Так, в реакции горения водорода $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ выделяется тепло, достаточное для нагрева продуктов реакции примерно на 2 000 К. Продукты элементарного акта реакции будут «размягченными» и способны к почти безактивационным мгновенным актам последующего реагирования с почти нулевой энергией активации ($E_x \sim 0$). Поэтому продукты одного элементарного акта способны вызвать последующие акты реагирования. Подобные процессы изучает теория цепных реакций. Уже при невысокой температуре, раз начавшись, такая реакция может самоускоряться до скорости взрыва. Смеси водорода и кислорода взрываются уже при нагреве до температур порядка 500 °С [30]. «Обрыв» цепей реагирования происходит тогда, когда продукты элементарного акта реакции успевают избавиться от лишней энергии, например, с помощью излучения.

При традиционном подходе, естественно, высокая реакционная способность продуктов элементарного акта такой реакции объясняется обычными связями, появлением радикалов со свободными, незамкнутыми химическими связями, например ОН — в случае горения водорода в кислороде. Сейчас понятно, что размягчены и реакционноспособны не только подобные радикалы, но любые атомарные группировки, которые несут энергию, соответствующую температуре выше 1 000 °С, при любом виде этой энергии. Для высокой реакционной способности, для почти мгновенных элементарных актов, нужно лишь, чтобы в этих группировках было немного вымороженных атомов, необязательны незамкнутые связи.

Возможности ускорения реакций при нагреве

Оказывается, молекулы тоже размякают при нагреве, как стекло. Может, они еще и плавятся?

Из дискуссии

Из сказанного следует вывод, который может оказаться важным для практики: если внутримолекулярные структуры быстро «размякают» при нагреве, то повышением температуры можно сравнительно легко достичь области быстрого протекания реакций, снижения их характерного времени, например, до величины порядка 1 с. При этом обычно реакции переходят уже в диффузионный или транспортный режим, и дальнейшее ускорение элементарных актов самой реакции для ускорения всего процесса более не требуется. Но дальнейший нагрев может привести к состоянию, в котором $E \sim 0$ и время элементарного акта, например, 10^{-13} с. В предлагаемой модели и на опыте температурная область быстрого реагирования и критические переходы оказываются намного ближе, придутся на более низкие температуры, чем дают простые оценки в традиционной теории, в предположении постоянной жесткости структуры, при постоянстве энергии активации (истинной), при $E_{и} = \text{const}$.

Если жесткость внутримолекулярной структуры и E_x изменяются так же ($E_x = E_0 T^{-2}$), как и у межмолекулярной структуры, то и весь интервал затвердевания-размягчения внутримолекулярной структуры также займет интервал изменения температуры лишь в 3–4 раза, но не в 40 раз, как получилось бы по традиционным представлениям. Приведенная энергия активации реакции, то есть параметр (E_x/RT) будет изменяться по кубу температуры, но не по первой степени, как в традиционной теории. Понижение (E_x/RT) от 40 до 1 у реакции, как и для вязкости воды, займет изменение температуры T лишь в 3,4 раза ($3,4^3 = 40$), примерно как по межмолекулярным связям у воды. Показатель экспоненты E/RT убывает при нагреве в основном вследствие уменьшения энергии активации E .

Если энергетических барьеров E вообще нет, и реакция идет беспрепятственно, то ее характерное время τ будет иметь величину порядка периода колебания атома, например, $\tau_0 = 10^{-13}$ с, как и в случае без активационных актов в процессах переноса. Получится при $n = 2$:

$$\ln (\tau / \tau_0) = \ln (\tau / 10^{-13}) = E/RT = E_0/RT^{n+1} = E_0/RT^3. \quad (6.12)$$

Рассмотрим медленную реакцию, у которой период полураспада или другой показатель характерного времени τ больше года, например, 10^8 с. В таких случаях говорят, что «реакция практически не идет». В этом случае $E/RT = \ln(10^8 / 10^{-13}) \text{ с} = \ln 10^{21} = 48$.

Если время реакции уменьшится до 1 с, то она станет уже весьма быстрой; для этого нужно уменьшить показатель E/RT до величины:

$$E/RT = \ln(10^8 / 10^0) \text{ с} = \ln 10^8.$$

Следовательно, показатель E/RT нужно уменьшить в $(21/8)$ раз по сравнению со случаем $\tau = 10^8$ с. При зависимости показателя экспоненты от температуры по 3-й степени для этого нужно повысить температуру лишь в $(21/8)^{1/3} = 1,37$ раза

Таким образом, при увеличении температуры в $(21/8)^{1/3} = 1,37$ раза характерное время реакции понизится от 10^8 с до 1 с, согласно формуле (6.12). Если при 500°C реакция практически не идет, требует времени больше года (10^8 с), то при 900°C она станет уже весьма быстрой. Характерное время реакции станет меньше секунды.

Согласно этим оценкам, получается $E_x \sim 0$ при металлургических температурах (1 500–2 000) К, и в металлургических расплавах уже не должно быть молекул. В металлургических системах, металлических и оксидных (шлаковых), молекулы действительно не обнаруживаются, неизвестны и межмолекулярные реакции. Межмолекулярные реакции должны стать весьма быстрыми, и перейти в диффузионный (или транспортный) режим уже при температурах порядка $1\,000^\circ\text{C}$. Для ряда реакций изучен переход из кинетического режима в диффузионный; так, для хорошо изученного горения угля [30] этот переход совпадает с воспламенением угля при нагреве и приходится на температуру около 700°C .

Здесь открывается интересная возможность очень быстро (например, за 1 с), почти мгновенно довести до равновесия *любую* (или почти любую) реакцию в растворе или в плотном газе кратковременным нагревом до температур порядка $1\,000^\circ\text{C}$. Так как реакция становится очень быстрой, а ее характерное время понижается, например, до 1 с, то реактор может быть небольшим и недорогим. Он может иметь вид теплообменника, в котором поступающие исходные вещества прогреваются в основном за счет тепла остывающих отходящих продуктов реакции. Если анализируется реакция в плотных газах, и для повышения исход-

ной плотности необходимо сжатие, то работа сжатия реагентов также может идти за счет работы расширения продуктов реакции.

Так, в агрегатах металлизации железорудного сырья природным газом типа Мидрекс приходится строить громоздкую и дорогую каталитическую насадку, чтобы провести на катализаторе реакции конвертации отработанного газа, например, $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$.

Здесь может оказаться полезным предлагаемый способ быстро проводить такие реакции в небольшом реакторе и без катализатора при повышенных температурах и давлениях, в состоянии плотного газа.

Другие реакции

Как известно, есть много ценных молекулярных соединений, которые можно, в принципе, получать из недорогих обычных веществ, если бы удалось провести соответствующую химическую реакцию, примерно, как алмаз можно в принципе получить из многих углеродистых материалов. Внедрение нужных реакций часто тормозится тем, что их скорость очень мала, или при обычных условиях они вообще практически не идут вследствие кинетических затруднений, из-за высоких энергетических барьеров E_x . Поиски обычных способов ускорения реакций через подбор нужной среды, катализатора и др., часто сложны и не приводят к удачам. Если катализатор все же удастся подобрать, то часто оказываются слишком большими расходы на его изготовление, нередко требуются драгоценные металлы, такие как платина или палладий. Поэтому отмеченный метод быстрого достижения равновесия, метод легкого и быстрого проведения *любой* межмолекулярной реакции, может оказаться ценным.

В прошлом освоение новых реакций тормозилось также тем, что не было надежных способов расчета равновесий. Часто ожидали, что проблема равновесия реакций будет решена на основе успехов быстро растущей кинетической теории; рассматривали принцип «детального равновесия». Равновесие определяли как состояние, в котором равны скорости прямой и обратной реакции; константу равновесия K записывали как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, $K = k_{\text{обр}} / k_{\text{пр}}$.

Предполагали, что кинетическая теория вскоре даст исчерпывающее определение скоростей реакций, и из соотношения скоростей прямой и обратной реакций получится условие равновесия. В действительности получилось наоборот: в теории скорости реакций существенно продвинуться не удалось и до сих пор, кинетическая теория переживает кризис. Проблема равновесия была радикально решена термодинамикой. Исчерпывающее решение проблемы неожиданно при-

шло со стороны, от *паровой науки*, как иногда называли термодинамику, которая начиналась как теория тепловых машин. Основатель термодинамики С. Карно, видимо, совсем не думал о химии, или даже не знал химии.

Сейчас в справочниках имеются термодинамические данные тысяч веществ; между ними можно написать миллионы реакций. Нетрудно быстро и точно рассчитать равновесие любой реакции и выяснить — при каких температурах, давлениях, концентрациях, реакция в равновесии даст нужные нам результаты. Но практически хорошо отлажены и широко используются в промышленности лишь порядка сотни реакций неорганической химии. Трудно отладить многие другие желательные реакции из-за плохого состояния теории скорости реакций, кинетической теории.

Освоение каждой новой реакции обычно лимитируется тем, что непонятно — при каких условиях она пойдет с нужной скоростью. Например, легко создать термодинамические условия, при которых из раствора или из газов может выделяться твердый углерод в любой форме — алмаза, графита и др. Однако не удастся определить — когда интересный для нас рост алмазов будет идти с заметной скоростью. Так, в дымоходах из печных газов действительно выделяется углерод по реакции $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, но только в виде сажи, а не алмазов. Выделение сажи идет быстро, термодинамически возможный рост алмазов практически не идет, и кинетическая теория не может указать — как изменить это соотношение скоростей в пользу роста алмазов.

Кремнезем SiO_2 может выделяться из растворов сразу в нескольких модификациях. В пересыщенном водном растворе могут одновременно расти кристаллы кварца, тридимита, кристобалита на соответствующих подложках, а не только один сорт кристаллов, термодинамически наиболее устойчивый при данной температуре. Найдены некоторые закономерности, позволяющие изменять соотношение скоростей процессов в пользу роста нужного сорта кристаллов в разных системах, в частности, за счет варьирования окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств среды. Для алмазов такие закономерности не найдены.

Алмазы в природе растут в так называемых кимберлитовых глинах, в ультраосновных породах. Стоило бы попробовать выращивать их в лаборатории примерно в таких же средах. Нетрудно создать в лаборатории и еще более высокую основность среды по сравнению с природными значениями Ph .

Из-за плохого состояния кинетической теории сейчас практически реализована лишь небольшая часть тех реакций и процессов, которые термодинамически возможны, и которые очень желательно было бы провести, как желательно отладить простое получение искусственных алмазов.

Перераспределение жесткости структуры между внутри- и межмолекулярной структурой

В предлагаемой модели стабильность и жесткость как внутри-, так и межмолекулярной структуры обусловлены одними и теми же атомарными квантовыми эффектами, которые можно представить каким-то общим дальнедействующим полем F_{ct} типа (2.1), поэтому можно ожидать процессы перераспределения суммарной стабильности структуры и суммарной величины E_s энергий активации $E_s = E_x + aE$ между внутри (E_x) и межмолекулярным (E) слагаемыми; a — весовой множитель. Часть энергии активации реакции E_x может переходить в энергию активации вязкости E_v и наоборот.

Изменение жесткости внутримолекулярных связей можно проследить по изменению частот ν колебаний по данным связям, то есть по ИК-спектрам. Частота при данном потенциале пропорциональна $U_{вз}^{1/2}$, или энергия связи $U_{вз}$ пропорциональна квадрату частоты ν . Жесткостью D связи обычно называют вторую производную $D = d^2U/dx^2$, которая пропорциональна $\nu^{0.5}$.

Давно известно, что частоты внутримолекулярных колебаний изменяются при кристаллизации и других фазовых переходах. Обычно эти данные не обсуждаются, как и многие другие факты, не согласующиеся с традиционной моделью. Эти опытные данные, как и многих другие принципиальные факты, отмечал Я.И. Френкель [5].

Так, при кристаллизации (замерзании) воды частота ν колебаний по внутримолекулярным связям О-Н уменьшается на 13 %. Так как $U_{вз} \sim \nu^2$, то это уменьшение частоты соответствует уменьшению энергии взаимодействия $\Delta U_{вз}$ по связям О-Н на 26 %, или на 240 кДж/моль (от 960 до 720 кДж/моль). Между тем вся теплота кристаллизации составляет лишь 45 кДж/моль, но в этом процессе 240 кДж/моль как бы переходят с внутримолекулярных связей на межмолекулярные. В результате по жесткости межмолекулярные связи становятся соизмеримыми с внутримолекулярными. Получается, что при кристаллизации воды «твердение» межмолекулярных связей сопровождается «размягчением» внутримолекулярных. Образующийся лед приближается уже к атомарному кристаллу, в котором все связи имеют примерно одинаково жесткость, а молекулы H_2O не столь четко выделены, как в жидком состоянии.

На рис. 6.12 данные по изменению частот ν внутримолекулярных связей при кристаллизации для 20 жидкостей приведены в координатах:

$$\Delta U_{вз} - \Delta H_{пл}.$$

В среднем изменение энергии при расчётном ослаблении внутримолекулярных связей $\Delta U_{вз}$ почти на порядок величины превышает теплоту плавления $\Delta H_{пл}$ (в предыдущем примере у воды — в 6 раз). Считали, что $U_{вз} \sim v^2$, как и выше, в случае воды. «Размягчение» молекул при кристаллизации является достаточно общим явлением.

При конденсации молекулярных паров также обычно понижаются частоты ν колебаний внутри молекул (см. рис. 6.13), причём расчётное понижение прочности внутримолекулярной связи $\Delta U_{вз}$ в этом случае относительно меньше; оно примерно равно теплоте процесса конденсации $\Delta H_{исп}$.

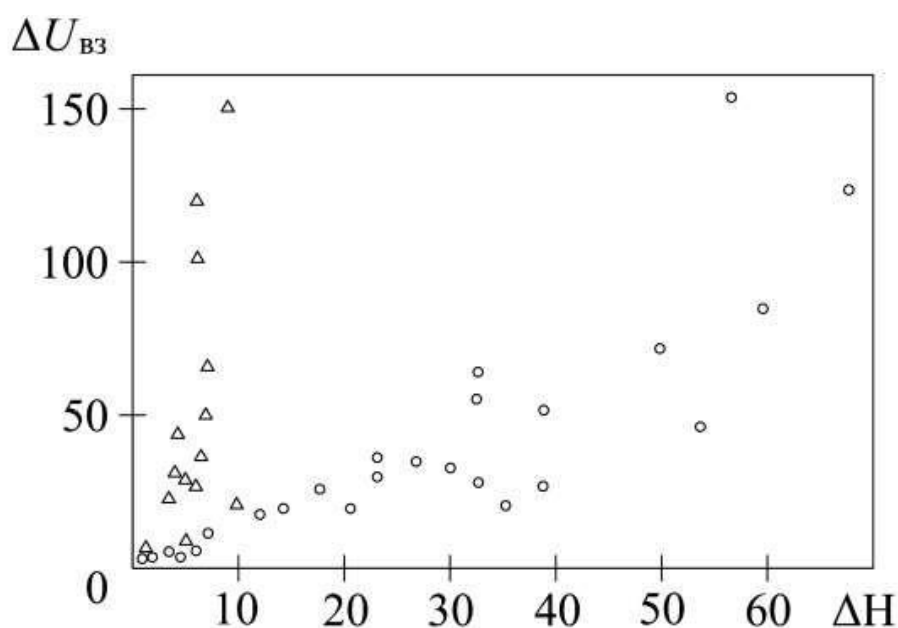


Рис. 6.12. Расчётное изменение энергии внутримолекулярных связей $\Delta U_{вз}$ (кДж/моль) при кристаллизации (треугольники) и конденсации (кружки) у молекулярных веществ.
 ΔH — теплота процесса (кДж/моль)

Согласно традиционным представлениям, стабильность меж- и внутримолекулярной структуры обусловлены разными взаимодействиями. Например, связи ковалентные внутри молекулы и дисперсионные между молекулами. Энергия межмолекулярных связей часто в десятки, сотни, а у водорода даже в 2 400 раз меньше по сравнению с внутримолекулярными.

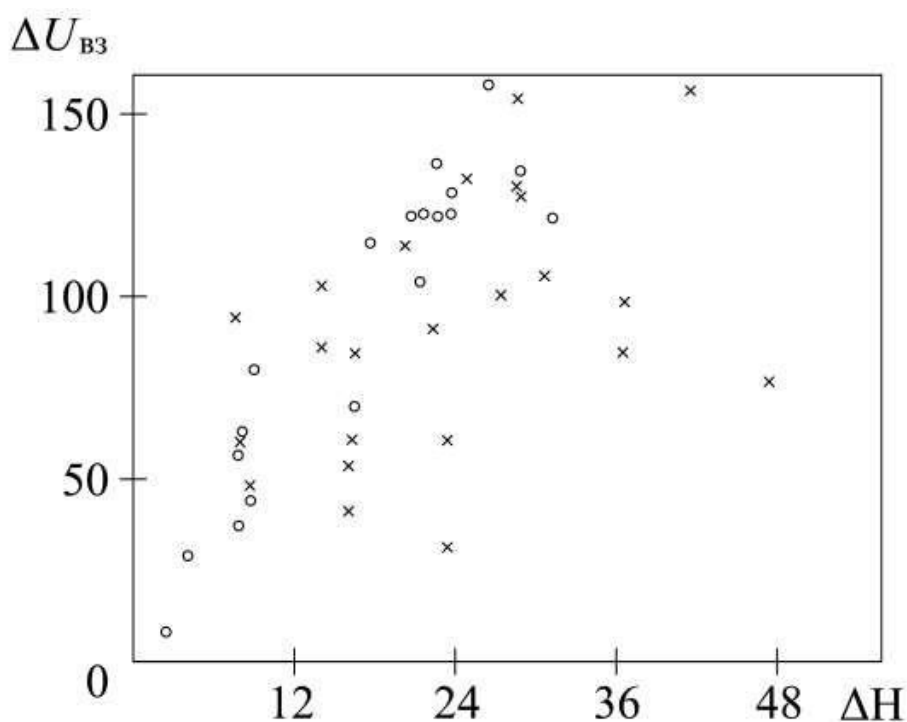


Рис. 6.13. Расчётное изменение энергии внутримолекулярных связей $\Delta U_{вз}$ (кДж/моль) при растворении (кружки) и адсорбции (крестики) молекулярного вещества.
 ΔH — теплота процесса (кДж/моль)

Поэтому изменения слабых межмолекулярных связей не могут существенно изменить жесткость и стабильность внутримолекулярной структуры. Между тем изменение частот свидетельствует о таком «размягчении» молекул.

Обсуждаемое «размягчение» молекул, т.е. понижение частоты ν колебаний наблюдается и при адсорбции, рис. 6.13. Так, при адсорбции СО на палладии основная частота по связи С-О понижается с 2 170 до 1 890 см^{-1} , то есть на 280 см^{-1} [110] (на 14 %), расчётное уменьшение энергии связи С-О составит 28 %, а величина энергии, как бы переходящей на межмолекулярные связи, получается равной 300 кДж. Вся теплота адсорбции составляет лишь 150 кДж. Катализаторы на палладии используются в глушителях автомобилей для уменьшения выбросов вредного угарного газа СО.

Аналогичное изменение частот ν , то есть перераспределение жёсткости структуры между внутри- и межкомплексным слагаемым, между E и E_x , наблюдается в области аномалий вязкости, в частности, у бисиликата, натрия около 900 °С. Частота колебаний по связи Si-O уменьшается по данным [123], с 800 до 760 см , энергия связи как бы убывает на $2 \cdot 40 / 800$, т.е. на 10 %. Уменьшение жёсткости структуры внутри комплексов Si-O сопровождается увеличением энергии активации вязкости примерно вдвое, [123]. Возрастает стабильность

межкомплексной структуры, жесткости объемного каркаса или кремнекислородной сетки жидкости.

Таким же перераспределением жёсткости можно объяснить тот факт, что молекулярные жидкости с большими молекулами при прочих равных условиях начинают при охлаждении интенсивно увеличивать вязкость (затвердевать) раньше, и увеличивают вязкость при охлаждении быстрее, чем атомарные жидкости. Наличие жесткой структуры внутри молекул способствует твердению межмолекулярной структуры. Жидкости типа глюкозы показывают наибольшие значения показателя n зависимости $E \sim T^{-n}$, (до $n = 6$) т.е. дают наиболее быстрое затвердевание и самые короткие политермы вязкости.

Таким образом, при кристаллизации, при охлаждении и росте вязкости, при растворении, адсорбции, и других подобных процессах уменьшаются частоты ν колебаний по внутримолекулярным связям. Жесткость внутримолекулярных связей убывает при росте жесткости межмолекулярных связей. Значительная часть общей энергии взаимодействия $\Delta U_{вз}$ как бы переходит с внутримолекулярных связей на межмолекулярные, жесткость структуры и E переходят с энергии активации реакций на энергию активации процессов переноса, с E_x на E . Расчетное значение такой переходящей энергии часто оказывается значительно больше теплоты процесса. Так, теплота испарения кристаллического иода на молекулы I_2 невелика, 62 кДж/моль, меньше, чем у ртути (64 кДж/моль). Однако температура плавления иода намного выше (110 °С), чем у ртути (-40 °С). Рентгенограммы также свидетельствуют о том, что кристаллический иод — это атомарный кристалл, в котором все межатомные связи равноценны и нет выделенных группировок с более интенсивным взаимодействием по внутренним связям. Молекулы I_2 не существуют в кристалле иода, они образуются лишь при испарении его. Тяжелые элементы вообще почти не образуют молекул.

У льда также энергия взаимодействия молекул (45 кДж/моль) меньше, чем у ртути, а температура плавления выше. Этот факт также свидетельствует о том, что лед — уже в значительной мере атомарное вещество. На это указывает и отмеченный выше факт понижения частот колебаний по связям Н-О при кристаллизации, как бы «размягчение» молекул, переход жесткости структуры на внешние связи.

В рамках традиционной идеологии естественно ожидать, что кристаллизация молекулярного вещества отличается от кристаллизации атомарного лишь тем, что упорядочиваются, закрепляются на своих местах не атомы, а молекулы. Обычные закономерности кристаллизации, такие как правило Линдемана в форме $S_{вз} = 5R$ и Гильдебранда $\Delta S_{пл} = R$ должны выполняться для молекул.

Интересный и неожиданный результат состоит в том, что эти правила выполняются не для молекул, а для составляющих их атомов. Параметры плавления таковы, как будто упорядочиваются и закрепляются на своих позициях не молекулы, а составляющие их атомы. В качестве примера рассмотрим значения $S_{вз}$ и ΔS в расчете на грамм-атом и на моль для кристаллизации предельных углеводородов.

Таблица 6.3

Энтропия взаимодействия $S_{вз}$ и энтропия плавления $\Delta S_{пл}$ соединений в расчете на моль и на грамм-атом

Соединение	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
$S_{вз}/R$, на г-ат	4,02	4,26	4,30	4,51	4,38	5,19
$S_{вз}/R$, на г-моль	17,38	19,99	23,14	25,66	24,43	28,77
$\Delta S_{пл}/R$, на г-ат	0,40	0,44	0,40	0,44	0,30	0,44
$\Delta S_{пл}/R$, на г-моль	7,02	8,81	9,29	11,48	8,4	14,03

Из таблицы видно, что почти постоянной остаётся средняя энтропия взаимодействия $S_{вз}$ на грамм-атом (от 4,02 до 5,19R), а также изменение её на атом (от 0,30 до 0,44R), как и при кристаллизации свободных атомов. В расчете на молекулу как изменение энтропии при плавлении $\Delta S_{пл}$, так и сами значения энтропии межмолекулярного взаимодействия $S_{вз}$ молекулу отнюдь не остаются постоянными. Они растут примерно пропорционально числу атомов в молекуле, пропорционально размеру молекул и намного превышают нормальные для традиционной модели (или для атомарных веществ) значения $S_{вз} = (4 - 6)R$, $\Delta S_{пл} = R$. Если для атомарных веществ в точке плавления $S_{вз} = 5R$, то для CH_4 — 6R, у C_2H_6 — 17,3R, для C_3H_8 — 28,8R. Изменение энтропии ΔS при кристаллизации в этом ряду возрастает от 1,3R до 7R и 14R.

Рост ΔS с размером молекул отражается также в следующем: «Справочник химика» рекомендует для оценок $\Delta S_{пл}$ простых веществ величину 1,25R, для небольших молекул неорганических соединений 3R, а для более крупных молекул органических соединений — 6R.

Это согласуется с представлением о том, что молекулярные вещества образуют уже в значительной степени атомарные кристаллы, и что при кристаллизации действительно жесткость структуры переходит на межмолекулярные связи отдельных атомов. «Вымораживаются» при кристаллизации и образуют

жесткую решетку дальнего порядка не молекулы в целом, но атомы внутри молекул. Решеткой структурных сил $F_{ст}$ в кристалле связаны и закреплены на своих местах не молекулы, а составляющие их «вымороженные» атомы. Жесткость кристаллической решетки молекулярного кристалла определяется долей таких вымороженных атомов внутри молекул.

Ускорение реакций или катализ за счет увеличения среднего атомного веса

Структурные силы $F_{ст}$ являются дальнодействующими. Поэтому можно ожидать определённого усреднения степени молекулярности компонентов раствора под действием общего поля дальнодействующих структурных сил $F_{ст}$, стабилизирующих структуру. Опытные данные подтверждают такое усреднение степени молекулярности. Молекулярная примесь, попадая в атомарный растворитель, обычно переходит в атомарную форму, и наоборот. Как уже отмечено выше, значительный материал по формам существования компонентов металлических и оксидных растворов был рассмотрен в ходе дискуссий по молекулярной и ионной теориям расплавов [30].

Полученные корреляции степени молекулярности с атомным весом $A_{ср}$ (рис. 6.4, 6.5 и др.), можно, очевидно, применить к анализу катализа, к оценке каталитического действия в различных системах. Действительно, катализ, то есть ускорение межмолекулярной реакции, можно рассматривать как понижение стабильности молекул, их «размягчение», уменьшение энергий активации E_x и степени молекулярности. Реакции ускорятся, если произойдет «размягчение» молекул, сдвиг реагентов от состояния молекулярного вещества к атомарному состоянию и, соответственно, от активированных элементарных актов реакции к безактивационным перегруппировкам атомов. Часто необходимое каталитическое ускорение реакции достигается при понижении степени молекулярности β примерно до 30. В соответствии со средней линией корреляций рис. 6.4, 6.5, для такого понижения степени молекулярности достаточно повысить средний атомный вес $A_{ср}$ до 30.

Известно, например, что реакция $2CO = C + CO_2$ не идёт без катализатора. Это понятно, так как средний атомный вес $A_{ср}$ молекул CO составляет 14, а такой величине $A_{ср}$ соответствует высокая степень молекулярности $\beta = 200$ (см. рис. 6.4, 6.5), т.е. резко обособленные жесткие молекулы. Но если CO диффундирует через плёнку железа, то в металле она полностью диссоциирует на кислород и углерод, $\beta = 1$, и на выходе свободные атомы C и O беспрепятственно образуют

равновесную смесь CO и CO₂. Плёнка или поверхность железа действительно часто служит катализатором реакции разложения CO.

Так как средний атомный вес окружающего вещества составит в железе около $A_{cp} = 56$, то молекулярные примеси диссоциируют в атомарном расплаве железа. Однако полной диссоциации, когда $\beta = 1$, не требуется; достаточно понижение степени молекулярности от $\beta = 200$ у чистого CO до $\beta = 30$. Поэтому необязательно растворение CO в железе, достаточно адсорбция молекул CO на поверхность твердого железа. Такой катализ, такое ускорение реакции разложения CO действительно наблюдается в процессе цементации — науглероживания поверхностных слоёв стальных изделий за счет разложения CO, поступающей из газовой фазы [30]. В других случаях, например, в процессе Мидрекс, реакция приводит к сажистым выделениям углерода на поверхности железа.

Возможность оценок каталитического действия по величине A_{cp} подтверждается также тем фактом, что типичные катализаторы — это тяжёлые благородные металлы, такие, как платина, палладий и др. Неблагородные металлы часто образуют слишком прочные связи с адсорбируемыми комплексами, слишком прочно связанные адсорбционные слои, из которых десорбция затруднительна. Лёгкие элементы обычно не оказывают каталитического действия. Так, обсуждаемая реакция разложения CO не идёт на поверхности «своей» фазы — твёрдого углерода, например, графита, который, казалось бы, представляет собою лучшую подложку для выделения углерода. Однако реакция хорошо идет на поверхности железа и, тем более, на поверхности палладиевого катализатора.

Двигатель автомашины с выхлопными газами выбрасывает значительные количества вредного угарного газа CO. Для экологической безопасности, для разложения CO, выхлопные газы пропускают через каталитическую насадку из палладия. Хорошо бы сделать значительно более дешёвую подобную насадку из железа.

Известна биологическая вредность тяжелых металлов, присутствующих в воде, в продуктах и др. Эта вредность также может быть связана с обсуждаемой каталитической активностью элементов с большим атомным весом по отношению к биологическим реакциям. С степенью молекулярности, жесткостью молекул и E понижаются соответственно корреляциям рис. 6.4, 6.5, реакции ускоряются при увеличении среднего атомного веса A_{cp} среды.

Водород и другие лёгкие примеси, попадая в адсорбционный слой на поверхности катализатора, понижают A_{cp} и тем самым уменьшают или даже уничтожают каталитическое действие катализатора; действительно, в ряде случаев

они действуют как «каталитический яд, который отравляет» катализатор. Можно ожидать ускорения реакций при переносе их в такую среду, где нет водорода.

Уже увеличение степени заполнения поверхностного слоя палладия молекулами СО приводит к уменьшению A_{cp} в данной зоне и понижает каталитическое действие по сравнению с состоянием малого заполнения. При полном заполнении поверхности молекулы СО «размягчаются» значительно меньше. Мерой размягчения молекул может служить понижение частоты колебаний по внутримолекулярным связям. Действительно, если при заполнении на 10 % основная частота колебаний СО по связи С-О понижается на 280 см^{-1} по сравнению с газовой молекулой СО, то при 100 %-ном заполнении поверхности эта частота понижается лишь на 190 см^{-1} [105].

Можно предполагать каталитическое ускорение реакции при перенесении реагентов в более атомарный растворитель, в частности, в жидкий раствор с большим средним атомным весом. Интересно выяснить: можно ли ускорить реакции в водном растворе добавлением солей, содержащих тяжёлые ионы, такие как Cs^+ , J^- , Ba^{+2} , Pb^{+2} ? Подобное каталитическое «размягчение» молекул было бы подобно известному разжижению вязкого расплава легких окислов (B_2O_3 , SiO_2 и др.) тяжёлыми примесями, такими, как PbO , с малой степенью квантовости.

Сейчас подбор приемов катализа реакций выполняется в основном за счет эмпирического «нащупывания» тенденций. Если степень молекулярности усредняется в системе, то повышение среднего атомного веса может быть одним из приемов катализа.

О химической форме движения материи

Вот физику понимаю, а химия все равно какая-то непонятная.

Реплика студента

Отметим, что при анализе науки в целом и в философии используется понятие о *химической форме движения материи*. Главной проблемой здесь оказывается корректное разграничение материала химии и физики, которое часто проводится разными способами. Под химическими процессами обычно понимаются взаимодействия соединений и чистых веществ с четко определенным составом и стабильной жесткой структурой со значительными энергиями активации E .

Отсюда следует, что *химия заканчивается*, когда структуры полностью размягчаются, и исчезает четко определенная геометрия структуры, исчезают стехиометрические соотношения (правило Дальтона). Остается безструктурная текучая ($E \sim 0$) масса неопределенного состава.

Соединения четко определенного состава превращаются в атомарные растворы переменного состава, а реакции переходят в процессы образования и расслоения растворов. При этом сами перегруппировки атомов становятся беспрепятственными ($E \sim 0$), почти мгновенными, и процессы лимитируются уже не самим химическим актом, а физическими процессами диффузии, конвекции, теплоподвода и др.

В конце XIX в. часто считали, что различие между физической (или механической) и химической формами движения материи определяется размерами движущихся объектов [46]. Так, соединение атомов в молекулу — химический процесс, а слипание более крупных и тяжелых коллоидных частиц — физическая коагуляция, хотя эти частицы могут связываться такими же химическими связями, как и атомы. Коллоидные частицы не образуют столь жесткие и определенные структуры, как атомы. Представлялось, что на шкале размеров частиц имеется граница (около 10^{-9} м), выше которой располагается материал физики или механики, а ниже — химии. Более крупные частицы образуют физические системы, а малые частицы, атомы — химические системы. Сейчас этой пограничной области соответствуют наноструктуры. Однако наиболее выраженные наночастицы, как и наиболее обособленные молекулы, также образуются лишь легкими элементами.

Приведенное философское истолкование (выше 10^{-9} м — физика, ниже — химия) быстро потребовало уточнений. Были открыты элементарные частицы, причем движение α -частиц (т.е. ядер гелия), изученных Резерфордом, а также

движение электронов и их взаимодействие с веществом оказались явно физическими процессами, хотя на шкале размеров такие частицы лежат намного ниже прежней границы 10^{-9} м, т.е. как бы в «химической» области. Теперь материал химии образует на этой шкале размеров как бы «остров», выше и ниже которого располагается материал физики. Однако многозначительным представляется тот факт, что выше химического по этой шкале, в области размеров больше 10^{-9} м располагается материал классической физики, а ниже (меньше 10^{-12} м) — материал квантовой физики. Материал химии располагается в переходной зоне от классической физики к квантовой, где $h\nu/kT \approx 1$. Более крупные и тяжелые частицы с незначительными квантовыми эффектами ведут себя «чисто классически» и не проявляют химических свойств. Малые элементарные частицы ведут себя «чисто квантово», и также без химических особенностей. Практически материал химии укладывается примерно в полосу переходных значений квантового параметра $h\nu/kT$ около единицы, в основном от 0,1 до 10. В плотных средах это соответствует значениям энтропии S/R от 0,1 до 10 на грамм-атом. Видимо, это определяющий признак химического процесса, химической формы движения материи.

В этой переходной зоне накладываются, смешиваются, классические и квантовые закономерности, и получается материал, более сложный для анализа, чем в чисто классической или даже в «чисто квантовой» области. К тому же влияние атомарных квантовых эффектов сейчас обычно остается неосознанным; обычно стремятся все явления объяснить особенностями обычных взаимодействий классических атомов, хотя это и приводит ко многим противоречиям.

В химии меньше возможностей решить проблему за счет совершенной математики, велика доля эмпирических поисков, доля экспериментального «нащупывания» тенденций. С этим связана, очевидно, и известная «непонятность» химии, определенная трудность ее для усвоения, на которую нередко жалуются студенты.

В переходной зоне те вопросы, для которых удастся найти лишь эмпирические закономерности, остаются в химии; вопросы, которые удастся решить точно, часто переходят в физику. Так, в курсе физики излагается термодинамика химических реакций, которую удалось сделать строгой.

Если процесс представляется вполне ясным и простым, если нет «непонятности», то его обычно и не относят к химии. Так, затвердевание через кристаллизацию и обратный процесс плавления жидкостей представляются (ошибочно!) очень простыми. Затвердевание и плавление воды — повседневное обыденное явление; соответственно, его считают физическим.

«Основной» и «самой химической» химией часто считаются межмолекулярные реакции. Теперь ясно, что внутримолекулярная структура также размягча-

ется при нагреве, как и структура кристалла или вязкой жидкости, Уже при температурах порядка $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ или несколько выше многие молекулы в растворах безактивационно ($E_x \sim 0$), беспрепятственно распадаются на атомы. Молекулярные соединения в плотных системах при таком нагреве превращаются в атомарный раствор, в плотную атомарную «плазму». Здесь те процессы, которые при комнатных температурах выглядели как межмолекулярные реакции, предстают уже как смешивание, растворение атомарных жидкостей или разделение, расслоение атомарных растворов. В этом смысле здесь уже нет химии, остается одна физика. Химия межмолекулярных реакций в плотных средах заканчивается при нагреве, видимо, уже при металлургических температурах порядка ($1\ 500\text{--}2\ 000$) К. Если $h\nu \ll kT$, и почти нет вымороженных атомов, нет структурных взаимодействий $F_{\text{ст}}$, нет жесткостных структур с четко определенной геометрией, то нет уже и химии²¹.

В курсе «Химия твердого тела» изучаются реакции молекулярных соединений с твердым веществом, например, горение угля или окисление железа кислородом O_2 . Химические особенности таким процессам придает участие молекулярных веществ, в данных примерах — кислорода O_2 . Без реакций с веществами из легких атомов нет и химии твердого тела.

Выше $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ молекулы O_2 , очевидно, «размякают», и реакции окисления здесь идут в диффузионном режиме, т.е. как физические процессы диффузии, массопереноса. Элементарные акты реакций на поверхности твердого тела протекают быстро, легко, и не сказываются на общей кинетике процесса, который становится «физическим» по кинетике. Если же варьировать размер и массу атомов, то для межмолекулярных реакций «химия заканчивается» при увеличении атомного веса примерно до 50–100. Тяжелые элементы таблицы Менделеева с пониженной интенсивностью квантовых эффектов практически не образуют жестких четко обособленных молекул и не дают межмолекулярных реакций уже и при невысоких температурах. Говорят, что в нижней части Периодической системы «одна физика», а химия сосредоточена преимущественно на 10 легких элементах таблицы. Так, наночастицы фуллерена из 10–20 атомов углерода уже ведут себя как физические частицы. Квантовые эффекты, обратно пропорциональные массе, для таких частиц уже незначительны.

Если же причислять к химии еще и реакции кристаллических соединений между собой, реакции соединений-решеток в виде кристаллов с разноименными атомами, то здесь химия простирается до более высоких температур. Правда,

²¹ Есть данные [150], что на скорость реакций влияют магнитные поля, здесь проявляются спиновые и магнитные эффекты. Это можно объяснить квантовой природой жесткости внутримолекулярных структур.

такие кристаллические соединения образуются в физических процессах распада растворов, а реагируют между собой обычно очень медленно, со скоростью диффузии в твердом теле; в этом смысле такие процессы по кинетике также являются скорее физическими. Так, в упомянутом выше процессе спекания кусков железа и кремния между ними растет пленка соединения FeSi, и по формальным признакам это химическая реакция $\text{Fe} + \text{Si} = \text{FeSi}$. Но по кинетике этот процесс такой же, как и чисто физическое спекание двух кусков железа.

Твердые химические соединения типа интерметаллидов после расплавления часто почти сразу исчезают, превращаются в жидкие атомарные растворы без определенного состава.

Наиболее прочные и тугоплавкие соединения типа карбида вольфрама WC или нитрида бора BN имеют температуру плавления порядка 3 000 °C, углерод — рекордно высокую $T_{\text{пл}}$ около 4 000 °C. Несколько выше этих температур исчезают последние признаки химических соединений и реакций даже для самых прочных решеток, для соединений — кристаллов.

Остаются лишь атомарные растворы, процессы их смешивания, расслоения и др. В этом смысле последние признаки химии исчезают несколько выше 4 000 °C.

В любом случае *химическое соединение*, в отличие от физического раствора, должно иметь геометрически точно определенную и достаточно жесткую структуру и, соответственно, точно определенный состав с малой областью нестехиометричности ΔN . Если структурные взаимодействия $F_{\text{ст}}$ становятся незначительными, вымороженных атомов мало, то получится уже не набор химических соединений, а физический раствор с произвольно изменяющимся составом; *химия заканчивается*. Химия невозможна без жестких структур и соединений с точным стехиометрическим составом, то есть без интенсивных структурных взаимодействий $F_{\text{ст}}$, без значительных атомарных квантовых эффектов.

6.5. Точка стеклования стекол и кристаллических веществ.

Максимумы стеклования

Если жидкость не кристаллизуется, а стеклует, то жесткость структуры и энергии активации E непрерывно растут при охлаждении от околоритической температуры $T_{\text{кр}}$ до точки стеклования $T_{\text{ст}}$, где вязкость достигает 10^{12} Па·с, а $E \sim 35RT$. Принято считать, что здесь заканчивается область густеющей жидкости и начинается область твердого тела. При дальнейшем охлаждении энергии активации E более не растут, остаются почти постоянными. В точке стекло-

вания ряд закономерностей дают особенности, например, изломы на политермах, рис. 6.14.

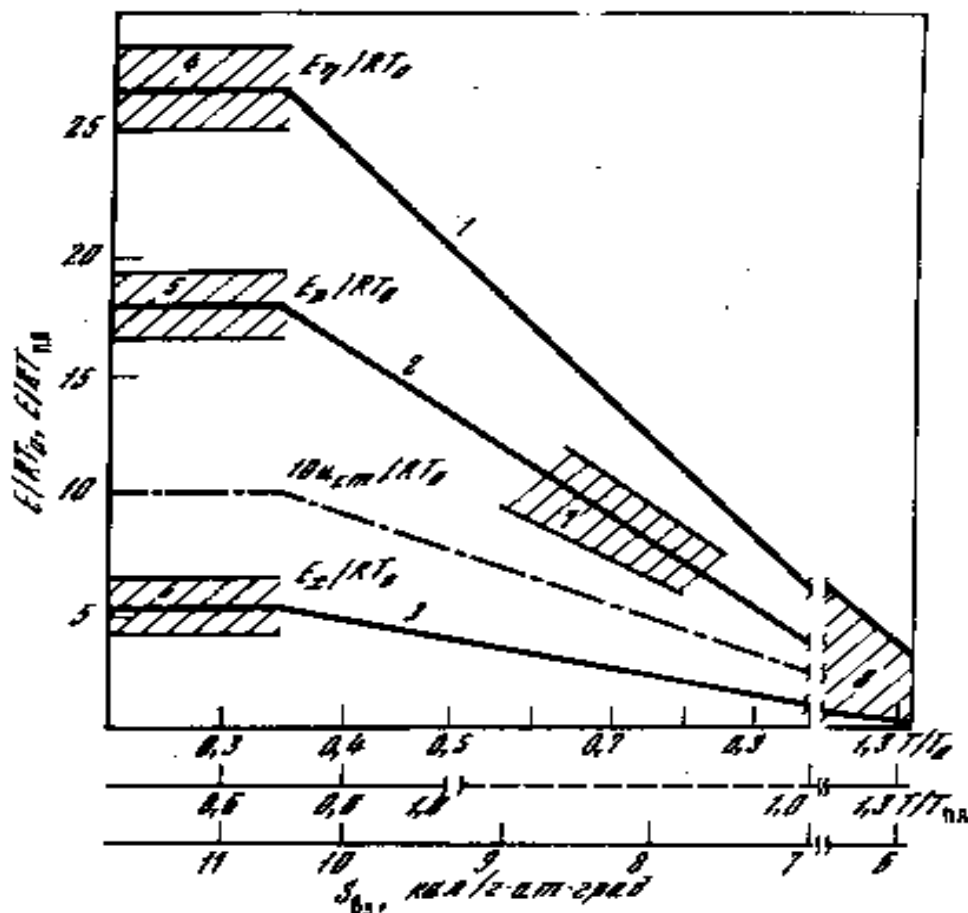


Рис. 6.14. Общая схема изменения кинетических коэффициентов вязкости, диффузии, электропроводности в интервале затвердевания жидкостей [8]

Если в интервале затвердевания $E \sim T^{-2}$, $E = E_0 T^{-2}$ и то величины $\ln\eta/\eta_{пр}$, $\ln D/D_{пр}$, $\ln\chi/\chi_{пр}$ линейно возрастают при охлаждении пропорционально T^{-3} . Такая зависимость представлена на рис. 6.14. При другом темпе затвердевания и другом показателе n уравнения $E = E_0 T^{-n}$ потребуется соответственно взять аргументом иную степень температуры, чтобы получить линейную зависимость. Более универсальным аргументом, обеспечивающим зависимость, близкую к линейной, могут служить соответствующие значения параметра $h\nu/kT$ или энтропии S .

Параллельное или симбатное изменение энергий активации вязкости, диффузии, электропроводности, а также других процессов (например, ориентационной релаксации) свидетельствует о том, что эти изменения вызваны общей причиной — увеличением жёсткости структуры, её стабильности к различным перегруппировкам частиц, которые соответствуют элементарным актам разных

процессов переноса. Все они затрудняются по мере твердения структуры приблизительно в одинаковой степени; в модели с потенциалом (1.2) величины E пропорциональны интенсивности стабилизирующих эффектов $F_{ст}$.

При кристаллизации оказывается пригодной практически та же схема, однако «исчезают», проходятся скачком и «становятся невидимыми» некоторые средние участки этой зависимости, характеризующие промежуточные состояния между кристаллом и жидкостью, которые у одних веществ занимают большую часть интервала затвердевания, у других — меньшую.

Интересный и важный результат состоит в том, что подобная точка стеклования $T_{ст}$ выявляется и у кристаллических веществ. Часто такая точка оказывается на 100–300 К ниже температуры плавления (например, [103, 214]). При кристаллизации еще не достигается полная жесткость структуры твердого тела и максимальные значения E . Энергии активации E кристаллического вещества и после кристаллизации нарастают непрерывно еще на интервале нескольких сотен градусов по обычной закономерности $E \sim T^{-n}$. Лишь при дальнейшем охлаждении энергетические барьеры E остаются постоянными. Образовавшийся при $T_{пл}$ кристалл на большом интервале температур еще твердеет, как густеющая жидкость, и лишь затем становится похожим на полностью затвердевшее стекло с постоянными E .

При традиционном подходе часто считается, что жесткость структуры и энергии активации E при кристаллизации достигают максимального значения и уже практически не увеличиваются при дальнейшем охлаждении. Действительно, в традиционной теории причина затвердевания — упорядочение, и если установилась правильная кристаллическая решетка, то нет причин для значительного роста E при дальнейшем охлаждении. Но в предлагаемой модели доля α_0 вымороженных атомов при охлаждении от точки плавления может намного увеличиваться, часто от 30 % до почти 100 %, а иногда даже от 10 % до 100 %. Следовательно, жесткость структуры и E могут значительно возрасти при охлаждении кристаллического вещества. Опытные данные [8] свидетельствуют о том, что энергии активации E кристаллических веществ действительно растут при охлаждении от точки плавления, а постоянство величин E устанавливается лишь намного ниже $T_{пл}$, например, начиная от $T = 0,7T_{пл}$. Лишь здесь выявляется «точка стеклования» кристаллического вещества, где жесткость структуры приближается уже к той величине, которая достигается при $\alpha_0 = 100$ %. После этого значительный рост E становится невозможным [8].

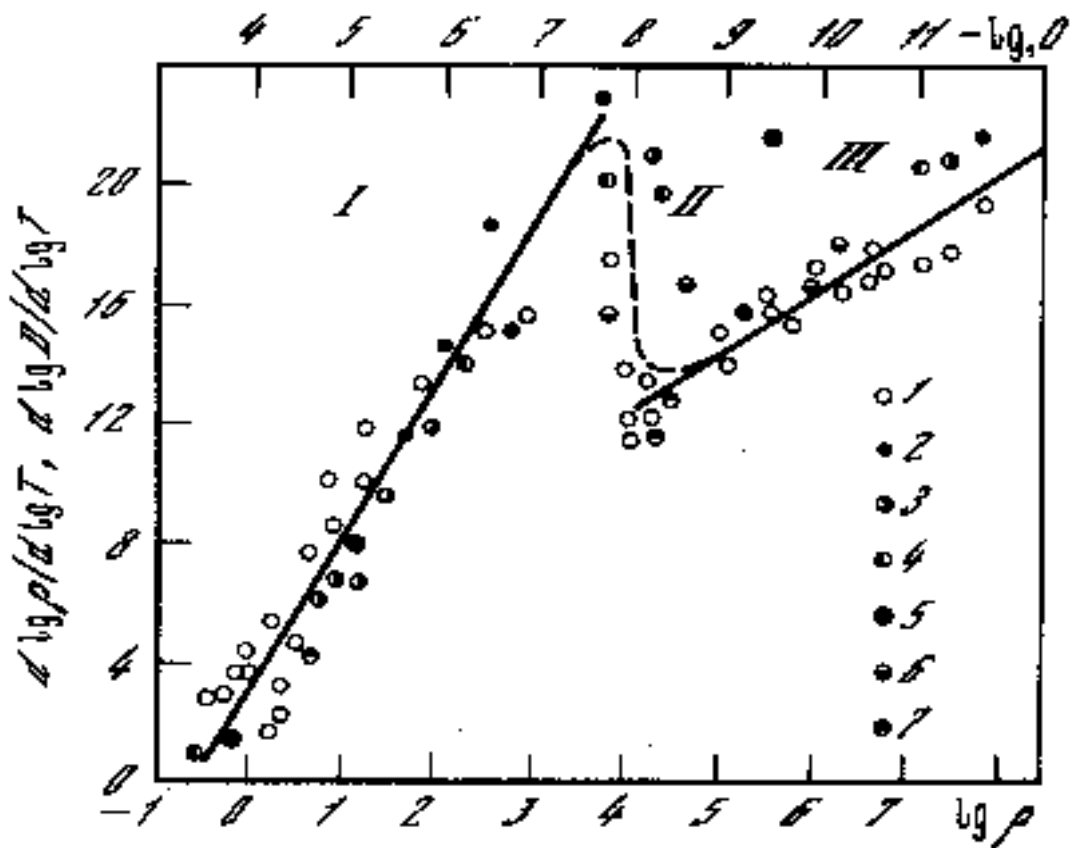


Рис. 6.15. Политермы электропроводности и коэффициентов диффузии в дифференциальных координатах. (1–6) — данные по ионной электропроводности силикатных, боратных, хлоридных, нитратных расплавов; 7 — данные по диффузии ионов в силикатных расплавах и стеклах [10]

Сопоставляя величины E и χ_0 до и после изломов с параметрами изломов стеклования, мы убедились, что они практически одинаковы (подробнее см. [8]).

Таблица 6.4

Изменение энергии активации E и предэкспоненциального множителя χ_0 электропроводности в точках излома графиков

Вещество	$E_{\text{до}}/E_{\text{после}}$	χ_0 , до излома	χ_0 , после	$T_{\text{пл}} - T_{\text{изл}}$
RbBr	2,2	6	-0,2	80
RbCl	1,9	5,7	0,1	110
KCl	2,4	5,0	1,3	230
KBr	1,8	5	1,2	240
NaCl	1,9	5,3	0,2	300
NaBr	1,7	5	-0,5	200
Теория	2–2,5	7	0,5	–

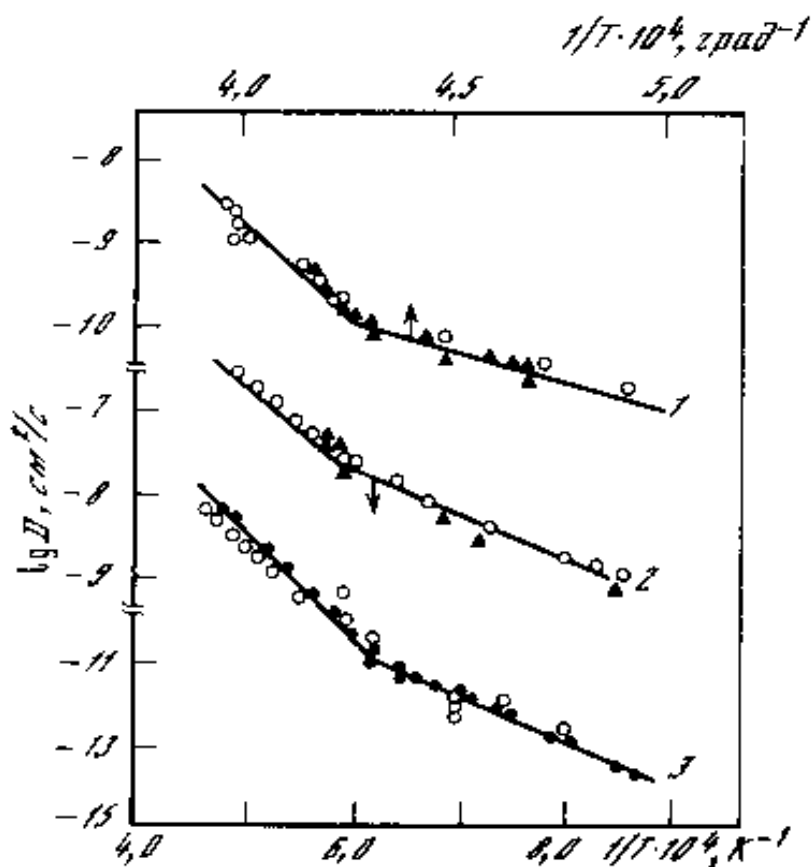


Рис. 6.16. Политермы самодиффузии циркония (1), ванадия (2), молибдена (3) [178]. Видны изломы с параметрами точки стеклования

Раньше считали, что подобная точка стеклования присуща лишь стеклам, о чем говорит само ее название. Сейчас выяснилось, что у кристаллических веществ также выявляется точка с подобными изломами политерм вязкости, диффузии, ионной электропроводности в полулогарифмических координатах, и с подобными максимумами в дифференциальных координатах.

При последовательном традиционном анализе получается, что вся жесткость структуры кристалла и E появляется вместе с дальним порядком при температуре плавления; все затвердевание происходит при упорядочении-кристаллизации. Теперь ясно, что жесткость структуры и E появляются у любых веществ и без дальнего порядка, как при стекловании, а у кристаллов значительная часть E появляется еще до кристаллизации, выше $T_{пл}$, и значительная часть — ниже $T_{пл}$ на интервале, например, 100–300 °С. Полное затвердевание и максимальные значения E достигаются лишь значительно ниже точки плавления. Рост E связан с увеличением доли вымороженных атомов, с усилением структурных эффектов $F_{ст}$, и может идти без изменения атомарной структуры.

Максимумы теплоемкости при стекловании.

Эффекты предплавления

В традиционной компьютерной модели и при последовательном традиционном анализе затвердевание атомарной жидкости — это кристаллизация, то есть упорядочение. Тепловой эффект затвердевания $\Delta H_{пл}$ — это теплота кристаллизации, то есть перехода беспорядок-порядок; она обусловлена увеличением числа связей, или увеличением координационного числа, например, с 10 до 12, и, соответственно, ростом энергии межатомного взаимодействия примерно на 20 %, в модели получается $\Delta H_{пл} \approx 0,2 U_{вз}$. Реальная теплота плавления обычно в несколько раз меньше. Теперь ясно, что такая оценка теплоты процесса по изменению числа связей (координационного числа Z) дает неверные результаты, огромные ошибки, например, при полиморфных превращениях.

В предлагаемой модели затвердевание обусловлено вымораживанием атомарных степеней свободы, ростом интенсивности стабилизирующих структуру взаимодействий $F_{ст}$. Жесткость структуры и барьеры E , затрудняющие перегруппировки частиц, появляются вследствие неподвижности вымороженных частиц. Тепловой эффект связан с падением «вымораживаемых» частиц на нулевой энергетический уровень, с прекращением их теплового движения. Теплота процесса должна сопровождать стеклование, а также рост жесткости структуры кристаллизующегося вещества на интервалах до и после кристаллизации. Теплота процесса распределена в широком интервале температур.

Действительно, если жидкость сначала стеклует, затвердевает в виде стекла, а затем стекло кристаллизуется, то и основная теплота всего процесса, а также рост жесткости структуры и E сопровождают не упорядочение (кристаллизацию), а затвердевание при стекловании. Теплота кристаллизации стекла невелика (подробнее см. [8]).

В других случаях сначала происходит упорядочение в виде перехода обычной жидкости в жидкий кристалл; такое упорядочение не сопровождается ни значительным тепловым эффектом, ни механическим и кинетическим затвердеванием. У таких веществ затвердевание, т.е. превращение жидкого кристалла в твердый, происходит в интервале существования одной упорядоченной фазы. Тем не менее, тепловой эффект почти весь приходится на эту стадию и имеет величину, обычную для кристаллизации.

Таким образом, если затвердевание и упорядочение разделены, то теплота процесса сопровождает именно затвердевание, но не упорядочение. Теплота затвердевания выделяется в тех температурных интервалах, где интенсивно возрас-

тают энергии активации E , т.е. структурные взаимодействия $F_{ст}$, необязательно при упорядочении.

Энергия и энтальпия стекол, особенно стабилизированных и отожженных, близки к соответствующим свойствам кристалла. Теплота стеклования близка к теплоте равновесной кристаллизации жидкости; теплота кристаллизации стекла невелика по сравнению с теплотой плавления. При стекловании должен появляться максимум теплоемкости C , площадь которого примерно соответствует теплоте кристаллизации. При традиционном подходе это обычно остается незамеченным, как и другие факты, не соответствующие традиционной идеологии.

У легко переохлаждаемых жидкостей хорошо прослеживается максимум теплоемкости C , соответствующий стеклованию, рис. 6.17 (а), (б). Площадь A под этим максимумом равна теплоте стеклования или затвердевания, причем эта теплота выделяется обычно без изменения координационного числа, без изменения структуры.

Для трудно переохлаждаемых жидкостей часто нет опытных данных по теплоемкости в нестабильных переходных состояниях типа «густой мед», «мягкий асфальт», но известна разность энергии и энтальпии жидкости и стекла, т.е. известна площадь под максимумом теплоемкости. На рис. 6.17, 6.18 такие максимумы изображены штриховыми линиями. Среднюю высоту этого максимума можно оценить по формуле $\Delta C \approx \Delta H_{пл} / (T_{пл} - T_{ст})$.

Для кремнезёма эта оценка даёт несколько заниженное значение высоты максимума теплоёмкости ΔC , для глицерина — завышенное. У рассматриваемых легко переохлаждающихся жидкостей теплоты плавления обычно невелики, и максимумы теплоёмкости при стекловании получаются невысокими. Это связано с тем, что максимумы стеклования совпадают с областью квантового понижения теплоёмкости при охлаждении. С другой стороны, такое наложение ещё раз наглядно подтверждает тот факт, что затвердевание происходит в области значительной величины квантовых эффектов.

На подобных графиках часто можно выделить и теплоту *предплавления и предкристаллизации*. При охлаждении жесткость структуры жидкости и величины E начинают нарастать еще задолго до кристаллизации, а также продолжают нарастать у кристалла и после кристаллизации, вплоть до его точки стеклования. На этих интервалах температуры теплоемкость повышена по сравнению с «нормальной» жидкостью, еще не вступившей в интервал затвердевания, и по сравнению с уже полностью затвердевшим кристаллом.

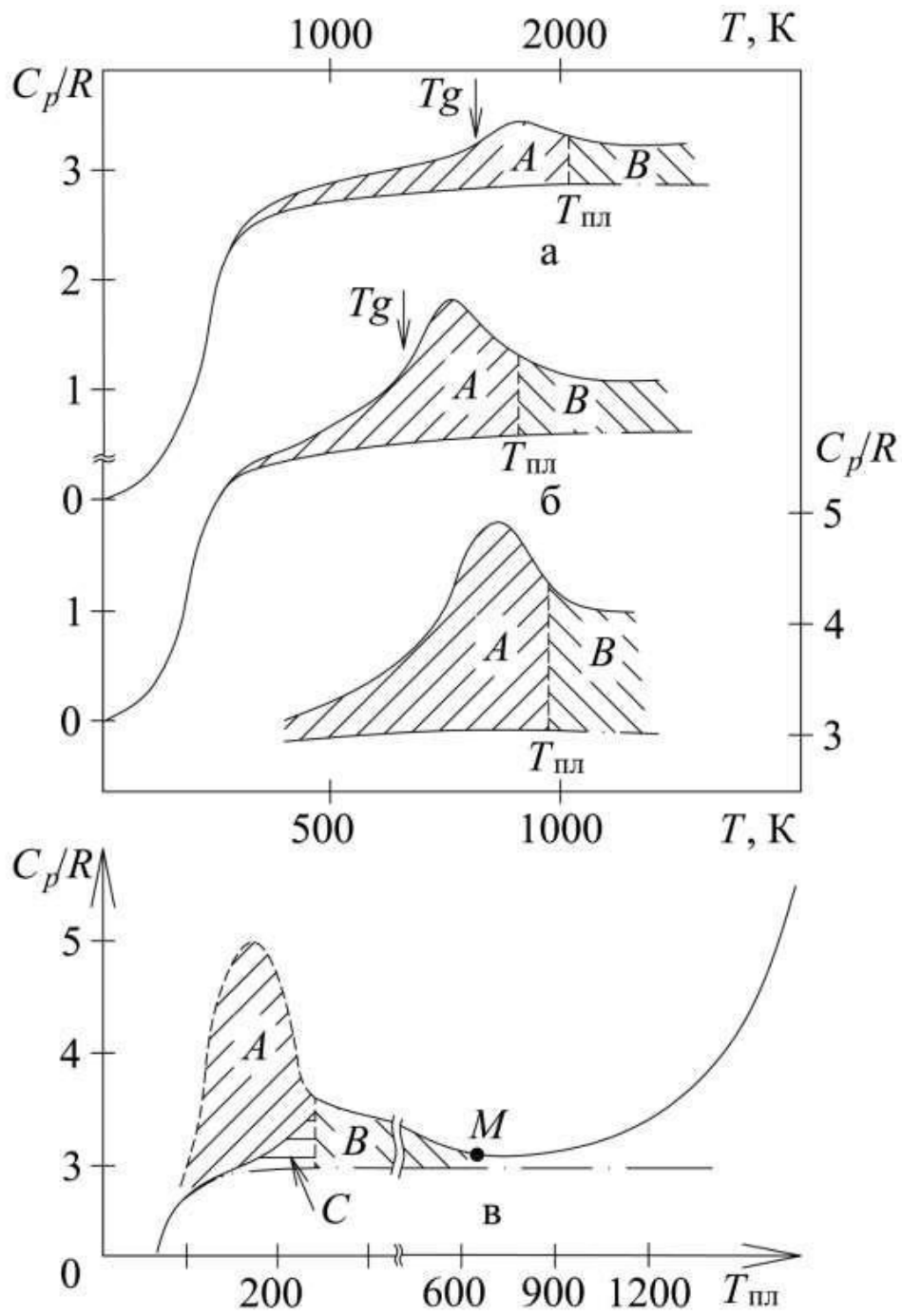


Рис. 6.17. Максимумы теплоемкости, соответствующие стеклованию. Вверху — кварц, кремнезем (а), стекло (б); внизу — ртуть (в)

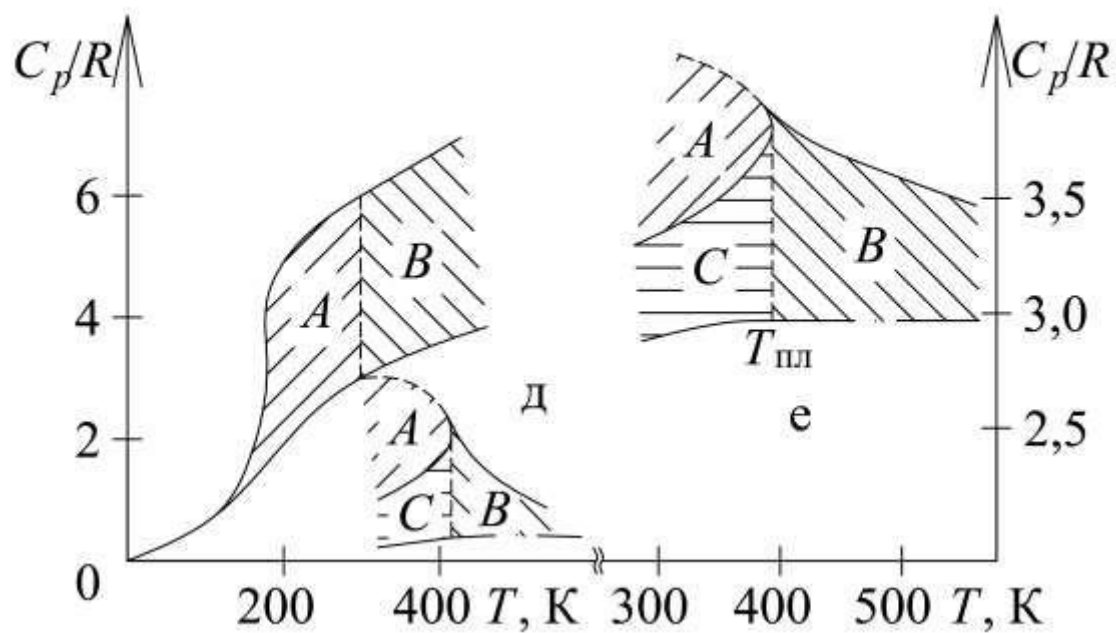
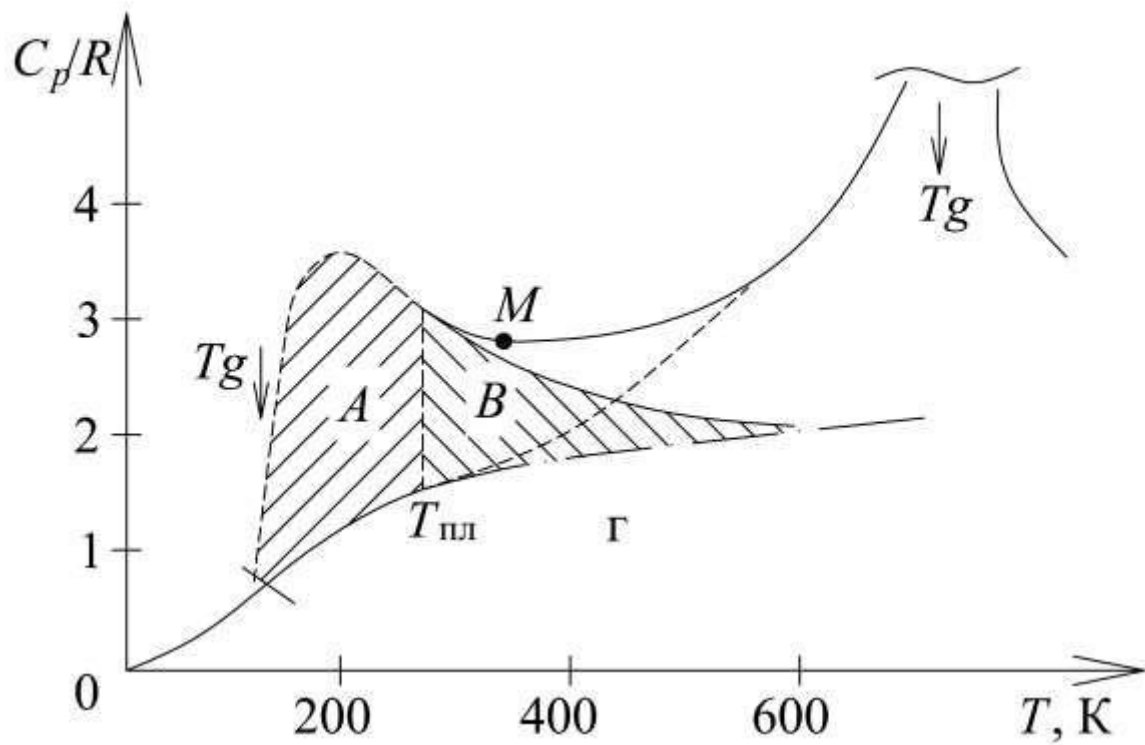


Рис. 6.18. Максимумы теплоёмкости при стекловании: г — вода, д — натрий, е) — глицерин и полиэтилен. Данные справочников [9, 10].

Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчёт, штрих пунктир — теплоёмкость в отсутствие явлений затвердевания

Заштрихованная площадь «В» на графиках рис. 6.17 и 6.18 выражает энергию стабилизирующих взаимодействий $F_{ст}$, которая накапливается в жидкости при ее охлаждении еще до точки кристаллизации [8]. У кремнезёма эта часть является основным слагаемым всей теплоты затвердевания; большая часть тепла затвердевания выделяется ещё при охлаждении жидкости до точки плавления; большая часть нарастания E , $\ln\eta$ также происходит здесь. Площадь «С» на рис. 6.17 и 6.18 выражает часть теплоты затвердевания, приходящуюся на кристаллическое состояние, т.е. на рост E , $F_{ст}$ и жесткости структуры при охлаждении кристалла от точки плавления до точки стеклования, до конца интервала затвердевания, от $T = T_{пл}$ до $T_{ст} \approx 0,8T_{пл}$. На этом интервале длиной, например, (100–300)К достигается состояние полного затвердевания кристалла.

Площадь А на графиках рис. 6.18 выражает теплоту стеклования; В — теплоту нарастания вязкости непростой жидкости выше $T_{пл}$; С — теплоту «твердения» или «стеклования» закристаллизованного вещества. Второй максимум у ртути и воды относится к критическим явлениям — соответствует критической точке, причём у воды два максимума не разделены полностью и в значительной мере накладываются.

«Нормальная» теплоёмкость жидкости C , не искажённая вкладом структурных сил $F_{ст}$ и эффектами затвердевания, определяется плавной экстраполяцией графика теплоёмкости кристаллического вещества; теплоёмкость C можно оценить также как $C = C_{п} + R/2$; здесь $C_{п}$ — теплоёмкость паров. Такая нормальная теплоёмкость при небольшой величине квантовых эффектов близка к $3R$, (правило Дюлонга — Пти), и несколько возрастает при нагревании. Там, где при охлаждении начинается интервал затвердевания, теплоёмкость проходит через минимум, аномально возрастает при охлаждении и становится значительно больше нормальной величины. У воды такой минимум теплоёмкости наблюдается около $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, у ртути около $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ см. рис. 6.17. Теплоёмкость воды сильно завьшается также из-за того, что максимум стеклования у неё в значительной степени накладывается на максимум кипения или критического перехода, рис. 6.18. У металлов, в частности, у ртути, интервал жидкого состояния шире, и эти максимумы обычно разделены. Теплоемкость между двумя максимумами опускается до нормальных значений $C \approx 3R \approx C_{п} + R/2$, рис. 6.17.

Таким образом, теплоёмкость повышена во всех интервалах, где при охлаждении нарастает энергия активации, вязкость и др., где происходит затвердевание — в равновесной непростой жидкости выше точки плавления, в переохлаждённой жидкости, особенно около точки стеклования, в кристаллическом состоянии несколько ниже точки плавления, где ещё продолжается рост E и

$F_{ст}$. По этой причине теплоемкость жидкостей при тех температурах, где при охлаждении нарастают энергии активации E , обычно больше теплоемкости уже вполне затвердевшего кристалла, где $E = const$.

«Справочник химика» рекомендует для твердых тел значение теплоемкости 6.3 кал/г-атом·град, что почти совпадает с классической величиной $3R = 6$. Для жидкостей рекомендуется теплоемкость 8 кал/г-атом·град. «Лишние» 1,7 кал/г-атом град связаны с ростом $F_{ст}$ при охлаждении жидкости, с процессом ее «затвердевания».

Известна длительная дискуссия по вопросу о том, не следует ли рассматривать стеклование как фазовый переход второго рода [54]? В рамках традиционного подхода на этот вопрос получается отрицательный ответ, так как фазовый переход обычно связывают с какой-то «собственной» компонентой взаимодействия. Но теперь ясно, что здесь идет нарастание качественно иных стабилизирующих структуру взаимодействий $F_{ст}$, и образуются λ -максимумы теплоёмкости, характерные для фазовых переходов 2-го рода. Это является аргументом в пользу того, что стеклование все же является фазовым переходом, хотя и очень размытым по температуре.

На рис. 6.19 приведены максимумы температурного коэффициента электропроводности натриево-силикатных расплавов. Здесь проходит через максимум также кажущаяся энергия активации электропроводности, пропорциональная температурному коэффициенту.

При стекловании обычно проходят через максимум также графики коэффициента теплового расширения. Объем отожденного стекла близок к объему кристалла, и то скачкообразное увеличение объема, которое наблюдается при плавлении кристалла, при стекловании происходит непрерывно на протяжении температурного интервала стеклования.

Имеется много данных о том, что около точки плавления повышены энергии активации процессов деформации, ползучести, релаксации механических напряжений кристаллических веществ. Очевидно, это то же самое явление, как и прохождение через максимум, повышение в $(n + 1)$ раз значений кажущейся энергии активации стекла в области около точки стеклования. У кремнезёма несколько выше $T_{ст}$ энергия активации вязкости E достигает очень больших значений до 800 кДж/моль [30]. У льда также отмечается очень интенсивная температурная зависимость кинетических свойств и отчасти переход к «жидкостному» поведению около 0 °С [154].

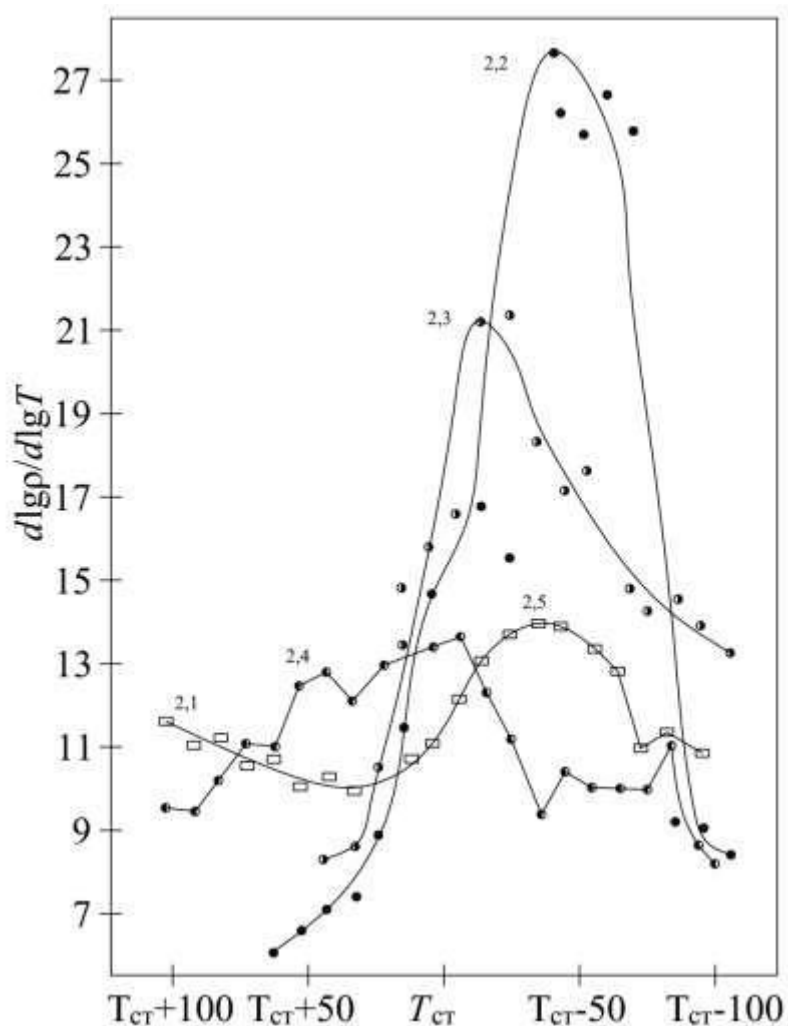


Рис. 6.19. Максимумы стеклования на политермах электропроводности натриево-силикатных расплавов [124]

При традиционном подходе явления предплавления представляются странными, непонятными, и др. Соответствующие опытные данные нередко ставятся под сомнение, против них выдвигаются те или иные теоретические возражения. Так, проф. А.И. Китайгородский в предисловии к книге Уббелоде отмечает, что он «не разделяет взглядов автора на ... проблему «предплавления». Трудно согласиться с тем, что кристалл «знает за несколько градусов, что ему предстоит расплавиться», потому что для этого он должен «знать», какая из него получится жидкость. Аналогично при испарении или кипении кристалл «не знает», какой из него получится пар, поэтому нет явлений предиспарения или предкипания.

Традиционному подходу соответствуют двухфазные теории плавления, в которых кристалл и жидкость — это две независимые фазы с резко различными или противоположными свойствами, а температура плавления — это лишь точка совпадения термодинамических потенциалов двух фаз.

В предлагаемой модели густеющая при охлаждении жидкость и получающийся из нее кристалл — это две стадии одного процесса затвердевания, нарастания доли вымороженных атомов, жесткости структуры и энергий активации E пропорционально T^{-n} . Кристалл «знает», что с приближением к температуре плавления в нем уже за 100–300 градусов до $T_{пл}$ ускоряется процесс «размораживания» ранее неподвижных атомов, который к точке плавления становится лавинообразным, и приведет к большому скачку жесткости структуры и других свойств уже при постоянной температуре $T_{пл}$.

Одной из попыток обойти трудности традиционной теории является микрористаллическая теория стекол. Предполагается, что стекла в действительности состоят из микрористалликов, которые столь малы, что не обнаруживаются экспериментально [30]. Прочность стекол, как и кристаллов, также является следствием упорядочений, которые не фиксируются экспериментально, и др.

В целом, по нашему мнению, на основе предлагаемой молекулярной модели получается достаточно плодотворное обобщение опытных данных по затвердеванию. Те явления, которые выглядят странными, непонятными, «интересными», или даже невозможными в рамках традиционной классической идеологии, становятся вполне понятными на основе представления о вымораживании атомарных степеней свободы, о структурных взаимодействиях $F_{ст}$. Отпадает необходимость строить гипотезы о микрористаллическом строении стекол, о микронеоднородности жидкости, основанной на действии обычных связей, и др.

6.6. Особенности на политермах и структурные перестройки в жидкости. Осцилляции

...Положение это никак не доказывает: оно принадлежит к числу тех утверждений, которые заимствуются авторами друг у друга до тех пор, пока путём простого повторения не превратятся в установленный факт.

Ф. Хайек

Согласно традиционной теории, в жидкости не должно быть полиморфных превращений или структурных фазовых переходов. Полиморфные превращения в кристаллическом состоянии — это скачкообразные изменения кристаллической решетки при постоянной температуре. Признаком превращения обычно является скачок свойств и изменение рентгенограммы. Размытые превращения происходят в интервале температур, и дают размытые скачки или особенности на политермах и изменения дифрактограмм в некотором интервале температуры.

В жидкости нет кристаллической решетки, нет дальнего порядка, поэтому не должно быть и структурных превращений.

Однако на опыте в жидкостях и стеклах выявляются подобные особенности на политермах свойств и соответствующие изменения дифрактограмм. Экспериментаторы констатируют структурные превращения в жидкости, которые часто отрицают радикальные сторонники или «приверженцы» традиционной теории.

Подобные особенности на кривых температурной зависимости свойств называли аномалиями, т.е. ненормальностями. У воды известна аномалия в виде максимума плотности около 4 °С, минимум теплоемкости около 31 °С, и др., которые сочетаются с изменениями дифрактограмм. Считается, что такие особенности следует объяснять необычными особенностями взаимодействий в воде.

Предполагается, что кинетические коэффициенты вязкости, диффузии и др. должны давать, как правило, гладкие экспоненциальные зависимости от температуры. Поэтому экспериментаторы *открывали* такие особенности политерм свойств и дифрактограмм в жидкостей, а теоретики их *закрывали*, как «противоречащие физике». Выше, в разделе 4.1 рассмотрены споры теоретиков и экспериментаторов по «полиморфному превращению» в жидком железе около 1 650 °С, которое выявляется по особенностям политерм вязкости. В дифференциальных координатах выявляется много других «особенностей и аномалий» на политермах разных веществ.

Рассмотрим особенности политерм вязкости и электропроводности силикатных расплавов по литературным данным, а также по данным измерений Р.А. Апакашева [123] и В.И. Донцова [124] в нашей лаборатории. Особенности визуально яснее видны в дифференциальных координатах, на кривых

$$d\ln\eta/d\ln T - T, d\ln\chi/d\ln T - T.$$

Эти особенности можно изобразить также усредняющей площадкой на политерме (рис. 6.20–6.30). В области аномалий часто отмечалось увеличение осцилляций политермы.

Особенности политерм расплавов силикатных расплавов часто располагаются около тех температур, при которых происходят соответствующие полиморфные превращения в кристаллическом кремнезёме SiO₂. Особенности свойств расплава выявляются около 1 470 °С, где проходит переход кристобалит — тридимит, и около 867 °С соответственно переходу тридимит — α-кварц, а также около 573 °С, где в кристаллическом кремнеземе происходит превращение α-кварца в β-кварц. При 225, 242, 163, 117 °С в кремнезёме наблюдаются ещё четыре полиморфных превращения, однако в неупорядоченной фазе они приходятся уже на область твёрдого или хрупкого стекла, где измерения вязкости

невозможны. Но на политермах оптического коэффициента преломления стекла отмечаются особенности и при этих температурах [30] (рис. 3.14).

Наиболее удобна для экспериментального исследования аномалия политерм около $867\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующая переходу тридимита в кварц, так как она приходится на умеренные значения вязкости. При охлаждении и уплотнении структуры естественным (или нормальным) является процесс твердения, повышение стабильности структуры и роста энергий активации E , которые являются мерой жёсткости структуры. Но в области аномалий естественный рост и твердение структуры при охлаждении сменяются аномальным понижением энергий активации E вязкости и электропроводности, т.е. как бы разрыхлением структуры, несмотря на охлаждение. В кристаллах подобное разрыхление структуры наблюдается при полиморфных превращениях.

Обычно считается, что для выявления фазового перехода важно обнаружить изменение структуры в данном температурном интервале прямым дифракционным экспериментом. В связи с этим были сняты ИК-спектры образцов бисиликата натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, закалённых от разных температур. Выяснилось, что при изменении температуры закалки на сотни градусов ИК-спектр мало изменяется, но около температуры аномалий $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивное изменение спектра в сравнительно узком температурном интервале; в частности, максимум поглощения полосы, соответствующий связи Si-O, смещается от 900 см до 870 см . Структурная перестройка расплава подтверждается, следовательно, прямыми дифракционными данными [123] (рис. 3.15(б)).

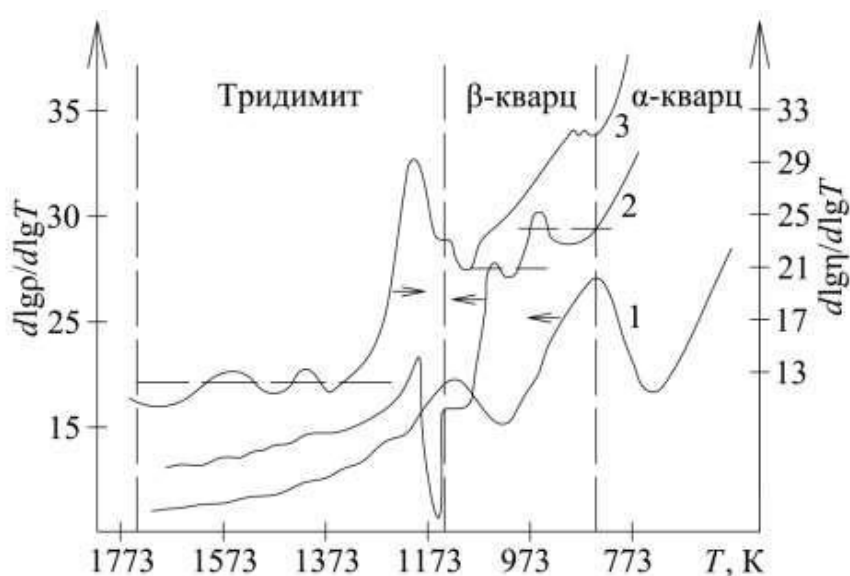


Рис. 6.20. Политермы вязкости и электропроводности силикатных расплавов в дифференциальных координатах [113]. Около температур фазовых переходов в кремнезёме выявляются минимумы

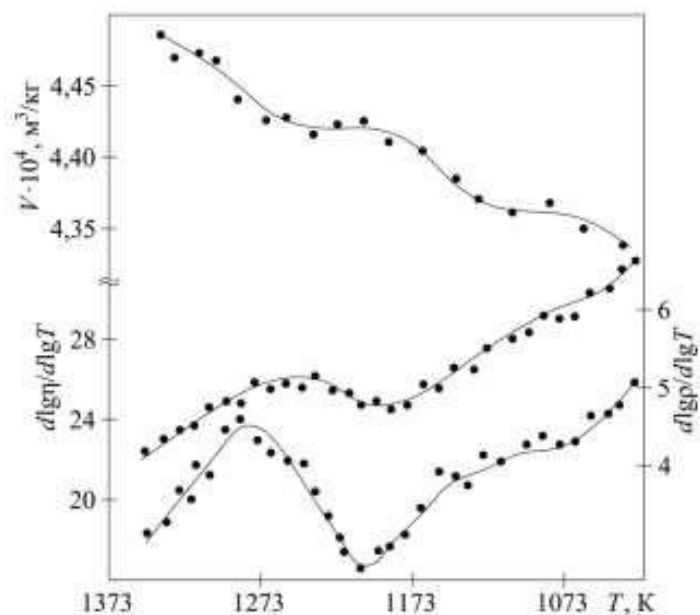


Рис. 6.21. Политермы температурных коэффициентов вязкости, электропроводности, мольного объема V бисиликата натрия. Около 1200 К выявляются минимумы температурных коэффициентов и плотности (максимум объема V)

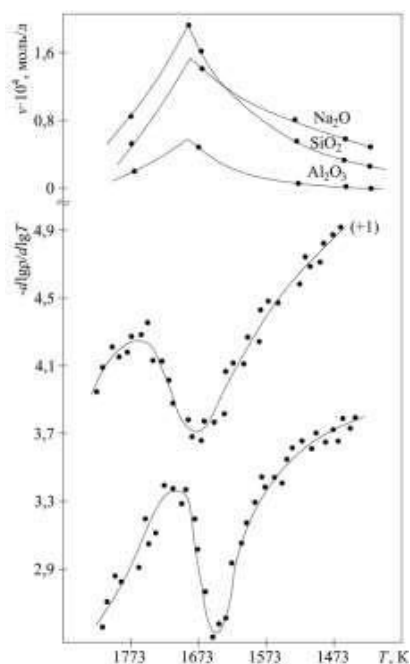


Рис. 6.22. Политермы температурных коэффициентов вязкости, электропроводности и скорости выщелачивания V эмали, закалённой от соответствующих температур [123]. Структурной перестройке около 1 600 К отвечают минимумы температурных коэффициентов и коррозионной стойкости (максимум V)

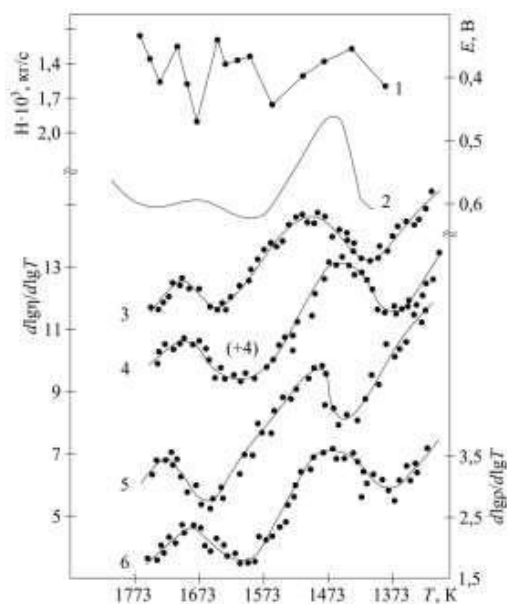


Рис. 6.23. Политермы растворимости H паров воды, термоэдс E , электропроводности и вязкости в дифференциальных координатах для расплава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Около 1470 К на всех политермах выявляется максимум. Политерму вязкости снимали трижды для определения её воспроизводимости [123]

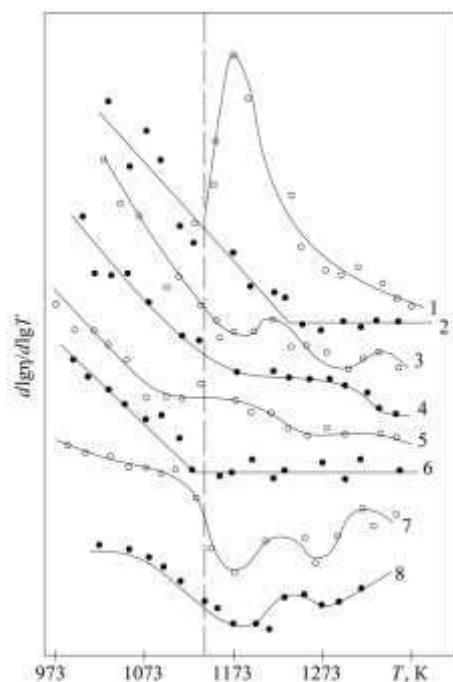


Рис. 6.24. Выявление особенностей на политермах вязкости по литературным данным [10], перенесённым в дифференциальные координаты. На всех политермах расплавов $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ различного состава выявляется особенность около температуры 870 °С, соответствующей переходу кварца в тридимит

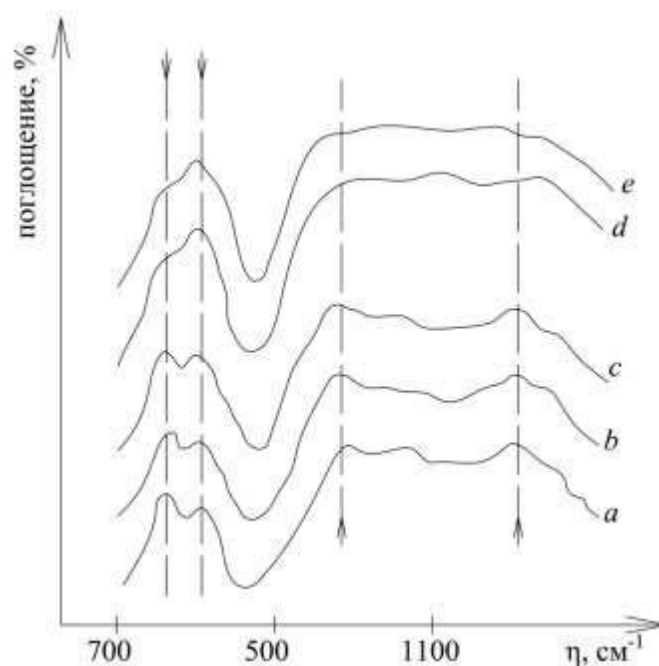


Рис. 6.25. ИК-спектры закалённых образцов $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$; a, b, c — в нормальной области политермы вязкости; d, e — в аномальной. Видно изменение ИК-спектра

Особенности на политермах вязкости воды

У воды известны особенности на политермах ряда свойств около $4\text{ }^\circ\text{C}$. В частности, здесь проходит через максимум плотность воды. Предполагается, однако, что политерма вязкости воды не имеет особенностей. Чтобы проверить это положение, Апакашев Р.А. представил справочные данные по вязкости воды [9] в дифференциальных координатах $d\ln\eta / d\ln T - T$. Как и в случае силикатных расплавов, в этих координатах становится заметной небольшая особенность типа точки перегиба, хотя в других координатах эта особенность зрительно незаметна, рис. 6.26. В Национальном бюро стандартов США (NBS) приняты несколько иные значения вязкости воды [9], однако отмеченная особенность выявляется и по этим данным.

Реальность обсуждаемой особенности подтверждается следующим фактом: при добавке к воде третбутилового спирта обсуждаемая особенность увеличивается, становится более явной, а при эвтектической концентрации 7,4 % выявляется уже вполне отчётливо и сопровождается значительным максимумом теплоёмкости (см. рис. 6.26). Многими методами надёжно выявляется превращение около 278 К в воде с добавкой 7,4 % спирта [115]; в частности, здесь изменяется характер дифрактограмм и светорассеяния. Около 278 К ($5\text{ }^\circ\text{C}$) отмечается аномальное

рассеяние света, подобное рассеянию в коллоидах или взвесьях; это свидетельствует о существовании структурных неоднородностей раствора с размером порядка длины волны падающего излучения [115]. Здесь предполагают расслоение раствора. Другое объяснение предполагает в растворе кластеры льдоподобной структуры, в которых и происходит фазовый переход.

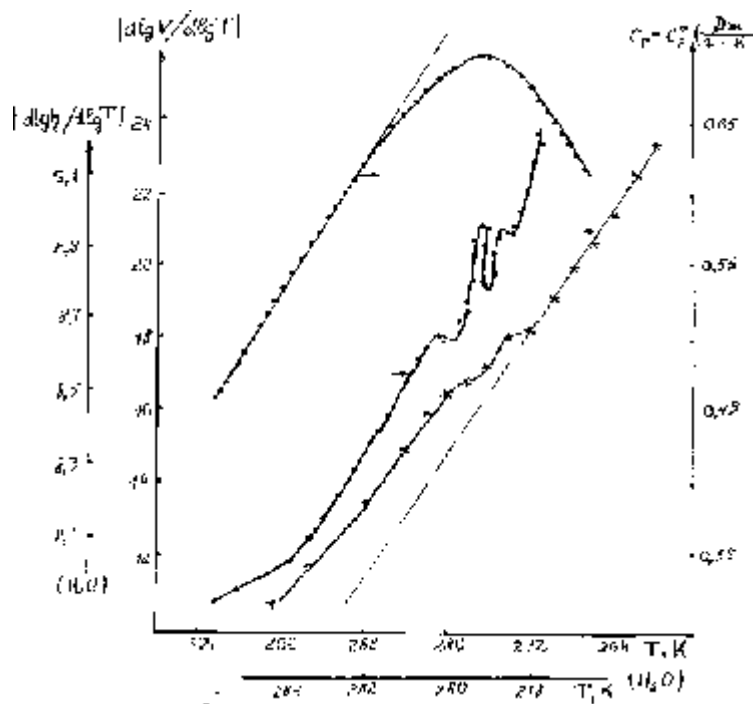


Рис. 6.26. Выявление особенности на политерме вязкости воды (звездочки) по справочным данным. При добавке 7,4 % третбутилового спирта особенность становится значительно больше, появляется и максимум теплоёмкости, характерный для полиморфных превращений [115]

Таким образом, достаточно представить справочные данные по вязкости воды в дифференциальных координатах, чтобы стала зрительно заметной особенность или аномалия на её политерме ее вязкости. При добавке третбутилового спирта эта аномалия увеличивается и переходит в превращение, фиксируемое многими методами.

Особенности политерм выявляются у различных жидкостей с разным типом химической связи: у жидких металлов, силикатных расплавов, у воды. Очевидно, это общие свойства жидкостей, не связанные со специфическими особенностями обычных химических связей.

Осцилляции

Как известно, при переходе из классической области в квантовую многие непрерывные плавные и монотонные зависимости сменяются дискретными, ступенчатыми, осциллирующими. По осциллирующим кривым изменяются, например, интенсивность излучения при интерференции, плотность электронных p-d-f-облаков в атоме, вероятность излучения молекулы или превращения частицы в зависимости от времени [12]. Осциллируют и ряд электронных свойств твёрдого тела, например, ток через два параллельных перехода сверхпроводник-изолятор. Осциллирующими получаются кривые намагничивания, причём в этом случае ещё и каждая восходящая или ниспадающая ветвь осцилляции оказывается в свою очередь осциллирующей кривой, получается «осцилляция в осцилляции» (см. рис. 6.27, а) [129].

Осциллируют в магнитном поле кинетические коэффициенты, связанные с переносом тепла, заряда, массы частиц. Разрабатывается теория таких осциллирующих свойств [129]. Осциллирует холловское электросопротивление в магнитном поле (см. рис. 6.27, в, кривая 1) и изменение электросопротивления в солях Бенгарда [130] (см. рис. 6.27, в, кривая 2). Энергия связи в цепочке из N атомов, связанных электронами, осциллирует в зависимости от N [12]. Видимо, по этой причине осциллирует температура плавления предельных углеводов в зависимости от длины цепи [54].

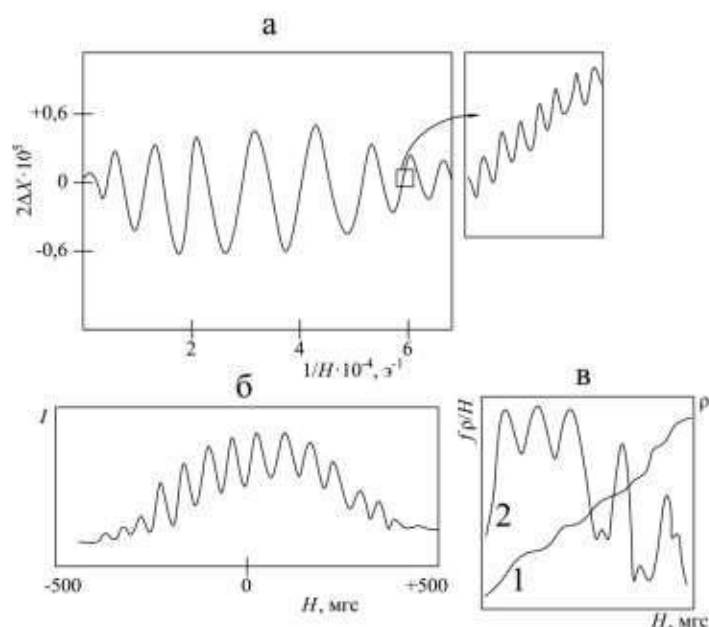


Рис. 6.27. Квантовые осцилляции электронных свойств твёрдого тела: а — кривая намагничивания [129], б — зависимость тока через переход Джозефсона от магнитного поля [12]; в — зависимость холловского сопротивления в магнитном поле (1) и магнитосопротивления в солях Бенгарда (2) [129, 28]

Однако атомарные свойства жидкостей и твёрдых тел, согласно традиционной молекулярной модели вещества, являются классическими, не связанными с квантовыми эффектами в атомарной системе, поэтому осцилляции не должны появляться, например, на кривых нарастания вязкости при охлаждении. Поэтому теоретики обычно «не признают» осцилляции атомарных свойств, и под их влиянием экспериментаторы нередко «сглаживают» появляющиеся в экспериментах осцилляции. В итоговых данных осцилляции трактуются как повышенный разброс точек, как ошибки эксперимента и др.

Потребовалось много драматических дискуссий и обсуждений для того, чтобы ряд экспериментаторов начали публиковать результаты измерений с несглаженными осцилляциями [24, 25]. Для надёжного выявления осцилляций часто требуется также повышенная плотность экспериментальных точек, чтобы каждая полуволна осцилляции имела, например, не менее 5–10 точек.

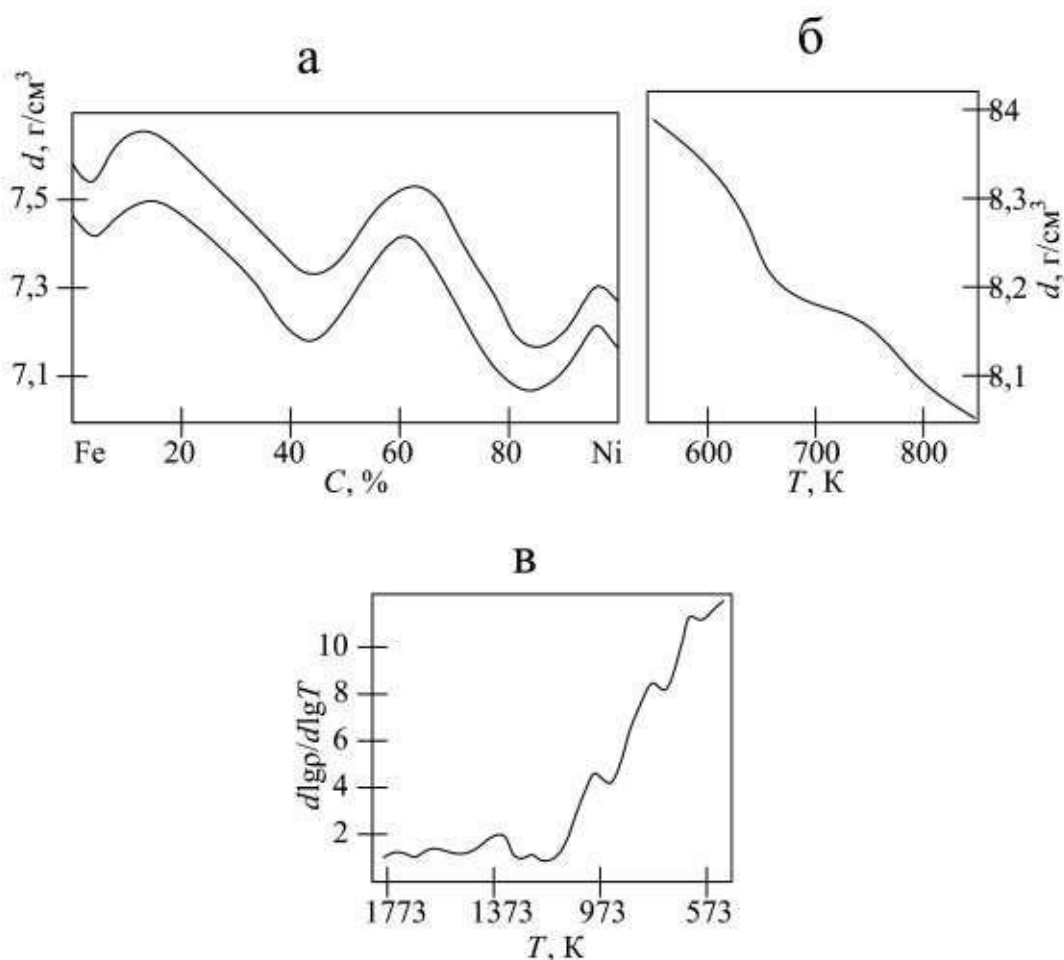


Рис. 6.28. Примеры осцилляций атомарных свойств расплавов:
 а — изотермы плотности расплавов системы Fe-Ni;
 б — политерма плотности эвтектического сплава Pb-Sn [132];
 в — политерма электропроводности бисиликата натрия [124]

Согласно предлагаемой молекулярной модели непростой жидкости затвердевание связано с нарастанием атомарных квантовых эффектов с «вымораживанием» определённых степеней свободы; нарастающая при охлаждении жёсткость структуры и механическая прочность обусловлены атомарными квантовыми эффектами, квантовыми запретами. Но если затвердевание — явление квантовое, то естественно ожидать появления осцилляций также и на кривых нарастания вязкости при охлаждении или изменении концентраций. Осцилляции атомарных свойств невозможны в традиционной модели и естественны в предлагаемой. Можно предполагать, что каждая волна осцилляций соответствует одинаковым изменениям квантового параметра $h\nu/kT$ или энтропии S .

Нами было отмечено [8], что справочные данные по вязкости, перенесённые в дифференциальные координаты $d\ln\eta/d\ln T - T$, часто дают политермы с осцилляциями. Большое число чётких осцилляций дали измерения [123, 124] с высокой плотностью экспериментальных точек на политермах вязкости и электропроводности, а также прецизионные измерения плотности расплавов по поглощению излучения [132], рис. (6.28 а,б) и др.

Много осцилляций выявляется на политермах и изотермах вязкости и других свойств расплавов на основе железа, а также на основе других переходных металлов [24]. Отмечены осцилляции на политермах скорости звука в полупроводниковых расплавах, термоэдс и растворимости в ионных жидкостях. Имеется много данных по концентрационным осцилляциям в металлических системах таких свойств, как скорость испарения, электросопротивление, термоэдс, интенсивность рентгеновского флуоресцирующего излучения, параметр решётки в твёрдом и среднее межатомное расстояние в жидком состоянии, размер островков в плёнках [132]. Имеются уже обзорные и обобщающие работы.

В металлических системах осцилляции атомарных свойств связывают в ряде случаев с осциллирующим характером эффективного потенциала межйонного взаимодействия, то есть с квантовыми осцилляциями электронной плотности; конечной причиной осцилляций считаются не атомарные, а электронные квантовые эффекты. Однако такие же осцилляции наблюдаются на политермах вязкости или ионной электропроводности расплавов при ионно-ковалентном или чисто ионном взаимодействии, рис. 6.30.

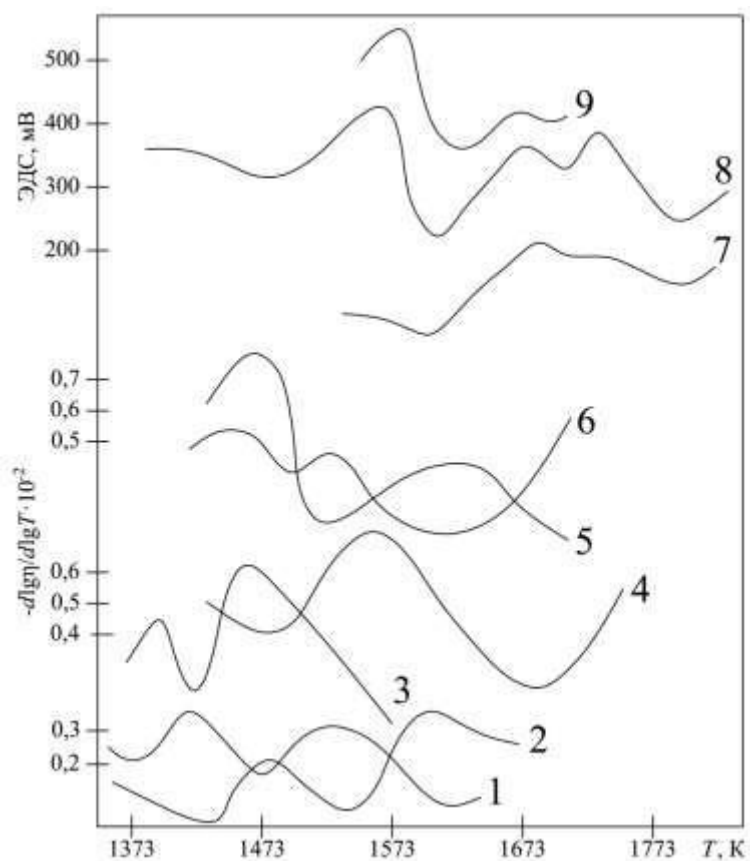


Рис. 6.29. Осцилляции термоэдс и политерм вязкости силикатных расплавов [123]

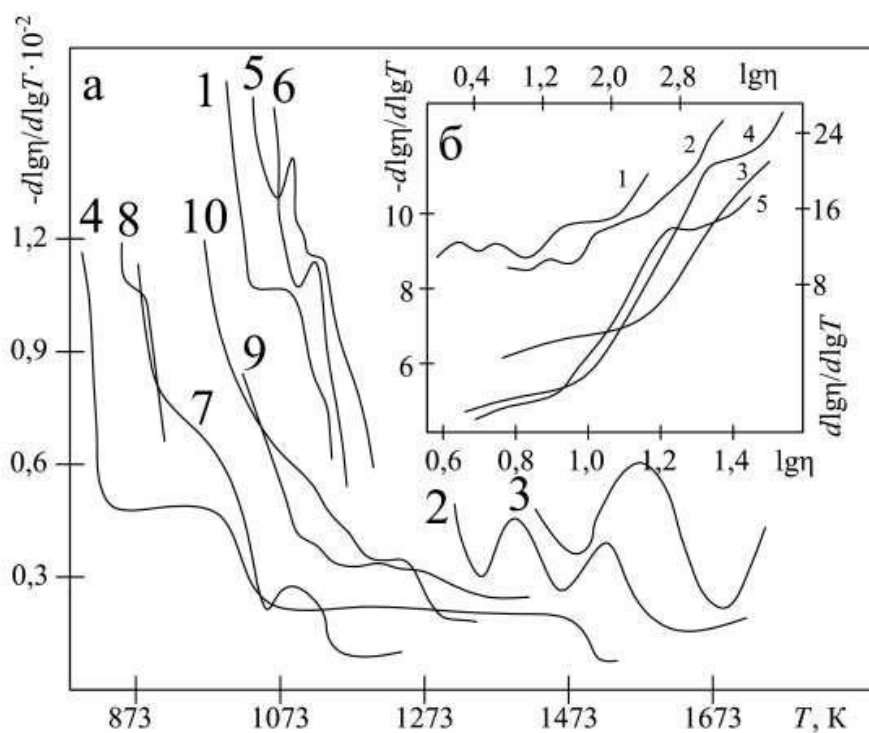


Рис. 6.30. Политермы температурного коэффициента вязкости оксидно-солевых расплавов [123]

С большей или меньшей точностью в различных данных выявляется следующая тенденция: волна осцилляции приходится на интервал температуры или концентрации, соответствующий изменению энтропии S примерно на $0,3R$. Часто осцилляции следуют с интервалом 5–10 % по концентрации как в жидком, так и в твёрдом состоянии.

Разность энтропий ΔS жидкого железа и никеля составляет примерно

$$\Delta S = S_{Ni} - S_{Fe} = 0,9R$$

на изотерме плотности системы Fe-Ni от чистого железа до никеля наблюдается, соответственно, $0,9/0,3 = 3$ три волны осцилляций (рис. 6.28 а); в среднем волна приходится на интервал $\Delta S \approx 0,3R$. В системах Fe-Cr, Fe-C, Al-Ti разность свойств и ΔS компонентов больше и, соответственно, больше волн выявляется на изотермах плотности [132]. На политерме плотности жидкого эвтектического расплава Pb-Sn волна осцилляции приходится примерно на интервал температуры от 650 до 750 К, в котором изменение абсолютной температуры ΔT несколько превышает 10 %, а изменение энтропии $\Delta S \approx 0,3R$. Осцилляции на политермах вязкости силикатных расплавов при 1 500–2 000 К имеют длину 150–200 К на волну при $\Delta T/T$ 10 % и $\Delta S = 0,3R$ (или несколько больше).

Таким образом, в рассмотренных случаях на волну осцилляций каждый раз приходится изменение энтропии примерно на $\Delta S \approx 0,3R$ и соответственно, квантового параметра $h\nu/kT$ примерно на 10 %, независимо от того, вызывается ли рост вязкости и «твердение» расплава понижением температуры или же добавками компонента, повышающего стабильность структуры.

К настоящему времени накоплен уже обширный экспериментальный материал по осцилляциям атомарных свойств в интервале затвердевания. Такие осцилляции, характерные для квантовых зависимостей, согласуются с предположением о том, что затвердевание обусловлено нарастанием интенсивности атомарных квантовых эффектов, переходом атомарной системы в квантовую область.

При внимательном просмотре литературы нетрудно при необходимости намного увеличить число особенностей на политермах, которые соответствуют определению структурного превращения в жидкости. Нетрудно также увеличить число рассматриваемых осцилляций на политермах коэффициентов вязкости, диффузии и др. Такие осцилляции характерны для квантовых закономерностей.

Заключение к главе 6

Выявляются четкие корреляции между параметрами затвердевания и показателями «степени квантовости» атомарной системы. Легкие элементы имеют приведенную температуру плавления в 2–5 раз больше по сравнению с тяжелыми элементами и в 5–10 раз больше по сравнению с традиционной компьютерной моделью. Интенсивные квантовые эффекты выступают как фактор, способствующий ранней кристаллизации при более высокой температуре. Предельным случаем кристаллизации за счет интенсивных квантовых эффектов при минимальном упорядочивающем действии обычных химических связей является кристаллизация гелия при 1,8 К и давлении 25 атм. Противоположным предельным случаем является образование жидких кристаллов и «критическое плавление» при высоких температурах, к которому приближаются реальные вещества при высоких давлениях (10^4 – 10^5) атмосфер. В обоих пределах получаются, видимо, вещества почти без механической прочности типа жидких кристаллов. Обычные прочные кристаллические вещества получаются в тех случаях, когда упорядочение-кристаллизация идет при значительном упорядочивающем действии обычных связей и при значительной доле квантово-вымороженных атомов не менее примерно 10 %.

Часто считается, что тепловой эффект затвердевания соответствует упорядочению-кристаллизации, при которой координационное число (или число связей) возрастает, например, от (10–11) в жидкости до 12 в кристалле. Но на графиках теплоемкости выявляются максимумы стеклования, с общей площадью (теплотой) примерно такой же, как и при кристаллизации. Выявляется также теплоты предплавления и предкристаллизации. Тепловой эффект сопровождает не упорядочение, а рост жесткости структуры, даже если при этом не изменяется координационное число и рентгенограмма.

Лишь легкие элементы образуют жесткие молекулярные структуры, и, соответственно, легкоплавкие молекулярные кристаллы с четко обособленными молекулами. У кристаллического водорода внутримолекулярная связь Н-Н имеет энергию в 400 раз больше, чем все межмолекулярные взаимодействия. В ряду кристаллических веществ типа Э₂ от водорода Н₂ до йода J₂ приведенная температура плавления монотонно возрастает в 40 раз при увеличении атомного веса А от 1 до 129. Температура плавления Т_{пл} увеличивается в 28 раз, от 14 К до 387 К. Если у водорода внутримолекулярные взаимодействия в 400 раз прочнее межмолекулярных, то кристаллический йод — это уже атомарное вещество без признаков выделенных молекул.

В широком интервале затвердевания экспериментальные значения энергий активации E увеличиваются при охлаждении и стекловании пропорционально T^{-n} , часто как T^{-2} , в ряде случаев E пропорциональны доле квантово-вымороженных атомов. У воды рост энергии активации вязкости прослеживается от незначительных величин при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $E = 35RT$ в точке стеклования $T_{\text{ст}} = -138\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если происходит кристаллизация, то значительная часть роста E (например, от 30 % до 70 %) происходит скачком в точке плавления. Однако рост жесткости структуры и E у кристаллических веществ продолжается еще и ниже температуры плавления, на интервале, например, $100\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего достигается «точка стеклования» кристаллического вещества и E более не растут при дальнейшем охлаждении.

При обычном графическом определении энергий активации E и предэкспонентных множителей получается компенсационный эффект КЭФ: изменения энергий активации E компенсируются изменениями предэкспоненциальных множителей на долю $\beta = n/(n + 1)$, часто на (50–90) %. Интересно, что столь же интенсивные компенсационные эффекты выявляются при анализе скорости химических реакций. Очевидно, энергии активации реакций E_x также убывают при нагреве пропорционально T^{-n} , часто как T^{-2} . Внутримолекулярная структура, которая определяет величину E_x , «размякает» при нагреве качественно так же, как и структура стекла, в ряде случаев E_x пропорциональны доле квантово-вымороженных атомов, входящих в молекулу.

Лед имеет жесткую кристаллическую решетку, структуру с точными значениями межплоскостных расстояний и углов между кристаллографическими плоскостями. Вода сохраняет в размытом виде элементы ближнего порядка структуры льда. Выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и далее в закритической области жесткость структуры и E становятся незаметными, очевидно, исчезают отмеченные элементы структуры, получается «безструктурный» плотный молекулярный газ.

Согласно зависимости $E_x = E_0T^{-n}$, при металлургических температурах (2 000 К) становятся незаметными жесткость внутримолекулярной структуры и энергетические барьеры E_x , преодолеваемые при реакциях. Если в молекулах воды точно определены углы между связями и межатомные расстояния, то около 2 000 К эти элементы внутримолекулярной структуры также будут размыты и незаметны. Молекулярная вода превратится в атомарный плотный газ, в раствор водорода и кислорода, в котором соотношение компонентов может меняться в широких пределах.

В металлургических расплавах вода, углеводороды и другие молекулярные жидкости действительно предстают в виде атомарных растворов. Те перегруппировки атомов, которые при низких температурах идут как медленные химические реакции с высокими E_x , около 2 000 К протекают как безактивационные ($E_x \sim 0$) быстрые физические процессы растворения и расслоения растворов произвольного состава. Здесь уже нет соединений с точным составом, жесткой структурой и с высокими E_x . Здесь «заканчивается химия» в виде межмолекулярных реакций.

Практически реакции становятся быстрыми и идут в диффузионном режиме уже при температурах порядка 1 000 °С. Видимо, здесь можно довести до равновесия почти любую межмолекулярную реакцию, например, за 1 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Льоци, М.* История физики / М. Льюис. — Москва : Мир, 1970. — 465 с.
2. *Крокстон, К.* Физика жидкого состояния / К. Крокстон. — Москва : Мир, 1978. — 400 с.
3. *Марч, М., Том, М.* Движение атомов в жидких металлах / М. Марч, М. Том. — Москва : Металлургия, 1980. — 240 с.
4. Физика простых жидкостей / под редакцией Г. Темперли. — Москва : Мир, 1971. — 206 с.
5. *Френкель, Я. И.* Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. — Ленинград : Физматгиз, 1959. — 370 с.
6. Квантовые жидкости и кристаллы / под редакцией А. С. Боровика-Романова ; перевод с английского. — Москва : Мир, 1979. — 336 с.
7. *Павлов, В. В.* Затвердевание и его молекулярная модель / В. В. Павлов. — Москва : Наука, 1985. — 200 с.
8. *Павлов, В. В.* О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания. — Екатеринбург : Издание УГГА, 1997. — 392 с.
9. Справочник химика. Т. 1. — Ленинград : Химия, 1971. — 1071 с.
10. *Мазурин, О. В., Стрельцина, М. В., Швайко-Швайковская, Т. П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов : справочник. В 6 томах / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская. — Ленинград : Наука, 1975–1998.
11. *Полухин, В. А., Ватолин, Н. А.* Моделирование аморфных металлов / В. А. Полухин, Н. А. Ватолин. — Москва : Наука, 1985. — 286 с.
12. *Фейнман, Р., Лейтон, Р., Сэндс, М.* Фейнмановские лекции по физике. Т. 1–9 / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. — Москва : Мир, 1977.
13. *Есельсон, Б. Н. и др.* Свойства жидкого и твердого гелия / Б. Н. Есельсон и др. — Москва : Издательство стандартов, 1978. — 128 с.
14. *Кубо, Р.* Термодинамика необратимых процессов / Р. Кубо ; перевод с английского. — Москва : Иностранная литература, 1962. — 178 с.
15. *Павлов, В. В., Манов, В. П.* // Журнал физической химии. — 1977. — Т. 51. — № 2. — С. 732–735.
16. *Павлов, В. В., Амдур, А. М.* // Журнал физической химии. — 1976. — Т. 50. — № 4. — С. 968–972.
17. *Дорфман, Я. Г.* Всемирная история физики. В 2 частях / Я. Г. Дорфман. — Москва : Наука, 1974, 1979. — Ч. 1. — 1974. — 350 с.; Ч. 2. — 1979. — 320 с.

18. *Джуа, М.* История химии / М. Джуа ; перевод с английского. — Москва : Мир, 1975. — 480 с.
19. *Цейтен, Г.* История математики. В 2 томах / Г. Цейтен ; перевод с немецкого. — Москва : Гостехиздат, 1935. — Т. 1. — 426 с.; Т. 2. — 385 с.
20. *Бражкин, В. В., Ляпин, А. Г., Рыжов, В. Н. и др.* Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? / В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов и др. // Успехи физических наук. — 2012. — Т. 182. — № 11. — С. 1137–1156.
21. Физико-химические свойства элементов : справочник / под редакцией Г. В. Самсонова. — Киев : Наукова думка, 1965. — 810 с.
22. *Абросимова, Г. Е.* Эволюция структуры аморфных сплавов / Г. Е. Абросимова // Успехи физических наук. — 2011. — Т. 181. — № 12. — С. 1265–1281.
23. *Такака, М.* // Journal of the Physical Society of Japan. — 1982. — Vol. 51. — № 10. — P. 3075–3078; 1983. — Vol. 52. — № 9. — P. 2970–2972.
24. *Баум, Б. А., Хасин, Г. А., Тягунов, Г. В.* Жидкая сталь / Б. А. Баум, Г. А. Хасин, Г. В. Тягунов. — Москва : Metallurgia, 1984. — 208 с.
25. *Duwez, P., Willens, R.-A., Klement, W.-J.* Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys / P. Duwez, R.-A. Willens, W.-J. Klement // Journal of Applied Physics. — 1960. — № 31. — P. 1136.
26. *Дерягин, Б. В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. — Москва : Наука, 1986. — 204 с.
27. *Белащенко, Д. К.* Кинетические свойства жидких металлических сплавов / Д. К. Белащенко // Известия АН СССР. ОТН. Metallurgia и топливо. — 1960. — № 6. — С. 89–93.
28. *Ролов, Б. Н.* Размытые фазовые переходы / Б. Н. Ролов. — Рига : Зинатне, 1972. — 420 с.
29. *Майборода, В. П.* // Украинский физический журнал. — 1991. — № 6. — С. 68–71; № 7. — С. 274–276; 1992. — № 3. — С. 139–142; 1993. — № 2. — С. 78–79.
30. *Есин, О. А., Гельд, П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2 / О. А. Есин, П. В. Гельд. — Москва : Metallurgizdat, 1966. — 720 с.
31. *Кобеко, П. П.* Аморфные вещества / П. П. Кобеко. — Москва ; Ленинград : Гостехиздат, 1952. — 375 с.
32. *Рейнер, М.* Реология / М. Рейнер. — Москва : Наука, 1965. — 704 с.

33. Прочность, устойчивость, колебания : справочник. — Москва : Гостехиздат, 1969. — 805 с.
34. *Иванова, В. В.* // Циклическая прочность металлов. — Москва : Изд-во АН СССР, 1962. — С. 45–98.
35. *Регель, В. Р., Слуцкер, А. Б., Томашевский, В. Д.* Кинетическая теория прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. Б. Слуцкер, В. Д. Томашевский. — Москва : Наука, 1974. — 302 с.
36. *Ломоносов, М. В.* Избранные труды. В 2 томах. Т. 2 / М. В. Ломоносов. — Москва : Наука, 1989. — 420 с.
37. *Fischer, I., Watts, B.* // Australian Journal of Physics. — 1972. — Vol. 25. — P. 5–13.
38. *Евсеев, А. М., Лимберский, А. Ф.* // Доклады Академии наук СССР. — 1974. — С. 1333–1335.
39. *Shibuta, Yasushi, Sakane.* // Acta Materialia. — 2016. — № 105. — P. 328–337.
40. *Liu Sida, Li.* // Materials @ Design. — 2015. — № 85. — P. 60–66.
41. *Маннинг, Д.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Д. Маннинг. — Москва : Мир, 1971. — 204 с.
42. *Киттель, Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель ; перевод с английского. — Москва : Мир, 1978. — 715 с.
43. *Carozza, R., Vanossi, A., Benassi, A., Tosatti, E.* // Journal of Chemical Physics. — 2015. — № 142(6).
44. *Yun-Fei; Liu, Rang-Su.* // Computational Materials Science. — 2015. — № 98. — P. 1–9.
45. *Анатомия кризисов / под редакцией академика В. Н. Котлякова.* — Москва : Наука, 1999. — 238 с.
46. *Энгельс, Ф.* Диалектика природы / Ф. Энгельс. — Москва : Политиздат, 1982. — 339 с.
47. *Малыгин, Н. А.* Название / Н. А. Малыгин // Успехи физических наук. — 2011. — № 181 (11). — С. 1129–1156.
48. *Баум, Б. А.* Металлические жидкости / Б. А. Баум. — Москва : Наука, 1979. — 116 с.
49. *Кропоткин, П. А.* Современная наука и анархия / П. А. Кропоткин. — Москва : Правда, 1990. — 639 с.
50. *Кащенко, М. П., Чащина, В. Г.* Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов / М. П. Кащенко, В. Г. Чащина // Успехи физических наук. — 2011. — № 181 (4). — С. 345–364.

51. *Полухин, В. А., Ватолин, Н. А.* Стабильность и термическая эволюция кластеров переходных металлов и кремния / В. А. Полухин, Н. А. Ватолин // *Успехи химии.* — 2015. — № 84. — С. 498–539.
52. *Белащенко, Д. К.* // *Соросовский образовательный журнал.* — 2007. — Т. 7. — № 8. — С. 44–50.
53. *Лойцянский, А. Г.* *Механика жидкости и газа* / А. Г. Лойцянский. — Москва : Наука, 1973. — 847 с.
54. *Уббеллоде, А. Р.* *Плавление и кристаллическая структура* / А. Р. Уббеллоде. — Москва : Иностранная литература, 1969. — 296 с.
55. *Стишов, А. Н.* *Термодинамика плавления простых веществ* / А. Н. Стишов // *Успехи физических наук.* — 1974. — № 1 (114). — С. 3–40.
56. *Лагарьков, А. Н., Сергеев, В. М.* *Метод молекулярной динамики в статистической физике* / А. Н. Лагарьков, В. М. Сергеев // *Успехи физических наук.* — 1978. — № 1 (125). — С. 409–448.
57. *Углев, Н. П., Углев, С. Н.* *Сверхтекучесть на межфазной границе жидкого металла и твердого тела* / Н. П. Углев, С. Н. Углев // *Конденсированные среды и межфазные границы.* — 2014. — Т. 16. — № 4. — С. 503–512.
58. *Новохатский, И. А., Архаров, В. И., Кисунько, В. З.* // *Доклады Академии наук СССР.* — 1973. — Т. 208. — С. 334–337.
59. *Френкель, Я. И.* *Введение в теорию металлов* / Я. И. Френкель. — Москва : Физматгиз, 1949. — 286 с.
60. *Филиппов, Р. А.* *Теория соответственных состояний и подобия* / Р. А. Филиппов. — Москва : Наука, 1982. — 375 с.
61. *Физическая энциклопедия. В 5 томах* / под редакцией А. М. Прохорова. — Москва : Наука, 1998.
62. *Евсеев, А. М., Френкель, М. Я.* // *Журнал физической химии.* — 1973. — Т. 47. — № 5. — С. 1333–1335.
63. *Wu, Y.-Q., Shen, T., Lu, X.-M.* // *Acta Physico-Chimica Sinica.* — 2013. — № 29 (2). — P. 245–249.
64. *Лейбфрид, Г.* *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* / Г. Лейбфрид. — Москва ; Ленинград : Издательство иностранной литературы, 1963. — 198 с.
65. *Борн, М., Хуан, К.* *Динамическая теория кристаллических решеток* / М. Борн, К. Хуан. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1958. — 184 с.
66. *Скрипов, В. П.* *Метастабильная жидкость* / В. П. Скрипов. — Москва : Наука, 1972. — 282 с.

67. Дембовский, С. А., Чечеткина, Е. А. Стеклообразование / С. А. Дембовский, Е. А. Чечеткина. — Москва : Наука, 1990. — 277 с.
68. Alder, B.-Y. // *Physics Letters*. — 1964. — Vol. 12. — P. 317–319.
69. Rahman, A. // *Physical Review A*. — 1964. — Vol. 136. — P. 405–406.
70. Ashurst, W.-T., Hoover, W.-C. // *Physical Review Letters*. — 1973. — Vol. 31. — P. 206–207; 1975. — Vol. 11. — № 2. — P. 658–659.
71. Carfinkel, H.-M. // *Journal of Applied Physics*. — 1966. — Vol. 37. — № 5. — P. 2169–2173.
72. Белащенко, Д. К. Компьютерное моделирование жидких металлов / Д. К. Белащенко // *Успехи физических наук*. 2013. — № 183, 183 (12). — С. 1281–1322.
73. Павлов, В. В. Несообразности металлургии. Их устранение / В. В. Павлов. — Екатеринбург : Издание УГГУ, 2013. — 212 с.
74. Эванс, Д., Хэпли, Д., Гесс, З. Неньютоновские явления в простых жидкостях / Д. Эванс, Д. Хэпли, З. Гесс // *Физика за рубежом*. — Москва : Мир, 1968. — С. 29–51.
75. Байрон, Р., Кертис, Ч. Удивительные полимерные жидкости / Р. Байрон, Ч. Кертис // *Физика за рубежом*. — Москва : Мир, 1968. — С. 52–74.
76. Мисочко, О. В. Неклассические состояния возбуждений кристаллической решётки: сжатые и запутанные фононы / О. В. Мисочко // *Успехи физических наук*. — 2013. — № 183 (9). — С. 917–933.
77. Гиршфельдер, Д., Кертис, Ч., Берд, Р. Молекулярная теория газов и жидкостей / Д. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1961. — 702 с.
78. Харьков, Е. И., Лысов, В. И., Фёдоров, В. Е. Физики жидких металлов / Е. И. Харьков, В. И. Лысов, В. Е. Фёдоров. — Киев : Вища школа, 1979. — 204 с.
79. Глестон, А., Лейдлер, К., Эйринг, Г. Теория абсолютных скоростей реакций / А. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1948. — 292 с.
80. Корнфельд, М. О., Рывкин, М. М. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 1939. — Т. 9. — С. 595–599.
81. Сандитов, Д. С., Бартнев, Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур / Д. С. Сандитов, Г. М. Бартнев. — Новосибирск : Наука, 1982. — 355 с.
82. Стрикленд-Констебл, Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации / Р. Ф. Стрикленд-Констебл. — Ленинград : Недра, 1971. — 206 с.

83. *Pavlov, V., Potapov, A., Korosteleva, N.* // Zeitschrift für Naturforschung. — 2008. — № 63a. — S. 329–338.
84. *Браун, Н.* // Интерметаллические соединения. — Москва : Metallurgia, 1990. — С. 178–196.
85. *Баженов, А. М.* : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск, УПИ, 1984.
86. *Полюхин, В. А.* : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск, УНЦ АН СССР, 1987.
87. *Базылев, А. В.* : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск, УПИ, 1990.
88. *Чесноков, А.С.* : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск, УНЦ АН СССР, 1990.
89. *Назаренко В. И.* : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск, УНЦ АН СССР, 1988.
90. *Полухин, В. А., Ухов, В. Ф., Дзугутов, М. М.* Компьютерное моделирование динамических и структурных свойств жидких металлов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ / В. А. Полухин, В. Ф. Ухов, М. М. Дзугутов. — Москва : Наука, 1979. — № 1 (15). — 96 с.
91. *Полухин, В. А., Ухов, В. Ф., Дзугутов, М. М.* Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов / В. А. Полухин, В. Ф. Ухов, М. М. Дзугутов. — Москва : Наука, 1981. — 323 с.
92. *Юшенко, В. С., Гривцов, А. Г., Щукин, Е. Д.* // Доклады Академии наук СССР. — 1976. — Т. 219. — № 1. — С. 162–165.
93. *Проценко, С. И., Скрипов, В. П.* // Журнал физической химии. — 1981. — Т. 55. — № 10. — С. 2481–2483.
94. *Полухин, В. А., Назаренко, В. И., Ухов, В. Ф.* // Журнал физической химии. — 1980. — Т. 54. — № 3. — С. 102–107.
95. *Bradery, R.-S., Druri, T.* // Transactions of the Faraday Society. — 1979. — Vol. 75. — P. 1848–1852.
96. *Tanaka, M.* // Journal of the Physical Society of Japan. — 1982. — Vol. 51. — № 10. — P. 3075–3078.
97. *Tanaka, M.* // Journal of the Physical Society of Japan. — 1983. — Vol. 52. — № 9. — P. 2970–2972.
98. *Hsu, G., Rahman, A.* // Journal of the Chemical Physics. — 1979. — Vol. 71. — P. 4974–4978.
99. *Broughton, J.-Q., Gilmer, G.-H., Jackson, K.-A.* // Physical Review Letters. — 1982. — Vol. 49. — № 20. — P. 1496–1500.

100. *Мессбауэр, Р.* Резонансная спектроскопия γ -излучения / Р. Мессбауэр. — Москва : Знание, 1970. — 130 с.
101. *Скрипов, В. П.* // Журнал физической химии. — 1986. — № 1. — С. 175–179.
102. *Корнфельд, М. И.* Упругость и прочность жидкостей / М. И. Корнфельд. — Москва ; Ленинград : Гостехиздат, 1951. — 108 с.
103. *Жданов, Г. С.* Физика твердого тела / Г. С. Жданов. — Москва : Изд-во МГУ, 1961. — 164 с.
104. *Григорович, В. К.* Жаропрочность и диаграммы состояния / В. К. Григорович. — Москва : Metallurgia, 1969. — 448 с.
105. *Гегузин, Я. Е.* Почему и как исчезает пустота / Я. Е. Гегузин. — Москва : Наука, 1976. — 208 с.
106. *Ухов, В. Ф., Ватолин, Н. А., Гельчинский, Б. Р. и др.* Межчастичное взаимодействие в жидких металлах / В. Ф. Ухов, Н. А. Ватолин, Б. Р. Гельчинский и др. — Москва : Наука, 1979. — 285 с.
107. *Pauling, L.* // Nature. — 1985. — Vol. 317. — P. 512.
108. *Ленинских, Б. М., Телицын, И. И.* Физико-химические закономерности модифицирования железоуглеродистых расплавов / Б. М. Ленинских, И. И. Телицын. — Москва : Наука, 1986. — 98 с.
109. *Чистяков, И. Г.* Жидкие кристаллы / И. Г. Чистяков. — Москва : Наука, 1966. — 182 с.
110. *Калвер, Р., Томпкинс, Ф.* Катализ / Р. Калвер, Ф. Томпкинс ; перевод с английского. — Москва : Иностранная литература, 1963. — С. 79–148.
111. *Ватолин, Н. А., Пастухов, Э. А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов. — Москва : Наука, 1980. — 186 с.
112. *Баум, Б. А., Тягунов, Г. В., Третьякова, Е. Е., Цепелев, В. С.* // Расплавы. — 1991. — № 1. — С. 16–33.
113. *Павлов, В. В., Апакашев, Р. А., Лирова, Б. И.* // Расплавы. — 1989. — № 4. — С. 47–53.
114. *Островский, О. И., Григорян, В. А., Вишкарёв, А. Ф.* Свойства металлических расплавов / О. И. Островский, В. А. Григорян, А. Ф. Вишкарёв. — Москва : Metallurgia, 1988. — 304 с.
115. *Анисимов, М. А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М. А. Анисимов. — Москва : Наука, 1987. — 271 с.
116. *Уразовский, А. Н.* Молекулярный полиморфизм / А. Н. Уразовский. — Москва : Наука, 1958. — 204 с.

117. *Френкель, В. Я.* Яков Ильич Френкель / В. Я. Френкель. — Москва ; Ленинград : Наука, 1983. — 473 с.
118. *Гегузин, Я. Е.* Физика спекания / Я. Е. Гегузин. — Москва : Наука, 1967. — 360 с.
119. *Апакашев, Р. А., Павлов, В. В.* // Расплавы. — 1992. — № 4. — С. 97–100.
120. *Папков, С. П.* Студнеобразное состояние полимеров / С. П. Папков. — Москва : Химия, 1974. — 255 с.
121. *Михин, Н. М.* Внешнее трение твёрдых тел / Н. М. Михин. — Москва : Наука, 1977. — 221 с.
122. *Гладкий, В. М.* : дис. ... д-ра хим. наук. — Свердловск, УрО РАН, 1992.
123. *Апакашев, Р. А.* : дис. ... канд. хим. наук. — Свердловск, СГИ, 1986.
124. *Донцов, В. И.* : дис. ... канд. хим. наук. — Свердловск, СГИ, 1987.
125. *Уманский, Я. С.* Рентгенография металлов / Я. С. Уманский. — Москва : Металлургиздат, 1960. — 178 с.
126. *Масленников, Ю. И.* : дис. ... канд. хим. наук. — Свердловск, УПИ, 1979.
127. *Данилов, В. И.* Строение и кристаллизация жидкостей / В. И. Данилов. — Киев : Вища школа, 1956. — 298 с.
128. *Верма, А., Кришна, П.* Полиморфизм и политипизм в кристаллах / А. Верма, П. Кришна. — Москва : Мир, 1984. — 274 с.
129. *Вонсовский, С. В.* Магнетизм / С. В. Вонсовский. — Москва : Наука, 1971. — 1032 с.
130. *Chaikin, P. M., Greene, R. L.* // Physics Today. — 1986. — Vol. 5. — P. 24–38.
131. *Волькенштейн, М. В.* Строение и физические свойства молекул / М. В. Волькенштейн. — Москва ; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1955. — 589 с.
132. *Попель, П. С.* : дис. ... д-ра физ-мат. наук. — Свердловск, УПИ, 1988.
133. *Рабинович, М. И., Сущик, М. М.* Регулярная и хаотическая динамика структур и течений жидкости / М. И. Рабинович, М. М. Сущик // Успехи физических наук. — 1990. — № 1 (160). — С. 3–64.
134. *Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М.* Теоретическая физика. В 10 томах. Т. 7. Гидродинамика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : Наука, 1986. — 620 с.
135. *Смирнов, В. И.* Курс высшей математики. В 5 томах. Т. 2 / В. И. Смирнов. — Москва : Наука, 1965. — 655 с.

136. Современная кристаллография. В 4 томах. Т. 3. — Москва : Наука, 1981. — 674 с.
137. *Веснин, Ю. И.* О зависимости свойств кристалла от его размера / Ю. И. Веснин. — Новосибирск : Изд-во ИНХ СО АН СССР, 1979. — 245 с.
138. *Алесковский, В. Б.* Курс химии надмолекулярных соединений / В. Б. Алесковский. — Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1990. — 282 с.
139. *Вол, А. Е.* Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 4 томах / А. Е. Вол. — Москва : Физматгиз, 1962.
140. Диаграммы состояния оксидно-солевых систем : справочник. В 2 томах / под редакцией В. И. Смирнова. — Москва : Физматгиз, 1965.
141. *Шахпаронов, М. И.* Введение в молекулярную теорию растворов / М. И. Шахпаронов. — Москва : Гостехиздат, 1956. — 182 с.
142. *Shechtman, D., Blech, I.* // *Physical Review Letters*. — 1984. — Vol. 53. — P. 2477–2480.
143. *Павлов, В. В., Апакашев, Р. А.* // *Журнал физической химии*. — 1986. — № 1. — С. 64–67.
144. *Юм-Розери, В.* Введение в физическое металловедение / В. Юм-Розери. — Москва : Metallurgia, 1965. — 384 с.
145. *Панченков, Г. М.* Теория вязкости жидкостей / Г. М. Панченков. — Москва ; Ленинград : Гостехиздат, 1947. — 278 с.
146. *Набарро, Ф. Р., Базинский, Э. С., Холт, Д. Б.* Пластичность чистых монокристаллов / Ф. Р. Набарро, Э. С. Базинский, Д. Б. Холт. — Москва : Metallurgizdat, 1967. — 306 с.
147. *Ангелов, Г. И.* Ультразвук в промышленности / Г. И. Ангелов. — Москва : Metallurgia, 1974. — 147 с.
148. *Leffler, J.-E.* // *Journal of Organic Chemistry*. — 1955. — № 20. — P. 1202.
149. *Шурыгин, П. М.* : дис. ... д-ра техн. наук. — Свердловск, УПИ, 1967.
150. *Бучаченко, А. Л., Сагдеев, Р. З., Салихов, К. М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов. — Новосибирск : Наука, 1978. — 296 с.
151. *Паулинг, Л.* Природа химической связи / Л. Паулинг. — Москва ; Ленинград : Госхимиздат, 1947. — 440 с.
152. *Новиков, И. И., Портной, В. К.* Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном / И. И. Новиков, В. К. Портной. — Москва : Metallurgia, 1981. — 168 с.

153. Упругость и неупругость металлов / перевод с английского Л. А. Шубиной. — Москва : Иностранная литература, 1954. — 396 с.
154. *Маэно, Н.* Наука о льде / Н. Маэно. — Москва : Мир, 1988. — 231 с.
155. *Дерягин, Б. В., Будаев, О. Р., Муллер, В. М.* Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, О. Р. Будаев, В. М. Муллер. — Москва : Наука, 1985. — 398 с.
156. *Дерягин, Б. А., Федякин, Н. Н., Талаев, Н. В.* // Исследования в области поверхностных сил. — Москва : Наука, 1974. — С. 49–59.
157. *Булгадаев, А. В.* // Поверхностные силы в тонких плёнках и устойчивость коллоидов. — Москва : Наука, 1974. — С. 56–58.
158. *Будаев, О. Р., Занданова, К. Т., Дерягин, Б. А., Базарян, У. Б.* // Поверхностные силы в тонких плёнках и устойчивость коллоидов. — Москва : Наука, 1974. — С. 198–205.
159. *Киселёв, А. Б., Лиопо, В. А., Мецик, Н. С.* // Поверхностные силы в тонких плёнках. — Москва : Наука, 1972. — С. 69–71.
160. *Дерягин, Б. В.* Поверхностные силы в тонких плёнках и устойчивость коллоидов / Б. В. Дерягин. — Москва : Наука, 1974. — С. 5–11.
161. *Бондаренко, Н. Ф., Нерпин, С. В.* // Исследования в области поверхностных сил. — Москва : Наука, 1972. — С. 94–98.
162. *Чураев, Н. В., Горохов, М. М.* // Поверхностные силы в тонких плёнках и дисперсных системах. — Москва : Наука, 1972. — С. 88–98.
163. *Дерягин, Б. В.* // Исследования в области поверхностных сил. — Москва : Наука, 1964. — С. 3–10.
164. *Хлынов, В. В., Пастухов, Б. А., Грузман, Б. М.* // 100 лет теории капиллярности Гиббса. — Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1972. — С. 190–192.
165. *Найдич, Ю. В., Костюк, Б. В., Колесниченко, Г. А., Шайкевич, С. С.* Смачиваемость в системе «металлический расплав — тонкая металлическая пленка — неметаллическая подложка» / Ю. В. Найдич, Б. В. Костюк, Г. А. Колесниченко, С. С. Шайкевич // Физическая химия сверхтвёрдых материалов. — Киев : Наукова думка, 1975. — С. 15–27.
166. *Дерягин, Б. В.* // Коллоидный журнал. — 1940. — № 4. — С. 291–297.
167. *Адамсон, А.* Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. — Москва : Мир, 1979. — 567 с.
168. *Любенски, Т. С., Пинкус, Ф. А.* Суперполимеры, ультраслабые твёрдые тела и агрегаты / Т. С. Любенски, Ф. А. Пинкус // Физика за рубежом. — Москва : Мир, 1986. — С. 267–290.
169. *Горелик, С. С.* Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик. — 2-е изд. — Москва : Металлургия, 1978. — 568 с.

170. *Карапетьянц, М. Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств веществ / М. Х. Карапетьянц. — Москва : Ленанд, 1965. — 405 с.
171. *Набарро, Ф. Р., Базинский, З. С., Холт, Д. Б.* Пластичность чистых монокристаллов / Ф. Р. Набарро, З. С. Базинский, Д. Б. Холт. — Москва : Металлургия, 1967. — 306 с.
172. *Менделеев, Д. И.* Основы химии / Д. И. Менделеев. — Москва ; Ленинград : Госхимиздат, 1948. — 708 с.
173. *Бельченко, Т. Н., Губенко, С. И.* Неметаллические включения и качество стали / Т. Н. Бельченко, С. И. Губенко. — Киев : Техника, 1980. — 268 с.
174. *Таран, В. А., Мазур, С. Д.* Эвтектики / В. А. Таран, С. Д. Мазур. — Киев : Наукова думка, 1971. — 356 с.
175. *Лихтман, В. И., Щукин, Е. Д., Ребиндер, П. С.* Физико-химическая механика металлов / В. И. Дихтман, Е. Д. Щукин, П. С. Ребиндер. — Москва : Изд-во АН СССР, 1962. — 176 с.
176. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочное издание в 6 томах / под редакцией академика В. П. Глушко. — Москва : Наука, 1962–1968.
177. *Сирингюлян, Р. С., Костанян, К.А.* Стеклообразное состояние / Р. С. Сирингюлян, К. А. Костанян. — Ереван : Изд-во АН СССР, 1974. — 323 с.
178. *Neuman, G.-M.* // Diffusion process. — 1971. — P. 329–331.
179. *Попель, С. И.* Поверхностные явления в расплавах / С. И. Попель. — Москва : Металлургия, 1994. — 440 с.
180. *Рудаков, Б. С.* Термодинамика межмолекулярного взаимодействия / Б. С. Рудаков. — Новосибирск : Наука, 1968. — 255 с.
181. *Пригожий, И. Н., Дефей, Р.* Химическая термодинамика / И. Н. Пригожий, Р. Дефей. — Новосибирск : Наука, 1966. — 440 с.
182. *Майер, Дж., Гепперт-Майер, М.* Статистическая механика / Дж. Майер, М. Гепперт-Майер. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1953. — 357 с.
183. *Скорород, В. В., Солонин, С. М.* Физико-металлургические основы спекания порошков / В. В. Скорород, С. М. Солонин. — Москва : Металлургия, 1984. — 157 с.
184. *Горелик, С. С.* Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик. — Москва : Металлургия, 1978. — 567 с.
185. *Гарбер, Р. И., Поляков, Л. М.* Исследование процессов припекания металлов / Р. И. Гарбер, Л. М. Поляков // Физика металлов и металловедение. — 1961. — Т. 11. — № 5. — С. 730–740.

186. *Андриевский, Н. А.* Роль природы химической связи и дисперсности в формировании порошковых материалов / Н. А. Андриевский // Порошковая металлургия. — 1988. — № 8. — С. 40–47.
187. *Ребиндер, П. А.* Физическая химия флотационных процессов / П. А. Ребиндер. — Москва : Metallurgizdat, 1958. — 284 с.
188. *Сумм, Б. Д., Горюнов, Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. — Москва : Химия, 1976. — 219 с.
189. *Павлов, В. В., Попель, С. И.* // Адгезия расплавов и пайка материалов. — Киев : Наукова думка, 1978. — № 3. — С. 6–13.
190. Современная кристаллография. В 4 томах. Т. 3. — Москва, 1981. — 674 с.
191. *Гегузин, Я. Е.* Пузыри / Я. Е. Гегузин. — Москва : Наука, 1985. — 175 с.
192. *Амдур, А. М., Гоголин, В. П., Даниленко, В. В.* // Международный семинар по химии ударных волн и V Всесоюзное совещание по детонации : сборник докладов. Том I. — Красноярск : ГКНТ, АН СССР, 1991.
193. *Пух, В. П.* Прочность и разрушение стекла / В. П. Пух. — Ленинград : Наука, 1978. — 156 с.
194. *Вяткин, Г. П., Привалова, Т. П.* Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах / Г. П. Вяткин, Т. П. Привалова. — Челябинск : ЧГТУ, 1996. — 214 с.
195. *Уэллс, А.* Структурная неорганическая химия. В 3 томах / А. Уэллс. — Москва : Мир, 1987.
196. Материалы сайта «Кристаллизация частиц плазмы в космосе».
197. *Фортов, В. Е. и др.* Пылевая плазма / В. Е. Фортов // Успехи физических наук. — 2004. — № 174. — С. 495–544.