

Министерство общего и профессионального образования  
Российской Федерации  
Уральская государственная горно-геологическая академия

**В.В. ПАВЛОВ**

**О «КРИЗИСЕ» КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ  
ЖИДКОСТИ И ЗАТВЕРДЕВАНИЯ**

(Необходимое изменение традиционной молекулярной  
модели жидкости и твердого тела)

Научное издание

Екатеринбург  
1997

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### Глава 1. (ВВЕДЕНИЕ). “КРИЗИС” КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ. НЕОБХОДИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ТРАДИЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ. ИСТОРИЯ И СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

- 1.1. В традиционной молекулярной модели нет затвердевания и нет твёрдого тела.
- 1.2. Феноменологическое описание свойств жидкости и твёрдого тела, представление о их противоположности. Формирование традиционной молекулярной модели. История вопроса.
- 1.3. Заключение к главе 1.

### Глава 2. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ. ОТСУТСТВИЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ В ТРАДИЦИОННОЙ МОДЕЛИ. ХАРАКТЕР ЭФФЕКТОВ, СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СТРУКТУРУ

- 2.1 Прямое моделирование процессов переноса. Отсутствие затвердевания в традиционной модели.
- 2.2. Обсуждение результатов моделирования.
- 2.3. Кристаллизация. Устойчивость.
- 2.4. Состояние вопроса об отсутствии затвердевания в традиционной компьютерной модели.
- 2.5. Затвердевание как переход в квантовую область. Подбор потенциала для стабилизирующих структуру эффектов.
- 2.6. Заключение к главе 2 (состояние вопроса).

### Глава 3. КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ.

- 3.1. Традиционная модель и квазикристаллические свойства. Состояние вопроса.
- 3.2. Модуль сдвига и предел прочности жидкости.
- 3.3. Особенности на политермах и структурные перестройки в жидкости.
- 3.4. О дальнем порядке в жидкости.
- 3.5. Осцилляции .
- 3.6. Квазикристаллические свойства жидкости и генерация турбулентных пульсаций в гидродинамическом потоке. Состояние вопроса.
- 3.7. Заключение к главе 3.

## Глава 4. ЗЕРНИСТАЯ, ИЛИ БЛОКОВАЯ, СТРУКТУРА РЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

- 4.1. Блоки и размытость фазовых переходов.
- 4.2. Неоднородность течения реальной жидкости. Зернистая структура и соотношение коэффициентов вязкости и диффузии.
- 4.3. Наследование зернистой структуры при плавлении и кристаллизации .
- 4.4. Заключение к главе 4.

## Глава 5. СТРУКТУРНЫЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

- 5.1. Дальнодействия в плёнках и коллоидах.
- 5.2. Дальнодействия в твёрдом состоянии .
- 5.3. Выделение вклада дальнодействий в поверхностном натяжении.
- 5.4. Спекание и смачивание. Роль структурных дальнодействий и толстых плёнок.
- 5.5. Поверхностные свойства и дальнодействующие структурные "взаимодействия". Заключение. Состояние вопроса.

## Глава 6. КОРРЕЛЯЦИИ ПАРАМЕТРОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ С ПРИВЕДЁННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ И С МЕРОЙ КВАНТОВОСТИ

- 6.1. Основная закономерность интервала затвердевания,  $E \sim T^{-n}$ .
- 6.2. Превращения в начале и конце интервала затвердевания .
- 6.3. Общая схема изменения кинетических свойств.
- 6.4. Влияние атомарных квантовых эффектов.
- 6.5. Аналогичные закономерности для скорости химических реакций.
- 6.6. Заключение к главе 6. Состояние вопроса.

РЕЗЮМЕ

ЛИТЕРАТУРА

# Глава 1. “КРИЗИС” КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ. НЕОБХОДИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ТРАДИЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ. ИСТОРИЯ И СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

## 1.1.1. В ТРАДИЦИОННОЙ МОДЕЛИ НЕТ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

"Кризис" явно проявляется, в частности, в том, что в традиционной молекулярной модели, как выяснилось, вообще нет затвердевания (по кинетическим свойствам) и, соответственно, вообще нет твердого тела. К настоящему времени уже вполне ясно, что в компьютерной молекулярной модели кинетические свойства плотного газа или простой жидкости сохраняются и при температурах твердого состояния, вплоть до температур около абсолютного нуля. Движение частиц в модели остается при всех температурах дрейфовым и безактивационным; нет прочности структуры, то есть не появляются энергетические барьеры, препятствующие элементарным актам вязкого течения, диффузии, ионного электропереноса и других процессов. Энергии активации вязкости  $E_V$ , диффузии  $E_D$ , ионного электропереноса  $E_R$  и другие остаются практически нулевыми или небольшими по сравнению с  $RT$  и не оказывают существенного влияния на кинетику процессов. В компьютерной модели не появляется жесткость, прочность структуры, её стабильность к перегруппировкам частиц, которая характерна для реальных кристаллов или стёкол, и мерой которой можно считать измеряемые энергии активации  $E_V$ ,  $E_D$ ,  $E_R$  и др. В модели движение атомов и в области твердого состояния ограничивается, как и в газах, в основном лишь отталкиванием их жестких сердцевин, то есть чисто кинетическими причинами, но не жесткостью структуры, не энергетическими барьерами. Не появляется прочность, характерная для реальных твердых тел. Не удается получить в модели хрупкое разрушение, распространение сдвиговых волн и другие явления, отличающие реальное твёрдое тело от плотного газа [7].

К настоящему времени, с успехами техники переохлаждения жидкостей, с получением металлических стекол и др., становится ясно, что практически каждую жидкость можно, переохлаждая, "провести" через все промежуточные состояния и застекловать. Обобщение обширного опытного материала показало [9, 10, 7], что изменение подвижности атомов при затвердевании "нормальной" жидкости с малой вязкостью характеризуется следующими данными: вязкость изменяется как при кристаллизации, так и при стекловании примерно от  $10^{-3}$  до  $10^{12}$  Па\*с, коэффициент диффузии от  $10^{-4}$  до  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, коэффициент ионной электропроводности - примерно от  $10^0$  до  $10^{-5}$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Скачок (изменение) вязкости составляет при затвердевании около 15 порядков величины, а коэффициентов диффузии и ионной электропроводности - примерно 5 порядков

величины. Температура стеклования маловязкой жидкости составляет примерно половину температуры плавления,  $T_{ст} \approx T_{пл}/2$ .

При дальнейшем охлаждении уже в области твердого состояния (кристалла или стекла) кинетические коэффициенты быстро изменяются и примерно к температуре  $T_{ст}/2$  проходят весь интервал значений, доступный измерениям и составляющий 10-20 порядков величины; при более низких температурах процессы вязкого течения, диффузии и др. обычно практически не идут, то есть скорость их меньше значений, доступных измерениям.

У реальных веществ на интервале от жидкости с малой вязкостью ( $T > T_{пл}$ ) до температуры  $T_{ст}/2$  в результате затвердевания происходит очень большое изменение кинетических свойств; так, вязкость возрастает примерно на 20 порядков величины. В компьютерной модели кинетические свойства мало изменяются, примерно лишь на порядок величины, то есть приблизительно на столько же, как и коэффициент диффузии в разреженных газах, на том же интервале температур. Более того, изменение кинетических свойств в модели остается небольшим (1-2 порядка) даже и на всем интервале от закритического плотного газа выше критической температуры до области около абсолютного нуля.

Чтобы убедиться в том, что в традиционной молекулярной модели действительно нет затвердевания, нами выполнено более сотни компьютерных экспериментов по различным методикам. Выполняли прямое моделирование вязкого или пластического течения, ионного электропереноса, релаксации механических напряжений, релаксации формы системы, упорядочения (кристаллизации) и ряда других процессов. Определяли спектр колебаний системы для выявления мягких мод и оценки устойчивости решетки при механической нагрузке; вычисляли кинетические свойства по методикам Кубо, Гельфанда [11]; моделировали элементарные акты процессов с определением энергий активации и др. [7].

Следует отметить, что к настоящему времени в литературе накоплено уже много данных по результатам компьютерного определения кинетических свойств методами молекулярной динамики. Только в Свердловске после 1985 г. защищено более 10 диссертаций с компьютерными определениями кинетических коэффициентов в области твердого состояния. Можно обосновать отсутствие затвердевания в традиционной модели по результатам, например, американских или японских, российских или европейских исследователей и др. Насколько нам известно, ни в одном случае не получен коэффициент диффузии менее  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с или вязкость больше  $10^0$  Па\*с, которую в вискозиметрии иногда называют вязкостью глицерина или подсолнечного масла. Это означает, что ни один исследователь не достиг "затвердевания" хотя бы до консистенции глицерина.

### 1.1.2. ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССОВ В МОДЕЛИ И В ДЕЙСТВИТЕЛЬНОСТИ

Часто более наглядно сопоставление модели и действительности по времени протекания изучаемых процессов. Так, время релаксации напряжений  $T_r$  во всех компьютерных экспериментах по порядку величины примерно соответствует периоду колебаний атома  $T_0$  (у аргона  $\sim 10^{-12}$  с), то есть величине, обратной дебаевской частоте ( $T_0 = 1/\nu = h/k\theta$ ). В действительности такую величину имеет время релаксации лишь в состоянии простой жидкости ( $T_r = \eta/G$ ,  $G$ -модуль сдвига). При охлаждении до точки стеклования в результате затвердевания время релаксации увеличивается, как и вязкость, примерно на 15 порядков величины и достигает "макроскопических" значений, например, 1 минуты. При дальнейшем охлаждении время релаксации быстро возрастает и достигает величин порядка года; дальше релаксации становятся столь медленными, что их наблюдение затруднительно. При температурах  $T < T_{ст}/2$  остаточные механические напряжения в твердых телах обычно практически не релаксируют.

Аналогичные результаты дает сопоставление времени кристаллизации (упорядочения) в модели и в действительности: если в модели при всех температурах упорядочение протекает за время компьютерного эксперимента, то есть практически за время 10-100 периодов колебания, то в действительности это время быстро возрастает при охлаждении и при  $T \approx T_{ст}/2$  становится больше года; при этих температурах стекла стабильны и практически не кристаллизуются.

Те стадии диффузионного процесса или электропереноса, которые в простой жидкости и в модели протекают за время компьютерного эксперимента ( $\sim 10^{-10}$  с), также требуют времени порядка года и более при температурах около  $T_{ст}/2$ , с той разницей, что это значение обычно достигается уже не выше, а несколько ниже  $T_{ст}/2$ , и из-за скудости данных эту точку приходится часто определять экстраполяцией [9,10,7].

Аналогичное сопоставление получается по времени спекания, расслоения, упорядочения по сорту, по времени появления зародышей кристаллизации, роста зерна, рекристаллизации и др. [7]. Те процессы, которые протекают в реальном твердом состоянии, например, за год, или более, в модели завершаются за время компьютерного эксперимента, то есть обычно за время  $\sim (10-100)$  периодов колебания атома  $T_0$ . Реже время эксперимента соответствует 1000 и более периодов колебаний, так как такой компьютерный

эксперимент должен содержать уже ( $10^4$ - $10^5$ ) шагов счёта, что приближается к пределу возможностей обычного компьютера. Практически компьютерный эксперимент соответствует по времени безактивационным элементарным актам процессов; простые подобные акты (например, диффузионный скачок атома в вакансию) совершаются примерно за период колебания  $T_0$ , а более сложные перегруппировки (например, упорядочение) могут потребовать на 1-2 порядка большего времени. Введение в модель реальной жесткости и стабильности структуры, то есть реальных энергетических барьеров  $E_v$ ,  $E_D$  и др., затрудняет перегруппировки и увеличивает время процессов в  $\exp(E/RT)$  раз, например, на 20 порядков величины, что и соответствует увеличению времени примерно от периода колебания  $T_0$  ( $\sim 10^{-12}$  с) до года.

Отметим, что уже сами упоминавшиеся методики компьютерных экспериментов в принципе пригодны лишь для моделирования или определения "жидкостных" и непригодны для "твёрдых" кинетических свойств, так как время процессов в твёрдых телах слишком велико. Поэтому уже сами методики, сложившиеся для прямого моделирования вязкого течения, электропереноса, "кристаллизации" и других процессов в твёрдых телах, свидетельствуют о "жидкостном" поведении вещества в модели при температурах твёрдого состояния (В методике Кубо [14,11] кинетические свойства практически определяются также по времени релаксации). Таким образом, компьютерные эксперименты вполне ясно и однозначно показывают, что в традиционной молекулярной модели вещества со сферически-симметричными взаимодействиями и с классическим движением атомов вообще нет затвердевания и нет твёрдого тела; есть лишь плотный газ или простая жидкость, не имеющая жесткости или прочности структуры.

### 1.1.3. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ КАК СЛЕДСТВИЕ НАРАСТАНИЯ АТОМАРНЫХ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Возникает следующий вопрос, который является одним из основных в данной книге: какие причины, какие эффекты "скрепляют" в реальных твёрдых телах атомы в жесткую решетку или сетку? Если традиционные представления по этому вопросу неверны, то "на чём держится" прочность кристалла и жесткость его решётки в действительности ?

Высказано следующее предположение: затвердевание обусловлено переходом атомарной системы из классической области в квантовую; чтобы получить в модели затвердевание, нужно перейти к квантовой молекулярной динамике. 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 квантовый уровень; для смещений и перегруппировок таких атомов требуется возбуждение, переход на более высокие квантовые уровни; в отличие от компьютерной традиционной модели, и в соответствии с опытом, требуется активация. Из таких оценок можно получить разумные значения энергий активации  $E_v$ ,  $E_D$ , а также их температурной зависимости. "Степень квантовости" атомарной системы можно характеризовать величиной "квантового параметра"  $h\nu/kT = \Theta_D/T$ ; здесь  $\nu$  - частота,  $h\nu$  - энергия кванта колебательного движения;  $\Theta_D$  - дебаевская температура. Как квантовый параметр  $h\nu/kT$ , так и экспериментальные величины энергий активации возрастают при охлаждении в интервале затвердевания примерно пропорционально  $T^{-2}$  [7].

Обычно считается, что атомарные системы в области плавления являются классическими. Однако квантовый параметр  $h\nu/kT = \Theta_D/T$  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; нередко наблюдается также квантовое понижение теплоемкости в несколько раз по сравнению с классическим значением  $3R$ ; например, у льда при 0 °С теплоемкость понижена вдвое,  $C \approx C_{кл}/2$ , [9]. Следовательно, затвердевание в среднем примерно совпадает с границей квантовой и классической областей, где  $h\nu/kT=1$  и где заметно квантовое понижение теплоемкости. Точки плавления легких веществ отклоняются от этой границы в сторону более низких температур, а тяжелых - в сторону более высоких.

Если реальное затвердевание действительно обусловлено нарастанием квантовых эффектов в атомарной системе, то катастрофическое расхождение теории (данных компьютерного моделирования) с действительностью, например, на 20 порядков величины по вязкости - это ещё одна "катастрофа классической физики", а начинающийся кризис молекулярно-кинетической теории конденсированного вещества - прямое продолжение кризиса в "большой физике" начала века. Но если в начале века выявлялись "катастрофы" по электронным свойствам и шел переход к квантовой теории электронных свойств, то сейчас речь идет о необходимости квантовой теории атомарных кинетических и механических свойств - вязкости, прочности, диффузии и др. Как теория, так и опытные данные по этим свойствам значительно менее точны, чем, например, теория и данные спектров; поэтому "катастрофы" по атомарным свойствам выявляются только сейчас.

Если затвердевание есть следствие перехода атомарной системы в квантовую область, то оно подобно переходу жидкого гелия в состояние сверхтекучести. Действительно, сверхтекучесть также свидетельствует "об определенной жесткости по отношению к движению" [12], а также о том, что нарастание



квантовых эффектов может привести к качественному изменению кинетических свойств системы. Определенное подобие затвердевания и перехода к сверхтекучести состоит и в том, что жидкий гелий HeI переходит в кристаллическое и в сверхтекучее состояние HeII практически при одной температуре ( $\sim 1,8$  К) и одинаковой "степени квантовости": если давление  $P$  меньше 25 атм., то около 1,8 К при охлаждении наступает переход "нормальной" жидкости HeI в сверхтекучее состояние HeII; если давление  $P$  больше 25 атм, то наступает кристаллизация [13].

В теории квантовых жидкостей и квантовых кристаллов [6] достигнуты значительные успехи. Но создание теории для переходной области ( $h\nu/kT \approx 1$ ) и при сильном взаимодействии частиц - задача весьма трудная. Однако для решения конкретных физико-химических вопросов часто более важным оказывается выяснение таких особенностей стабилизирующих структуру эффектов, как их дальное действие, температурная зависимость, энергия. Так, по традиционным представлениям, энергии активации  $E$  выражают энергию связей, разрываемых или ослабляемых в элементарном акте, поэтому величины  $E$  должны коррелировать с энергией взаимодействия  $U_{вз}$  и оставаться почти не зависящими от температуры, как и  $U_{вз}$ . В предлагаемой модели энергии активации обусловлены квантовыми эффектами, коррелируют с параметром  $h\nu/kT$  и соответственно интенсивно зависят от температуры в интервале затвердевания:  $E \sim (h\nu/kT) \sim T^{-2}$ , что и наблюдается в действительности [7].

#### 1.1.4. ДРУГИЕ ДИСКУССИИ ПО СТРОЕНИЮ И СВОЙСТВАМ РАСПЛАВОВ

Ни один диспут со времен Адама и Евы не закончился ещё победой ни одной из сторон.

Гумилев Л.Н.

Компьютерные эксперименты вполне ясно свидетельствуют о том, что в традиционной модели вообще нет затвердевания; даже сами устоявшиеся методики экспериментов в области твердого состояния в принципе пригодны лишь для определения "жидкостных" кинетических свойств. Тем не менее 20 лет обсуждения этого вопроса мало приблизили к согласию. Такие ситуации характерны для периодов "кризиса".

Но отсутствие затвердевания в рамках традиционной теории - отнюдь не единственная тема дискуссий с признаками, характерными для "кризиса" идеологии. В исследованиях структуры и свойств расплавов и на конференциях по этой проблеме прослеживается целый ряд подобных ожесточенных дискуссий, которые продолжаются по 20-40 лет без видимого продвижения вперед. Таковы, в частности, дискуссии по следующим вопросам:

1) О существовании фазовых переходов или структурных перестроек в жидкостях, особенно в металлических расплавах на основе железа и алюминия

[24, 25].

2) Об эффектах дальнего действия в пленках, которые, в частности, изменяют вязкость жидкости на расстояниях порядка 1 мкм или 1000 монослоёв от поверхности [26].

3) О существовании в эвтектиках областей чистых жидкостей.

4) О квазикристаллических свойствах и структуре жидкостей [5].

5) О "наследственности" и "памяти" жидкости [24, 25].

На первом плане или "на поверхности" таких дискуссий лежат споры о точности соответствующих экспериментов, о строгости доводов, обосновывающих возможность или невозможность обсуждаемых явлений, и др. Однако более тщательный анализ приводит к выводу, что здесь, как и в вопросах компьютерного моделирования, присутствует иная побудительная причина, которая часто остается неосознанной, но оказывается главной. Это - наша "приверженность" традиционной молекулярной модели вещества, то есть модели со сферически-симметричными взаимодействиями атомов и их классическим движением. Другими словами, мы еще до начала исследования каждого нового явления обычно неосознанно исходим из предположения, что оно должно объясниться в такой модели, где атомы представляются в виде притягивающихся и отталкивающихся классических шариков. Если возникают трудности, то мы ссылаемся обычно на влияние направленности и ковалентности связи, на многочастичные взаимодействия и др., допускаем, что учет таких особенностей способен улучшить совпадение с опытом и дать полезные поправки; в то же время обычно считается, что основные закономерности обусловлены сферическими парными силами.

Вера в то, что основные явления можно и нужно понять в рамках модели упругих атомов-шариков - это "нулевой постулат" молекулярно-кинетической теории; это положение давно уже представляется "самоочевидным", "общеизвестным"; подразумевается, что оно не нуждается не только в обосновании, но и в упоминании.

Отмеченные многолетние дискуссии вызваны противоречиями между этими 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. В других случаях позиция теоретика формулируется в более мягкой форме: "Пока не будут выяснены пути теоретического объяснения картины микронеоднородности в больших объёмах, представление о таких областях, основывающееся главным образом на косвенных доказательствах, остаётся лишь более или менее вероятной гипотезой" [27].

При переходе от одного коллектива исследователей к другому и от одной

конференции к другой набор дискуссионных проблем может существенно изменяться, однако физическая суть их, как выясняется, остается той же. Так, на конференциях по поверхностным явлениям в расплавах основное место занимают обычно эффекты дальнего действия и образование "толстых пленок" толщиной, например,  $10^3$ - $10^4$  монослоёв, которые не удаётся последовательно объяснить на основе обычных короткодействующих химических связей. В данной книге рассматриваются в основном дискуссии, возникавшие или обсуждавшиеся на конференциях по структуре и свойствам расплавов, а также по поверхностным свойствам. Однако такое же рассмотрение будет, очевидно, продуктивным и в других вопросах.

О противоречиях между традиционной теорией и новыми опытными данными свидетельствуют не только ожесточенные многолетние дискуссии теоретиков и экспериментаторов, но также и тот факт, что между ними часто практически отсутствует общение. Здесь ситуация не менее парадоксальна и даже комична, чем в вопросе о затвердевании. Например, в экспериментальной секции конференции могут быть представлены десятки докладов о структурных перестройках в металлических расплавах, тогда как в соседней теоретической секции той же конференции уже одно упоминание о таких превращениях воспринимается резко отрицательно. Взаимодействие теории и эксперимента здесь также часто сводится к тому, что теория ничего не может сказать об одних результатах эксперимента и не может "признать" другие (как и по результатам компьютерного моделирования затвердевания). Такие взаимоотношения теории и эксперимента, часто парадоксальные и необычные, дают интересный материал для анализа психологии научного исследования. Дискуссии о структурных перестройках или фазовых переходах в жидкостях прослеживаются в литературе на протяжении, по крайней мере, 40 лет [24, 25]. Обычно экспериментаторы "открывали" такие переходы, а теоретики "закрывали" их, считая такие явления "противоречащими физике", или "не признавали" эти данные "пока не будет создана убедительная молекулярная модель".

Разрыв и отсутствие взаимодействия между теорией и экспериментом характерен для периода "кризиса"; так, к началу века практически не было общения между исследователями спектров и теоретиками, придерживавшимися классической теории; взаимодействие теории и эксперимента в этой области стало возможно практически лишь с появлением теории Бора и затем строгих квантовых теорий для спектров [1, 17].

#### 1.1.5. ИСТОРИЯ ВОПРОСА ОБ ОТСУТСТВИИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

В 1968-1970 годах нами были сделаны несколько попыток аналитически описать изменение кинетических свойств при затвердевании на основе обычной молекулярной модели; эти попытки закончились неудачей и подвели к мысли, что такое описание вообще невозможно построить в рамках традиционных представлений. Это послужило исходным пунктом данной книги. В последующем вывод об отсутствии затвердевания в традиционной модели многократно проверялся и перепроверялся наиболее надежным методом - с помощью компьютерного моделирования. Первые публикации по этой теме вышли в 1970 г. [20], первые результаты компьютерного моделирования опубликованы в 1976 и 1977 гг. [15-16], обобщающие работы - в 1976 и 1978 гг. [21, 22]; монография [7] вышла в 1985 г. и передает состояние вопроса к тому времени.

Сразу же выяснилось, что по этим вопросам неизмеримо труднее убедить практически любую научную аудиторию - лабораторию, кафедру, семинар, конференцию и др. Те семинары, конференции, которые хорошо воспринимали сообщения тех же авторов по другим вопросам, решительно не воспринимали сообщений об отсутствии затвердевания в рамках традиционных представлений. Те редакции, которые охотно публиковали предыдущие работы, отклоняли с уничижительными отзывами статьи о моделировании затвердевания. Вызывают возражения такие компьютерные эксперименты, которые в других вопросах воспринимаются как вполне доказательные; ставятся под сомнение вполне надёжные данные лабораторных экспериментов, использованных для сопоставлений, и др.

Не давало результатов увеличение количества собранных фактов или выполненных компьютерных экспериментов; здесь, очевидно, отчётливо проявляется известное правило для периода "кризиса" - "документ против идеологии бессилён". Если новые опытные данные противоречат общепринятой устоявшейся в данной области идеологии, они чаще всего просто не замечаются: "в истории физики противоречия часты и ученые преодолевали их почти всегда тем, что обходили молчанием" [1]. Если же такие факты становятся заметными или же к ним кто-то пытается привлечь внимание, то обычно ставятся под сомнение или же интерпретация этих фактов, либо даже сами факты.

Отсутствие затвердевания в рамках традиционной теории сейчас чаще всего остается незамеченным, неосознанным; если же этот вопрос поднимается в дискуссии, то отсутствие затвердевания обычно "отвергается" с той или иной мотивировкой. Ситуация является парадоксальной, даже комической, и её практически невозможно понять, если не принимать во внимание существование подобных парадоксов во время кризисов. Действительно, с одной стороны, отсутствие затвердевания в компьютерных экспериментах совершенно очевидно; с другой стороны, многолетние упорные дискуссии почти никого не убеждают.

Как отмечено выше, имеется свыше сотни только наших компьютерных экспериментов, и очень много литературных данных; ни в одном случае не достигается "затвердевание" хотя бы до консистенции глицерина. Процессы, которые в реальных твердых телах продолжаются, например, 1 год, в компьютерной модели завершаются за время, по порядку величины близкое к периоду колебания атома; только поэтому и возможно их компьютерное моделирование. Трудно представить, как отсутствие затвердевания могло бы быть более ясно обосновано. Раз осознанный, этот результат становится совершенно очевидным. Трудно понять, каким образом это может оставаться не осознанным многочисленными специалистами по компьютерному моделированию, исследующими кинетические свойства твердого тела. Но в то же самое время, как это ни парадоксально, ни одну аудиторию не удаётся убедить в отсутствии затвердевания.

Известно, что простое увеличение числа фактов, противоречащих господствующей идеологии, часто не помогает осознанию этого противоречия или даже мешает ему: такие многочисленные данные нередко воспринимаются как "информационный шум" или как привычные, обыденные факты, не требующие какого-то глубокого анализа или осмысления.

В литературе можно встретить, например, данные о моделировании сверхтвердых материалов, которые, судя по полученным значениям вязкости, оказываются ... более жидкими, чем вода! По данным Танака [23], приводимым без комментариев, вязкость твердого рубидия около абсолютного нуля (5К) составляет в модели  $14,8 \cdot 10^{-3}$  Па\*с, а несколько ниже температуры плавления -  $0,5 \cdot 10^{-3}$  Па\*с. Последнее значение меньше вязкости воды.

Одна из причин таких парадоксальных явлений состоит, очевидно, в том, что специалисты компьютерного моделирования часто очень мало знакомы с реальными величинами кинетических коэффициентов твердых тел, особенно со значениями вязкости в промежуточных состояниях между типичной жидкостью и твёрдым телом, которые весьма важны для данного вопроса; это неоднократно выявлялось в дискуссиях.

Ряд диссертантов в г. Свердловске в дискуссиях скорее соглашались опровергать результаты собственных компьютерных экспериментов, чем примириться с отсутствием затвердевания в их модели. Здесь мы встречаемся, очевидно, с проявлениями психологических "защитных механизмов", охраняющих привычную идеологию во время кризисов от болезненной ломки. Характерно, что в дискуссиях по этой проблеме часто затрагивались вопросы истории формирования обсуждаемых положений, психологии научного исследования, даже вопросы, связанные с философией. Например, часто поднимаются вопросы: когда, кем, насколько обоснованно и надежно была введена традиционная молекулярная модель вещества, как она обосновывалась и проверялась? Как могло случиться, что такое катастрофическое расхождение теории с действительностью долгое время оставалось незамеченным? Почему

модель до сих пор казалась вполне удовлетворительной? Почему эта модель нередко обсуждается в философских работах?

Анализ истории вопроса, а затем психологических и даже философских аспектов оказался значительно более важным и интересным, а поэтому и более обширным, чем ожидалось. Выяснилось, в частности, что многие современные противоречия и столкновения мнений часто обусловлены историческими причинами.

Сообщения, не ограничивающиеся изложением результатов компьютерных и лабораторных экспериментов, но включающие широкое обсуждение идеологии данной проблемы, её исторические и психологические аспекты, значительно лучше воспринимаются и убеждают аудиторию. Однако до сих пор такие сообщения практически не удавалось опубликовать; они практически не поддаются "строгому" изложению, принятому в физико-химических публикациях, и воспринимаются редакциями, например, как "компилятивные" или "популярные", "ненаучные", "недопустимо нестрогие" и др. Поэтому основная цель данной вводной главы книги - это именно широкое и свободное по форме обсуждение общего состояния и идеологии вопроса, исторических, психологических аспектов проблемы. Так же написаны разделы по истории и состоянию вопроса в последующих главах. В принципе эти разделы можно выпустить при чтении, если придерживаться мнения, что результаты физико-химического анализа должны излагаться лишь в традиционной, как можно более "строгой" форме.

Здесь мы только упоминаем многие полученные ранее результаты, не останавливаясь пока на подробных обоснованиях и доказательствах, на детальном описании компьютерных или лабораторных экспериментов, которое составляют основное содержание последующих глав. Подробное изложение многих таких экспериментов опубликовано также ранее в монографии [7] и в последующих публикациях. Сведения из истории науки приводятся здесь в основном по книгам Льюи [1], Дорфмана [17], Джуа [18], Цейтена [19].

#### 1.1.6. СООТНОШЕНИЕ ТЕОРИИ И ОПЫТА. ПСИХОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Взгляды автора, если и не являются вполне идеалистическими, то граничат с идеализмом.

(Из постановления идеологической комиссии, УПИ, 1973г.)

В философии обычно считается, что эксперимент - критерий истинности теории; если появляются новые опытные данные, противоречащие теории, то её пересматривают. Но в действительности в споре теории или идеологии с новыми данными теория оказывается здесь намного сильнее, чем обычно

представляют. Во многих случаях после столкновения с теоретиками экспериментатор либо бросал обсуждаемые исследования, либо десятилетиями перепроверял и уточнял свои результаты без видимого прогресса. К счастью, многие экспериментаторы не сознавали мировоззренческого значения своих данных и их противоречия с традиционной моделью, не консультировались с теоретиками, а получали новые и новые данные; поэтому мы имеем сейчас обширный экспериментальный материал, накопленный во многом в прикладных или технологических работах, менее связанных с традиционной теорией.

Опытные данные, или аргументы, противоречащие господствующей идеологии, обычно просто не доходят до сознания. 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". Вероятно, неподходящее к нашему настроению или не согласующееся с нашей идеологией, теряется не в ушах и не в глазах, при зрительных восприятиях, а "дальше" - в анализаторах восприятий. В каждом новом восприятии мы узнаем и осознаем прежде всего знакомые элементы и комплексы. Реализуется принцип: "вижу то, что знаю". Это напоминает известный психологический эксперимент: на один лист фотобумаги отпечатывают несколько портретов; каждый испытуемый видит на такой фотографии лишь одного человека, наиболее ему знакомого.

Мы настолько "пропитаны" традиционной идеологией, что в каждом массиве данных узнаем обычно лишь то, что соответствует этой идеологии. То, что ей противоречит, или не осознается, или воспринимается как не связанное с нею. Не вызывают удивления и публикуются без комментариев, например, следующие опытные факты: от жидкой пленки получается лауэграмма практически такая же, как от весьма правильного монокристалла; компьютерный эксперимент дает для вязкости и текучести металла около абсолютного нуля почти такие же значения, как у воды; межфазные границы изменяют прочность или вязкость вещества на расстояниях, например, в  $10^4$  раз превосходящих радиус дальнего действия химических связей, и др. Смысл таких фактов просто не воспринимается исследователями, в сознании которых доминирует традиционная теория. Лишь в более прикладных или технологических работах, отстоящих дальше от молекулярной теории и испытывающих меньшее ее влияние, подобные факты осознаются более отчетливо; здесь сравнительно свободно обсуждается и "дальний порядок в жидкостях", "полиморфизм жидкостей", дальнего действия в жидких и твердых пленках и др. Известны случаи, когда автор таких работ добивался обсуждения на семинаре теоретиков, подвергался там резкой критике и "исправлялся" - тоже переставал отчетливо осознавать упоминавшиеся факты и писать о них. В других случаях такие данные "отвергаются" с той или иной аргументацией.

Если, например, металлургический эксперимент даёт результат, противоречащий традиционной теории, то нередко считается, что это просто грязный эксперимент, подлежащий перепроверке, уточнениям или же, в крайнем случае, иному истолкованию. Если что-то "слишком неподходящее к нашему настроению" не теряется "в ушах", но проникает все же в сознание, то мы готовы выполнить значительную работу, чтобы обосновать, так или иначе, незначительность или неверность этих новых фактов и тем самым предохранить устоявшееся мировоззрение от болезненной коренной ломки. Подобные психологические защитные механизмы, предохраняющие идеологию, приводят к тому, что идеологии мало поддаются постепенным эволюционным изменениям; для них более характерно длительное существование в почти неизменном виде, а затем относительно быстрая драматическая ломка, которая наступает, если накапливается достаточно большая "критическая масса" противостоящих фактов и идей. Можно предполагать, что и обсуждаемая традиционная идеология молекулярной теории (представление об атомах-шариках, связанных лишь притяжением и отталкиванием) вскоре претерпит подобную быструю ломку. Другой вариант состоит в том, что накопившиеся противоречия окажутся недостаточными, и эта идеология останется практически неизменной; но этот вариант представляется сейчас уже маловероятным.

Широко известно, насколько трудно протекал кризис идеологии, сопровождавший переход от классической механики к квантовой в начале века. Было построено много "полуквантовых" или отчасти квантовых концепций с целью хотя бы уменьшить область ломки представлений. Менее известно, что сама ньютоновская классическая механика утверждалась в свое время также через трудную ломку идеологии и была окончательно принята "лишь после того, как ушло целое поколение людей, державшихся до старости заблуждений Декарта" [1].

Исследователи, обобщающие опытные данные с позиций современной теории, нередко ощущают ее недостаточность; становится ясно, что огромное разнообразие поведений вещества невозможно свести к одним лишь особенностям притяжений-отталкиваний атомов-шариков или к разнообразию параметров парных потенциалов. Однако эти "предчувствия" обычно не развиваются в разработанную концепцию, так как это "ведет к слишком далеко идущим выводам"; нередко все заканчивается ссылкой на ту же направленность-ковалентность связи.

Когда затрагивается идеология и глубокие мировоззренческие убеждения, изменяется сам характер дискуссии; она становится "похожа на спор приверженцев двух враждующих религий"; дискуссия становится ожесточенной, драматической или комической, курьезной, и нередко "заикливается" на первых же вступительных положениях; не удается даже четко обозначить пункты расхождения и позиции сторон. Видимо, в подобных



случаях причины разногласий сторон лежат в установках их "коллективного бессознательного", и до них не удастся "докопаться", разбирая логические доводы сознания. Нередко участник спора сам не может понять - почему ему столь неприятна позиция противной стороны? Даже если исчерпывающе разобраны, казалось бы, все аргументы и все пункты расхождений, он заканчивает дискуссию тем, что "все-таки я всему этому не особенно верю ...". Чтобы отличить "антагонистическую" дискуссию, затрагивающую глубинные основы мировоззрения, от обычной рабочей дискуссии в порядке сотрудничества, нужно, как правило, участвовать в ней или хотя бы присутствовать при ней; определить это различие по публикациям часто не удается.

Психологическое восприятие кризиса или ломки идеологии весьма подробно и глубоко исследовано применительно к социальной идеологии и к социальным революциям. Здесь психология такой ломки осмысливается и переживается не только мыслителями, философами, но и всем общественным сознанием, писателями, представителями других искусств. Очень много материалов по осмыслению кризиса социальной идеологии накоплено в нашей стране. Для анализа такого кризиса в обсуждаемой концепции затвердевания неожиданно оказались весьма полезными сопоставления с социальными кризисами.

Приведем описание психологического восприятия кризиса в социологии из [40]: "... можно предложить сколько угодно курьезов, почитавшихся недавно святынями ... Я очень долго иронизировал над подобными откровениями, пока однажды не понял: все это чересчур абсурдно, чтобы оказаться всего только заблуждением. Такой поразительной слепотой, таким пренебрежением к здравому смыслу могут обладать лишь концепции, в основе своей научные... Опыт зряч, теория принципиально слепа; теория не обобщение фактов (хотя они для нее и подспорье), а логическое развитие аксиоматических исходных посылок, чем упрямей, бескомпромиссней теория, тем к более ошибочным выводам способна она вести". Можно привести также строки Есенина: "Стыдно мне, что я в бога верил, горько мне, что не верю теперь."

Изменения в одном или нескольких исходных пунктах идеологии приводят к новому пониманию очень многих вопросов, в том числе и очень далеких, казалось бы, от измененных основ идеологии. В нашей стране многое из того, что написано до 1985 г., сейчас воспринимается как курьез, читать который "неловко или стыдно". В качестве примера можно привести известное высказывание "у нас нет секса" из телевизионной дискуссии времен гласности. Одна из задач книги - показать, что и обсуждаемая идеология классических атомов-шариков также привела к искажениям в понимании очень многих и разнообразных вопросов, затрагивающих стабильность атомарных структур; при этом нередко такой вопрос представляется не связанным с представлением об атомах-шариках, далеким от этого представления. После осознания недостаточности этой идеологии многие подходы также воспринимаются как

курьезы.

Интересно, что дискуссии по кризису в теории затвердевания нередко шли практически в тех же терминах, как и анализ грандиозной ломки социальной идеологии в 80-х годах. Так, на первых стадиях процессов там и там почти одинаковыми выражениями призывают развивать лишь "конструктивную", "созидательную" критику, указывают на бессмысленность и неэтичность "голового разрушительства"; призывают "не оригинальничать", "выполнить лучше полезную работу - дать корректное описание какой-нибудь сложной изотермы или политермы"; почти одинаково не замечаются, обходятся "неудобные" факты; выявившиеся противоречия долго стремятся преодолеть путем "усовершенствования" или "улучшения" старой идеологии, вводя отдельные поправки и новые толкования; потом появляются сначала отдельные личности, а затем и "движения", осознающие, что уже легче идти вперед, чем вернуться назад, к прежней ясности; легче построить радикально новую модель, адекватную действительности, чем подновлять и "латать" разваливающуюся старую. Уже после ломки там и там одинаково высказываются мнения, что "в сущности, ничего не изменилось", и т.д. Если встречаются "голые" факты, противоречащие сложившейся идеологии, исследователь встает перед выбором: как-то обойти эти факты, или же их признать и, соответственно, признать неверность идеологии и остаться без нее. Но второй вариант (остаться без идеологии) настолько неприемлем и ведет к такому дискомфорту, что исследователь предпочитает либо не замечать неудобные факты, либо даже как-то "опровергнуть" их. Эти факты могут быть приняты и осмыслены только в том случае, если они предлагаются совместно с новой продуктивной и достаточно стройной идеологией. Если же предлагаемая новая идеология привлекательна, то ее принимают даже и вопреки каким-то данным; говорят, что с нею, конечно, можно было бы поспорить в ряде пунктов, но спорить в данном случае не хочется. Здесь снова проявляется тот факт, что в споре теории с фактами теория значительно сильнее, чем это обычно представляют.

Мировоззренческие основы представлений исследователя складываются в течение всей его жизни и работы, и их ломка часто оказывается весьма болезненным и трудным процессом. Существуют психологические защитные или охранные механизмы, оберегающие идеологию; говорят, что убежденному исследователю изменить мировоззрение не легче, чем глубоко верующему перейти в другую религию.

Нередко "виновным" в противоречиях считается математический аппарат теории. Психологически легче примириться с несовершенством вычислений, чем сомневаться в физических основах теории. Обширные массивы данных "отвергаются", например, со следующей аргументацией: "Все доказательства настолько достоверны, что, хотя опыт и показал бы обратное, мы вынуждены верить больше нашему разуму, чем нежели нашим чувствам" (Декарт, [1]).

Конечно, ещё легче не верить чужим чувствам - опытным данным других авторов, например, о структурных перестройках в расплаве. Если всё же такие данные оказываются убедительными, то нередко строятся специальные теории с целью согласовать эти данные с существующей идеологией хотя бы ценой тех или иных натяжек. В настоящее время в кинетической теории расплавов большая часть теоретической работы выполняется, по нашему мнению, именно в этих целях - сгладить выявляющиеся противоречия.

Психология научного исследования такова, что каждое утверждение повторяется в литературе не больше определенного количества раз, после чего данное положение становится "общеизвестным", "самоочевидным", или "школьным", не требующим не только обоснования, но и упоминания; данное положение входит в идеологические основы теории, приобретает характер негласной традиции, становится "интимным убеждением" или "коллективным бессознательным" данного круга исследователей. Такое утверждение входит в число тех положений, "которые заимствуются авторами друг у друга до тех пор, пока не станут общеизвестными". Вера в традиционную молекулярную модель вещества стала таким "коллективным бессознательным" очень давно, причем задолго до того, как стала возможна ее надежная проверка. Если новые факты приходят в противоречие с теорией вследствие таких "общеизвестных" положений, то истинную причину противоречия весьма трудно осознать именно потому, что данные "интуитивные представления" не называются, но лишь подразумеваются, они хранятся не в сознании, но глубоко в "бессознательном" исследователя. Чтобы избежать ломки таких представлений, исследователь "инстинктивно" не замечает резких противоречий или готов проделать большую теоретическую работу, чтобы истолковать новые факты на основе старых представлений, хотя бы ценой грубых приближений.

Вообще идеология осознается преимущественно лишь в процессе ее ломки; глубоко укоренившаяся идеология в отсутствие конкурентов остается обычно неосознанной. По выражению Гумилева Л.Н., рыбы не знают, что они живут в воде; они начинают осознавать это лишь тогда, когда их вытащат на берег. Новые факты, противоречащие господствующей идеологии, сами по себе обычно не могут её поколебать, сколько бы их ни было собрано; идеологию может потеснить лишь достаточно разработанная другая, конкурирующая идеология или теория. Опытный факт, результат эксперимента, который сам по себе "бессилен" против господствующей идеологии, приобретает силу, если он становится судьёй двух конкурентоспособных теорий.

Так, "революция в физике" произошла, а квантовая теория возникла, как известно, при описании спектра излучения черного тела, при объяснении конечности его энергии, а также при истолковании устойчивости атома; однако большая часть этих фактов была известна задолго до "революции", но их противоречие с классической теорией не привлекало внимания. Но лишь когда появились некоторые намётки новой теории, эти факты стали восприниматься,

по известному выражению Томсона, как "облачки на горизонте" классической механики. И, наконец, после появления полноценной квантовой теории те же самые факты воспринимаются уже как "катастрофы классической физики" [1]. Конечно, задолго до "революции в физике" было вполне ясно, что атомы устойчивы, а энергия излучения конечна. Но тогда эти совершенно тривиальные факты просто не обсуждались; их обходили, так как их смысл нельзя было выяснить в рамках классической физики.

Отметим, что в данной книге также нередко приходится обсуждать совершенно тривиальные факты, давно внесенные в общеизвестные справочники, например, масштабный фактор прочности. Это приходится делать потому, что при современном состоянии теории не мог быть выяснен смысл подобных фактов с позиций молекулярной модели, в данном случае - существование межатомных дальних действий на расстояниях порядка "коллоидного параметра". Совершенно тривиально, при беспристрастном рассмотрении, и "жидкостное" поведение вещества в компьютерных моделях при любых температурах, вплоть до  $T \rightarrow 0$ . На конференциях по структуре и свойствам расплавов, где отсутствие затвердевания регулярно обсуждается уже более 20 лет, в настоящее время такие результаты уже не "отвергаются с порога", как раньше; вывод об отсутствии затвердевания нередко уже не встречает возражений, а данные лабораторных экспериментов, противоречащие традиционной теории, часто воспринимаются как "действительно несколько странные" или "не вполне понятные". Видимо, это соответствует достижению второй стадии, то есть признанию "облачков на горизонте" традиционной теории.

### 1.1.7. ОБЩАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИЧИНА ОБСУЖДАЕМЫХ ДИСКУССИЙ

Неподготовленному читателю изложение  
...наверняка кажется экстравагантным до  
неприличия.

Гумилев Л.Н.

Каждая из упомянутых выше дискуссий развивалась до сих пор практически независимо от других; но в настоящее время выясняется, что все они имеют общую причину; чтобы устранить противоречия теории и опыта, вызывающие разные дискуссии, требуется одно и то же изменение традиционной молекулярной модели жидкости [7].

Были выполнены компьютерные эксперименты с целью подобрать эмпирическую поправку  $F_{ст}$  к обычным силам взаимодействия, которая придавала бы структуре реальную стабильность и позволила бы получить в модели действительные кинетические свойства твердого тела и реальное затвердевание [7]. Чтобы получить согласие с действительностью по тепловому эффекту превращений, энергия этой поправки  $U_{ст}$  для кристалла в точке

плавления должна иметь величину порядка теплоты плавления; следовательно, она должна составлять лишь несколько процентов от общей энергии связи  $U_{вз}$ , а для жидкостей нередко - несколько десятых или сотых процента от  $U_{вз}$ , так как в жидкостях жесткость структуры, мерой которой принимали энергии активации, часто оказывается на один-два порядка величины меньше, чем в кристалле. Любые обычные поправки (направленные, многочастичные, ковалентные, насыщаемые и др.) при столь малой энергии (меньше  $RT$ ) практически не изменяют вязкость системы. Для согласия с действительностью потребовалось ввести поправку качественно иного типа; положительные результаты получены с поправкой  $F_{ст}$  в виде притяжения частиц к узлам кристаллической решетки (или сетки стекла). Потребовалось также принять эту поправку очень дальнедействующей в том смысле, что упорядоченный и затвердевший участок структуры способствует затвердеванию соседних участков на очень больших расстояниях  $R$ , например, на расстояниях порядка "коллоидного параметра"  $R=1$  мкм. Это согласуется с тем фактом, что вязкость в жидких пленках на твердой подложке повышена уже на расстояниях порядка 1 мкм от поверхности [26] и с другими эффектами дальнего действия поверхностей раздела фаз.

Отметим, что необходимость дальнедействий для адекватной теории фазовых переходов в принципе известна. Успех ряда таких теорий связан с допущением о среднем или самосогласованном поле; таково поле межмолекулярного притяжения в теории Ван-дер-Ваальса, которое дает поправку  $a/V^2$  на давление притяжения в его уравнении состояния,  $(P+a/V^2)*(V-b)=RT$ . Таково магнитное поле в теории Кюри-Вейсса и др. Введение такого постоянного по координатам поля эквивалентно допущению о бесконечном дальнем действии соответствующих сил [28]. Необходимость дальнедействий подтверждается и тем, что при попытках обойтись без них в теории переходов возникают большие трудности [28].

Практически при введении в программу компьютера такой поправки в виде стабилизирующих структуру сил притяжения  $F_{ст}$  к узлам решетки на атомарную систему как бы накладывается небольшое по энергии упорядочивающее поле со структурой решетки, почти постоянное по координатам, которое может заметно изменяться лишь на расстояниях порядка 1 мкм или 1000 монослоев.

Предполагается, что эти стабилизирующие структуру эффекты выражают влияние квантового вырождения в атомарной системе, а их дальнее действие отражает дальнее действие квантовых запретов, например, следующего условия: если атом-фермион имеет определенный набор квантовых чисел, то другой атом в пределах всей системы не может приобрести такие числа.

#### 1.1.8. КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ

– Стабилизирующие структуру силы ? Крепёжные эффекты? Металлурги могут предложить даже крепление кристаллической решётки шурупами....  
Из дискуссий.

Согласно традиционным представлениям, кристаллическое вещество имеет ряд свойств, качественно отличающих его от жидкости; жидкость не имеет таких свойств даже слабо выраженных, даже в зачаточном состоянии. К числу таких отличительных свойств кристалла относятся:

- 1) дальний порядок и огранка кристалла;
- 2) способность к структурным фазовым переходам, то есть к скачкообразным изменениям типа дальнего порядка;
- 3) механическая прочность;
- 4) образование зернистых поликристаллических структур;
- 5) большие времена релаксации (1 час, 1 день и др.) и длительная "память" о различных внешних воздействиях.

Часто противоположность жидкости и кристалла по этим свойствам считается очевидной, не требующей не только обсуждения, но и упоминания. В традиционной молекулярной модели жидкости такие свойства действительно невозможны, поэтому, например, данные о структурных фазовых переходах в жидкости нередко воспринимаются как "противоречащие физике".

Ряд дискуссий в теории расплавов вызывается тем, что экспериментаторы обнаруживают те или иные "квазикристаллические" свойства в жидкости, но теоретики, исходящие из традиционной теории, "не признают" такие данные, так как они действительно невозможны в традиционной модели жидкости.

Считается очевидным, что перечисленные свойства имеются в традиционной атомарной модели кристалла.

Однако результаты компьютерного моделирования показывают, что эти отличительные свойства кристалла отсутствуют не только в модели жидкости, но и в традиционной модели кристалла. Действительно, отсутствие механической прочности и больших времен релаксации (свойства N3 и N5 приведенного перечисления) ясно из компьютерных экспериментов, обсуждавшихся выше. Далее выясняется, что в этой модели атомов-шариков с кинетическими свойствами плотного газа упорядочение, вызванное короткодействующим отталкиванием жестких сердцевин атомов, является далеко не столь строгим и не столь дальним, как в кристалле [7]. Чтобы получить реальный строгий дальний порядок, нужны дальние действия, например, упорядочивающее поле  $F_{ст}$ . Вместо практически точечного фазового перехода плавления-кристаллизации в модели получается лишь весьма размытое по температуре упорядочение, по многим параметрам очень отличающееся от реальной кристаллизации. Интервал размытия  $\Delta T_{пл}$  этой "кристаллизации" в модели соизмерим с самой величиной температуры

плавления,  $\Delta T_{пл} \approx T_{пл}$ ; чтобы получить реальные почти точечные фазовые переходы ( $\Delta T_{пл} \ll T_{пл}$ ), также необходимы дальние действия, как отмечено выше. Хотя ряд кристаллических свойств изучен в компьютерных моделях не столь подробно, как затвердевание, становится уже достаточно очевидно, что в традиционной модели вообще невозможны все отличительные свойства кристаллического состояния [7]. Если мы "не признаём" квазикристаллических свойств жидкости из-за того, что их нет в традиционной модели, то мы должны "не признавать" и соответствующие свойства в кристаллическом состоянии. Чтобы получить эти свойства в модели кристалла, необходимо вводить какие-то дальнедействующие эффекты, стабилизирующие структуру, например, поправку  $F_{ст}$ , пропорциональную энергиям активации. Но тогда "кристаллические" свойства появятся не только в модели кристалла, но и в модели реальной жидкости (с меньшей интенсивностью, пропорционально  $E$ ). Можно сказать также, что жидкость приобретает в модели квазикристаллические свойства вместе со способностью к затвердеванию, если мы вводим в модель поправку, обеспечивающую затвердевание. Но в реальных жидкостях заметные отклонения от формул простой жидкости и заметные энергии активации  $E_v$ ,  $E_D$ ,  $E_R$ , (то есть определенная жесткость структуры) появляются уже при довольно высоких температурах, намного выше температуры плавления: у воды - при 200 °С, у жидкого железа - около 1650 °С, у  $Na_2O \cdot SiO_2$  - выше 2000 °С, у многих молекулярных жидкостей - уже в околоскритической области [7]. Следовательно, при этих температурах реальные жидкости приобретают уже все квазикристаллические свойства; часто их не обнаруживают экспериментально лишь по психологическим причинам, из-за того, что они "не санкционированы" теорией.

Практический вывод из этих положений состоит в том, что целенаправленный экспериментальный поиск квазикристаллических свойств жидкости может и должен дать обильные новые результаты. Это предположение было исходным в ряде экспериментальных работ и в основном оправдалось. Многие данные о квазикристаллических свойствах жидкостей можно просто найти в литературе среди измерений, выполненных для других целей (как и данные компьютерных экспериментов, свидетельствующие об отсутствии затвердевания).

Так, прямое и исчерпывающее доказательство дальнего порядка и зернистой структуры жидкости содержат работы Майборода В. П. и соавторов [29]. В частности, от пленки жидкого олова получены лауэграммы с рефлексами, подобные соответствующим лауэграммам правильного монокристалла; каждый рефлекс соответствует определенной кристаллографической плоскости; эти данные свидетельствуют о дальнем порядке в жидкости. Далее, на дифрактограммах пленки жидкого олова наблюдаются такие же изменения структуры, как при фазовых переходах в кристаллическом олове, например, тетрагонального олова в кубическое. Наблюдается и переход к "бесструктурной"

жидкости", когда рефлексы на электронограмме сливаются в гало; имеются, следовательно, прямые дифракционные наблюдения "квазикристаллического" дальнего порядка и фазовых переходов в жидкости.

Отметим, что 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. Далее, зерна или блоки удастся непосредственно наблюдать на растровой фотографии свежееобразованной поверхности расплавленного галлия; поверхность расплава имеет примерно такой же вид, как и у зернистого излома поликристаллического вещества [29]. После выдержки или обработки поверхности расплава зернистые неровности на ней исчезают, сглаживаются. Имеются, таким образом, прямые доказательства зернистой или блоковой структуры жидкости, наследуемой при кристаллизации.

Известно, что после расплавления и обратной кристаллизации мелко- или крупнокристаллического вещества снова можно получить соответственно мелко- или крупнокристаллический образец; переплавляя монокристалл, удастся даже получить монокристалл той же ориентации [30]. При анализе таких явлений "наследственности" в чистых жидкостях и эвтектиках, при исследовании дифрактограмм расплавов, вопросов зародышеобразования при кристаллизации и другим трудным был вопрос о природе "носителей наследственности" и носителей наблюдаемого квазикристаллического ближнего порядка в жидкости. Специально для выполнения этой роли постулировались кластеры, ассоциаты, капельки эмульсии, микророзродыши другой фазы, способные "дезактивироваться" и "активироваться", "гены" и др. [30, 24, 25]. Выявленные зерна жидкости с готовым дальним порядком, наследуемые при кристаллизации, по размеру и функциям значительно лучше подходят на роль "носителей наследственности" и квазикристаллических упорядочений; кроме того, это уже не гипотетические, но прямо наблюдаемые и фотографируемые образования.

Допуская существование у жидкости полного комплекса квазикристаллических свойств, мы приходим к квазикристаллической концепции жидкости, причем значительно более "радикальной" по сравнению с концепцией Френкеля [5]; последняя обсуждала в основном одно "квазикристаллическое" свойство жидкости - близость рентгеновских дебаеграмм жидкости и кристалла, то есть подобие их ближнего порядка. Но Френкель просто постулировал квазикристаллическую структуру жидкости (ближнюю), не обсуждая взаимодействий; считалось, что жидкость с обычными взаимодействиями вместе с квазикристаллической структурой приобретает и квазикристаллические свойства. Для проверки этого ряд исследователей выполнили компьютерные эксперименты; их данные показали, что при обычных взаимодействиях (то есть в традиционной модели) не появляются



активационное движение атомов и квазикристаллическая структура (К таким же выводам приводят и наши компьютерные эксперименты, но уже не только для жидкости, но и для кристалла.); поэтому квазикристаллические концепции были сочтены плодами "блестящей фантазии Френкеля" [38]. В результате в настоящее время наблюдается определенный отход от "квазикристаллизма". Эти концепции получают, однако, надёжное обоснование, когда выясняется, что в структуре жидкости, как и кристалла, действуют иные стабилизирующие и упорядочивающие структуру эффекты, например, силы  $F_{ст}$ . Таким образом, если признать существование далекодействующих эффектов типа  $F_{ст}$ , стабилизирующих структуру кристаллов, стекол и реальных жидкостей, то отпадают причины перечисленных дискуссий.

## 1.2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ И ТВЕРДОГО ТЕЛА, ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ИХ ПРОТИВОПОЛОЖНОСТИ.

### ФОРМИРОВАНИЕ ТРАДИЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Представления о механических свойствах твердых тел и жидкостей развивались с древности в связи с практическими потребностями. Представление о прочности твердых тел необходимо для расчета конструкций и сооружений; представление о механических свойствах жидкости необходимо, чтобы обсуждать, например, движение корабля и др. Сам Ньютон исследовал форму тел, обеспечивающую минимальное сопротивление движению в жидкости, дал точный вывод формулы для скорости истечения жидкости из сосуда, обсуждал с Гуком закон упругой деформации твердого тела и др. [1, 17].

Обычно внимание акцентировалось на противоположности свойств жидкости и твердого тела: твердое - это такое тело, которое сохраняет свою форму неизменной даже при действии значительных нагрузок; жидкость, наоборот, течет под действием сколь угодно малых усилий и не имеет собственной формы, принимает форму сосуда, "фигуры не имеет", по выражению Ломоносова. Твердое тело имеет прочность, жидкость ее не имеет и "уступает всякой силе" (Ньютон); скорость течения  $V$  пропорциональна действующей силе  $F$ , а коэффициент пропорциональности выражает ньютоновскую вязкость. В рамках этих представлений свойства твердого тела и жидкости нельзя выразить какими-то одними единицами, поэтому не имеет смысла вопрос о величине скачка свойств при затвердевании. Жидкость не имеет прочности, к твердому телу неприменимо понятие вязкости.

Формированию представления о противоположности свойств твердого тела и жидкости способствовало то, что до XIX века было известно и обсуждалось затвердевание в основном лишь нескольких "нормальных" веществ - воды и нескольких металлов (с древности известны 6 металлов (Fe, Pb, Sn, Cu, Ag, Au); в химии Лавуазье в конце XVIII века их уже 17; в современной периодической системе элементов известно около 70 элементов-металлов.); это - жидкости с малой вязкостью, легко кристаллизующиеся; их стеклование реализуется лишь в настоящее время. Представление о противоположности или о качественном различии свойств жидкости и твердого тела оказывает сильное влияние и на современные концепции. В частности, это представление подкрепляет мнение о том, что кристаллическое вещество имеет ряд таких свойств, которыми жидкость не обладает даже в малой степени, даже в зародышевой форме; другими словами, жидкость не имеет "квазикристаллических" свойств: прочности, дальнего порядка; в ней невозможны полиморфные превращения и др. Между тем накопление опытных данных уже со второй половине XIX века заставило корректировать первоначальные представления о противоположности или

качественном различии свойств жидкости и твердого тела. Были изучены и приняты во внимание не только маловязкие, но и высоковязкие жидкости; не только кристаллизующиеся, но и стеклующиеся жидкости, охлаждение которых при обычных условиях приводит не к скачкообразной кристаллизации, но к непрерывному нарастанию вязкости и стеклованию. Изучаются размягченные стекла, смолы и др. [17, 31]; разрабатываются представления о средах Максвелла и Кельвина, которые при высокой вязкости и быстрых воздействиях ведут себя практически как упругое твердое тело, а при уменьшении вязкости непрерывно переходят к типично "жидкостному" поведению. Максвеллу принадлежит также важная формула для времени релаксации механических напряжений:  $T_r = \eta/G$ .

Затвердевание предстало здесь уже не как качественный скачок, но как количественное нарастание вязкости примерно на 15 порядков величины. В точке стеклования  $T = T_{ст}$ , которую принимают за границу твердого и жидкого состояний, свойства "жидкости" и "твердого тела" одинаковы, и теряет смысл, например, утверждение о том, что жидкость не имеет прочности, а твердое тело не имеет вязкости.

Дальнейшее накопление данных, особенно по коллоидным системам, привело к необходимости вводить и понятие о прочности жидкости или студня; такова жидкость Бингама [32]. В дальнейшем для описания реологически сложных систем потребовалось принять во внимание более сложные эффекты, такие, как сильная зависимость вязкости от величины нагрузки, от времени деформации, от предыстории, упрочнение и разупрочнение при деформации, упругое последствие и др., вводить различные комбинации вязкости, упругости, пластичности [32].

Усложнялось и описание твердого тела. Величина предела прочности  $\sigma_{пч}$  оказалась не постоянной, но зависящей от характера нагружения, от колебаний нагрузки во времени, от внешнего давления, от размера образца ("масштабный фактор"), даже от среды (эффект Ребиндера), и др. Как это часто бывает, форма описания механических свойств через предел прочности сохранялась, но вводились поправки в виде дополнительных предельных величин: пределы прочности отдельно для сжатия, растяжения, сдвига, пределы текучести, ползучести, усталости и выносливости материала, релаксации напряжений и др. Чтобы неточность теории не привела к разрушению конструкции, в инженерные расчеты вводился большой, например, десятикратный, коэффициент запаса прочности, в сущности, "коэффициент незнания", характеризующий возможную ошибку теории.

Различные современные теории прочности принимают, что разрушение материала наступает при определенной величине касательных напряжений или же при определенной упругой деформации, при предельном значении некоторой линейной или квадратичной функции трех главных напряжений [33],

при достижении определенной величины запасенной неупругой энергии деформации [34].

Если раньше при превышении предела прочности предполагалось разрушение твердого тела, то современные данные указывают на элементы течения, подобного жидкостному, даже при хрупком разрушении. Современная кинетическая теория прочности [35] принимает существование некоторого течения во всех случаях, то есть рассматривает "временной аспект" разрушения; при этом описание твердого тела становится близким к описанию жидкости.

В современных процессах обработки металлов давлением (прокатка, прессование и др.) металл претерпевает большую пластическую деформацию, течет со значительными скоростями  $V$ , причем его вязкость  $\eta = \sigma/V$  при этом оказывается обычно величиной, приблизительно равной  $10^{12}$  Па\*с, то есть значениям, которые исследователи стекол принимают за граничные между жидкостью и твердым телом. При переходе к более тщательным измерениям нередко выявляется очень медленное течение ("ползучесть") в таких нагруженных состояниях, для которых раньше предполагалось сохранение формы. Дальнейшее повышение точности, очевидно, приведет к выявлению течения и в некоторых других нагруженных состояниях.

В целом под давлением накапливающихся опытных данных теории механических свойств жидкости и твердого тела развиваются "навстречу друг другу", заполняя, каждая со своей стороны, область переходных промежуточных состояний. Исходное представление о противоположности и качественном различии свойств жидкости и твердого тела остается справедливым лишь для перегретой простой жидкости и абстрактного "абсолютно твердого тела".

Таким образом, представление о противоположности свойств жидкости и твердого тела сложилось в значительной степени по случайным историческим причинам - вследствие того, что вначале в центр внимания попали данные о кристаллизации "нормальных" жидкостей с малой вязкостью и не было учтено стеклование. В точке стеклования свойства жидкости и стекла одинаковы, включая и квазикристаллические свойства; это опровергает представление об отсутствии у жидкости прочности и других "твердотельных" свойств.

Если бы при формировании концепции были учтены современные данные о жидких кристаллах и фазовых переходах в них, то, вероятно, не сложились бы и представления о невозможности дальнего порядка и фазовых переходов в жидкостях.

### 1.2.1. ПРОЧНОСТЬ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК

Прочность кристаллов издавна связывали с их формой правильных многогранников - с огранкой. Согласно П. Криньону (1723-1789), прочность

связана с тем, что "каждая молекула кубического тела есть куб, ромбоэдрическое тело составлено из ромбов, и так все прочие" [17]; перегруппировки молекул в виде многогранников затруднены, что и обеспечивает прочность. Криньон исследовал множество разбитых пушечных ядер, нашел в них столбчатые кристаллы и сделал вывод, что, казалось бы, анизотропные твердые тела являются на самом деле поликристаллическими. С появлением рентгенографии прочность стали связывать с дальним порядком. Правда, у жидких кристаллов дальний порядок появляется без прочности, а у стекол - прочность без дальнего порядка. Чтобы обойти это затруднение, стекла иногда называют не твердыми телами, но переохлаждёнными жидкостями, хотя их твердость часто выше, чем у соответствующих кристаллических веществ. Другой путь преодоления (или обхода) этой трудности дает микрокристаллитная теория стекол, предполагающая существование в них микрокристалликов [30].

С усовершенствованием техники переохлаждения и нагрева жидкостей становится ясно, что почти каждую жидкость можно, избегая кристаллизацию, "провести" через все состояния от критической температуры до точки стеклования, то есть от плотного газа до состояния твердого стекла. На этом интервале все жидкости дают довольно единообразную непрерывную кривую нарастания вязкости длиной примерно 16 порядков величины, по которой можно проследить затвердевание и появление различных свойств твердого тела значительно подробнее и детальнее, чем по скачку кинетических свойств в кристаллизации. Правда, в промежуточных состояниях некоторые жидкости малоустойчивы и могут закристаллизоваться, например, за  $10^{-3}$  с, однако это не имеет большого значения для обсуждаемых вопросов.

В околокритических состояниях ( $T \approx T_{кр}$ ,  $P \approx P_{кр}$ ) кинетические свойства привлекают внимание ещё со времён Ван-дер-Ваальса; они поддаются систематизации и обобщению на основе концепции соответственных состояний и в приведенных координатах удовлетворительно укладываются на единые графики (например, [60]). Не удастся надёжно выявить существенные отклонения кинетических свойств от формул простой жидкости, то есть от традиционной молекулярной модели, в зависимости от формы частиц и характера связи; с этой точки зрения в околокритических состояниях все жидкости простые. При определенном понижении температуры (при  $T = T_n$ ) вязкость каждой жидкости начинает заметно превышать значения простой жидкости, и к точке стеклования это превышение достигает примерно 15 порядков величины; ниже  $T_n$  все жидкости непростые.

Раньше считали, что есть простые "по природе" жидкости с малой вязкостью, подчиняющиеся формулам теории вследствие сферичности частиц и их полей взаимодействия; образцом таких жидкостей часто считали аргон. Имеются также непростые высоковязкие жидкости, например, силикаты, вязкость

которых повышена вследствие сложной формы частиц, а также вследствие ковалентных и направленных взаимодействий. Теперь становится ясно, что любую жидкость можно получить в состоянии с любой вязкостью от примерно  $10^{-4}$  Па\*с в околокритическом состоянии,  $10^{-3}$  в состоянии плотной перегретой простой жидкости и до  $10^{12}$  Па\*с в точке стеклования. Нет жидкостей, "по природе" маловязких и простых или высоковязких и непростых. Разные жидкости имеют достаточно единообразные полные кривые вязкость-температура от  $T_{кр}$  до  $T_{ст}$  длиной примерно 16 порядков величины.

Установившееся мнение относительно того, является ли жидкость маловязкой или высоковязкой, простой или непростой, связано с тем, какой именно участок полной кривой  $\eta$ - $T$  оказался доступен и удобен для измерений и, соответственно, хорошо изучен.

По мере исследования различных жидкостей выявлялись расхождения их с традиционной теорией (практически - с теорией простых жидкостей), и их относили к числу систем со слишком сложными взаимодействиями, непригодными для теоретического описания. В традиционной модели вязкость должна быть малой, например,  $10^{-4}$  Па\*с, поэтому высоковязкие жидкости, такие, как силикатные расплавы, смолы, а также явления стеклования стали считаться "непоказательными", "ненормальными", "нетипичными", "нехарактерными" и др. Далее, при более точных расчетах и вязкость воды оказывается чрезмерно большой, и ее, вместе с основными органическими жидкостями, также отнесли к числу систем, слишком сложных для теоретического описания, из-за несферичности, полярности молекул и водородных связей и др.; переходные металлы, дающие аномалии вязкости, были "забракованы" как вещества, имеющие, по-видимому, большую долю ковалентного и направленного взаимодействия и др. В настоящее время распространено мнение, что "строгая" теория должна заниматься почти исключительно аргоном и, возможно, ещё несколькими "хорошими" металлами, которые дадут хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными. Подобный "подбор" опытных данных под господствующую идеологию происходит и в других областях исследования, обычно неосознанно. "Атомом водорода" теории затвердевания считается в настоящее время кристаллизация аргона; жидкий аргон считается наиболее простой жидкостью, и "простейшее твердое тело - это, по-видимому, кристаллический аргон, атомы которого связаны ван-дер-ваальсовыми силами ..." (Займан). Отсюда - международные программы изучения аргона и др. Но основное его "преимущество" состоит, видимо, лишь в том, что у него изучены лишь "простые" состояния с малой вязкостью; труднодоступны, и поэтому не изучены более вязкие состояния.

Теперь, с развитием техники стеклования жидкостей, с получением металлических стёкол, становится ясно, что и аргон, и "хорошие" металлы

могут быть застеклованы, получены в вязком и в высоковязком состояниях, данные которых резко расходятся с формулами простой жидкости. Расхождения с теорией в кристаллическом состоянии качественно такие же, как и у других веществ (например, 10-20 порядков величины). Когда будет изучена полная кривая вязкость - температура для жидкого аргона длиной 16 порядков величины, то, очевидно, она окажется качественно такой же, как у воды, стеклуемых металлов, силикатов и др. Удобный для измерений интервал между температурами кипения (87,2К) и плавления (83,7К) у аргона очень мал - лишь 3,5К. Тем не менее к температуре плавления жидкий аргон уже становится весьма "непростым"; по оценке [7], его вязкость здесь повышена уже в 2,5 раза по сравнению с простой жидкостью, а температурный коэффициент вязкости - в 1,5 раза. Поэтому по экспериментальным данным расхождения данных аргона с традиционной теорией в целом окажутся, видимо, не меньше, чем, например, у силикатных расплавов, и аргон не имеет особенных преимуществ как "очень простое" вещество.

### 1.2.2. ФОРМИРОВАНИЕ ТРАДИЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ И ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Традиционная молекулярная модель вещества характеризуется, как известно, двумя основными особенностями:

- а) центральное парное взаимодействие частиц - молекул или атомов;
- б) классическое их движение.

Обычно считается, что эта модель является результатом какого-то анализа, обоснования, исследования взаимодействий методами квантовой теории связи и др.; но в действительности обе названные особенности были просто перенесены в молекулярные модели еще в XV111 веке из небесной механики Ньютона, и эти модели приняли почти современный вид уже у ближайших последователей Ньютона, когда еще практически ничего не было известно о свойствах и размерах атомов, об их взаимодействиях; после этого атомы еще более столетия оставались понятием из химии, "необязательной гипотезой" а само слово "атом" редко употреблялось [1,17]. Физики ("натурфилософы") говорили обычно не об атомах, а о "частицах материи", "корпускулах" и др.

Как известно, механика Ньютона позволила точно описать движение небесных тел, а также поведение таких лабораторных механизмов, как маятники, соударяющиеся шары, волчки и др. Естественно, что и последующие молекулярные модели представлялись как системы колеблющихся, вращающихся, соударяющихся упругих атомов-шариков, связанных центральными силами. Представление о парном притяжении и отталкивании атомов сформировалось, таким образом, давно, ещё в XV111 веке, по аналогии с гравитационными, а затем и с кулоновскими взаимодействиями физики. Далее Ньютон выразил "пожелание и надежду", что и "все остальные" явления

природы можно описать тем же путем, отыскивая соответствующие частицы материи и выясняя законы сил притяжения и отталкивания между ними. Это пожелание Ньютона "целых два столетия служило программой всех теоретических исследований в физике" [17], вплоть до перехода к квантовой механике. Что касается физхимии, то мы и в настоящее время "инстинктивно" стремимся все явления объяснить на основе все той же традиционной модели классически движущихся и попарно притягивающихся и отталкивающихся атомов-шариков; мы по-прежнему стремимся представить механику атомных перегруппировок аналогичной небесной механике Ньютона, хотя в настоящее время для таких объяснений приходится допускать уже многочисленные натяжки.

Уже последователь Ньютона Боскович (1711 - 1787) на основе притяжения и отталкивания частиц объяснял, в частности, механические свойства твердых тел, их прочность, сцепление частиц, а также капиллярность жидкостей и др. Он первый осознал, что не существует абсолютно жестких, пластически недеформируемых веществ, к которым неприменимо понятие вязкости, так как все вещества состоят из взаимодействующих частиц, которые находятся в динамическом равновесии. Принятый Босковичем закон взаимодействия частиц включал несколько чередующихся областей притяжения и отталкивания; по современной терминологии, он пользовался осциллирующим парным потенциалом; такой потенциал отнюдь не является, следовательно, достижением последних десятилетий.

Уже в XVlll веке разрабатывается представление о том, что причиной затвердевания является уплотнение системы классических атомов-шариков, уменьшение свободного объёма, которое затрудняет направленные перемещения и перегруппировки атомов; их подвижность уменьшается также вследствие увеличения числа связей - координационного числа. Ньютон (и даже ещё Декарт) отмечали, что частицы жидкости "свободно движутся друг относительно друга"; в твердых телах они плотно сжаты и неподвижны. Очевидно, это близко к современному представлению Френкеля: "Кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении"; после выхода нескольких человек появляется простор для перегруппировок и мы получаем модель жидкости.

В модели затвердевания Ломоносова [36] (рис.1.1) твёрдому телу соответствует плотнейшая упаковка атомов-шариков типа гранцентрированный куб, а жидкости - более рыхлая упаковка типа простой куб с плотностью, в 1000/707 раз меньшей. Переход от второй упаковки к первой сопровождается, по современной терминологии, ростом координационного числа  $Z$  с 6 до 12. Согласно Ломоносову, вследствие такого роста числа "прикосновений" (роста  $Z$ ) "частицы крепкий союз твердости обретают, потеряв жидкость". Эта модель совпадает с современными [2], вплоть до такой детали, что в структуре



жидкости можно двигать цепочки атомов-шариков, не задевая соседних цепочек.

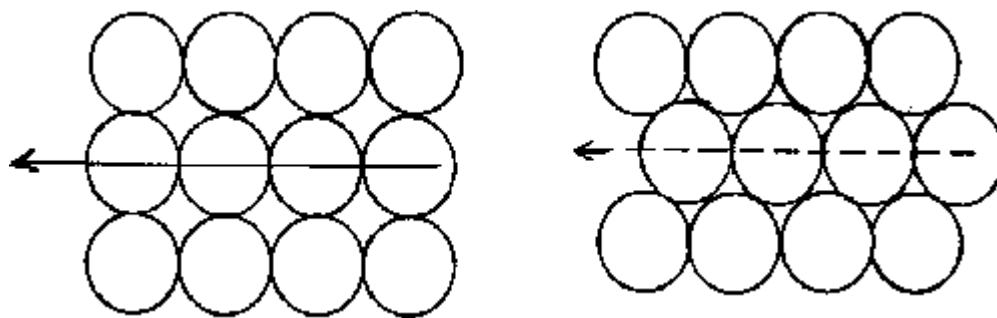


Рис.1.1. Модель плавления-кристаллизации по М.В.Ломоносову (схема). Затвердевание соответствует превращению структуры типа "простой куб" (жидкость) в гранецентрированный куб (кристалл). В отличие от кристалла, в жидкости атомные цепочки могут двигаться, не задевая другие цепочки

Ломоносову удалось также закристаллизовать ртуть и показать, что в твердом состоянии ее, как и другие металлы, можно "ковать обухом". Подобные эксперименты тогда имели большое значение, доказывая универсальность затвердевания. Открытие закона Кулона (1784) дало достаточно сильные центральные взаимодействия для построения моделей затвердевания и твердого тела, ионных решеток и др.

### 1.2.3. УСПЕХИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НА ОСНОВЕ ТРАДИЦИОННОЙ МОДЕЛИ

В XIX веке и в начале XX века, как известно, кинетическая теория на основе традиционной молекулярной модели вещества одерживает огромные успехи. Создается достаточно строгая молекулярная кинетическая теория газов (Максвелл, Больцман). Работы Ван-дер-Ваальса и его последователей распространили тот же подход на плотные газы и жидкости, на критические явления. Кинетические свойства более плотных состояний описаны в последующем теорией жестких сфер Чепмена-Энскога и теорией коррелятивных функций; продолжением этого направления можно считать современные квазигазовые теории жидкости. Кинетические свойства плотных газов и простых (атомарных и достаточно перегретых) жидкостей стали вполне понятны; молекулярная теория нередко позволяет рассчитать их с точностью, сравнимой с точностью эксперимента.

На тех же основаниях создается химическая кинетика, включающая закон действия масс Вант-Гоффа (1877 г.) и экспоненциальную зависимость скорости реакции от температуры - закон Аррениуса, который вытекает также из распределения частиц по энергиям - из формулы Больцмана.

Эти успехи теории на основе традиционной молекулярной модели были тем более значительны, что полученные результаты стали теоретической базой

основных технических достижений XIX века - паровых машин, турбин, затем двигателей внутреннего сгорания, новых химических технологий и др. Успешно развивается также молекулярная теория кристалла. 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.

На фоне этих успехов не только законы механики, но и её негласные традиции казались незыблемыми. Так, после длительной работы с гравитационными и кулоновскими силами, по-видимому, как-то незаметно сложилось убеждение, что и все вновь открываемые взаимодействия будут центральными парными. Прямо это не утверждали, но когда Эрстед открыл взаимодействие электрического тока с магнитом, и новая сила оказалась качественно иной, нецентральной, "поворачивающей", наступило "длительное трудное замешательство" [17].

Подобная ситуация складывается и в обсуждаемых вопросах молекулярно-кинетической теории. После длительной работы с парными межчастичными потенциалами незаметно сложилось убеждение, что основные явления кинетической теории объяснятся в этой традиционной модели. Это положение тоже обычно не формулируется явно и остаётся "коллективным бессознательным" физикохимиков; более того, охотно обсуждаются общие формулировки с произвольными взаимодействиями, выполняются расчёты и компьютерные эксперименты с направленными и трёхчастичными потенциалами и др. Тем не менее, когда в опытных данных проявляются качественно иные эффекты, противоречащие традиционной модели, наступает то же самое "длительное трудное замешательство", и часто выход из этого трудного замешательства видится в том, чтобы "не признать" неудобные данные, опровергающие привычные представления и создающие дискомфорт.

Но при всех успехах теории не удавалось рассчитать кинетические свойства непростых, то есть более вязких реальных жидкостей, а также твердых тел, кристаллов или стекол; однако это нередко оставалось незамеченным; в других случаях принимали, что затруднения здесь являются чисто математическими и требуют лишь разработки более мощных и, возможно, более сложных математических методов. Однако действительно надежный способ расчета кинетических свойств молекулярных систем в области пониженных температур и высоких плотностей дало лишь современное компьютерное моделирование, приводящее к выводу об отсутствии затвердевания. Стало ясно, что на основе традиционной идеологии, на основе традиционной модели не удастся построить адекватную теорию кинетических свойств твердых тел и реальных жидкостей; требуется введение качественно новых факторов, которые можно в первом приближении задать в виде дополнительных взаимодействий весьма необычного и непривычного вида [7].

Теория конденсированных состояний (кристаллических, жидких,

стеклообразных) представлялась как естественное продолжение теории газов, разреженных и плотных. Правда, в квазикристаллических теориях жидкости (Френкель и др.) теория жидкости строилась как продолжение теории кристалла, но сама молекулярная теория кристалла является сейчас "газовой" по идеологии, если не считать особенностей структуры, которые не столь существенны для кинетических свойств. Теперь становится ясно, что в области реальной жидкости, стеклообразного и кристаллического состояний молекулярная кинетическая теория должна строиться на существенно иной идеологии.

#### 1.2.4. СОВРЕМЕННЫЙ ВИД ТРАДИЦИОННОЙ МОДЕЛИ

В начале нашего столетия достаточно точно определяется число Авогадро (эксперименты Перрена и др.) и появляются надежные данные о размерах атомов, скорости их движения и плотности упаковки.

Броуновское движение коллоидных частиц, их диффузия и другие подобные процессы были описаны, в частности, формулами Эйнштейна и др.; молекулы в таких явлениях предстают почти наблюдаемыми. Атомы перестают, наконец, быть "необязательной гипотезой" и становятся неотъемлемым компонентом мышления, особенно после работ Резерфорда, Бора и др.

Конкретизируются законы межатомного взаимодействия; появляются парные потенциалы, используемые до настоящего времени. Таков потенциал Борна-Майера, в котором притяжение обеспечивается кулоновским взаимодействием в ионных соединениях:

$$U(r) = e^2 / r + B/r^n, n=(8-14) .$$

При физическом моделировании часто предпочитают потенциал Леннард-Джонса:

$$U(r) = -A/r^6 + B/r^{12} .$$

Применяется экспоненциальный потенциал Морзе и др. Современная теория металлов дает осциллирующий потенциал взаимодействия остовов через электронную жидкость:

$$U(r) = A * \sin (kr+b) * r^{-3} .$$

Более сложные потенциалы могут содержать направленные и триплетные компоненты; таков, например, потенциал Баркера - Бобетика [37].

Трехчастичные потенциалы могут описывать направленность, насыщенность (или "ковалентность") связи. В целом традиционная молекулярная модель приобретает практически современный вид уже в начале столетия.

На графике парный потенциал межатомного взаимодействия имеет вид "потенциальной ямы". Изображение такой потенциальной ямы нередко выбирается в качестве эмблемы лаборатории, конференции, книги и др. Тем самым наглядно выражается программа молекулярной теории: основные (или даже все) атомарные свойства должны быть получены из закона межчастичного

взаимодействия, из особенностей соответствующей потенциальной ямы. Одна из целей данной книги - показать, что кинетические свойства твердых тел и непростых жидкостей отнюдь не сводятся к особенностям парных потенциалов, к деталям потенциальной ямы; они обусловлены качественно иными эффектами.

Выяснение характера межчастичных взаимодействий дает возможность перейти, наконец, от качественных пояснений затвердевания, повторяемых с XVIII века, к количественным расчетам изменения кинетических свойств в этом процессе - к расчетам изменения вязкости, появления и нарастания прочности и др. Разрабатываются многочисленные молекулярные теории пластической деформации кристалла, вязкого течения реальной жидкости, в частности, теории Френкеля, Эйринга и других. Разрабатывается молекулярная теория диффузии, ионной электропроводности и других кинетических свойств. Все эти теории создавались в убеждении, что затвердевание, повышение вязкости и появление прочности в принципе должны быть описаны на основе традиционной молекулярной модели, а возникающие трудности являются чисто математическими; считали, что задача описания кинетических свойств в принципе вполне ясна. В настоящее время требуется проделать значительную работу, чтобы выяснить, что отмеченное исходное убеждение об ясности этих вопросов отражает лишь нашу веру в традиционную модель; но в действительности "прочность кристалла никогда не была получена последовательным расчетом" (Займан) из межатомных взаимодействий; тем более никогда не была последовательно получена вязкость реальной жидкости или её энергия активации. При переходе к количественным расчетам сразу стала выявляться неадекватность традиционной модели затвердевания.

#### 1.2.5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

По традиционным представлениям, затвердевание происходит вследствие уплотнения структуры, соответствующего усилению взаимодействий и уменьшения свободного объёма при охлаждении; "кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении" (Френкель). Соответствующие положения прослеживаются в упомянутых концепциях Ломоносова, Криньона и других. Отсюда изображения кристалла в виде плотнейших (ГЦК или ГПУ) шаровых упаковок, составленных из соприкасающихся шаров. Считается, что атомы-шарики не могут перегруппировываться вследствие такого сжатия; отсюда их низкая подвижность и прочность кристалла.

---

\*) Представление о направленных связях сейчас обычно обосновывают ссылками на квантовую теорию связи и на направленные электронные облака. Но исторически это представление сформировалось в старой химической теории валентных связей;

взаимодействия атомов тогда изображали черточками, стержнями и даже крючочками-петельками [18]. Так как представление о сферически-симметричных взаимодействиях пришло в молекулярные модели практически прямо из ньютоновской небесной механики, а о направленных связях - из химической теории валентных связей, то столь различное происхождение затруднило, видимо, сочетание и совместное использование этих представлений.

В прошлом веке было практически невозможно проверить и опровергнуть представление о кристалле как о системе плотно упакованных шаров; в настоящее время вполне ясно, что жесткие сердцевинки атомов, не сминаемые при средней энергии  $kT$ , занимают лишь около половины объема кристалла. Другая половина всего объема приходится на свободный объем, предоставленный для перегруппировок; поэтому вполне понятно, что в такой модели существует высокая подвижность частиц, а кинетические свойства соответствуют плотному газу или простой жидкости. Кристалл подобен не "толпе, плотно сжатой в закрытом помещении", а такой толпе, половина которой уже вышла из помещения, и поэтому оставшиеся могут достаточно свободно перемещаться.

Однако в настоящее время нетрудно показать многими способами, что в действительности атомы упакованы в кристалле отнюдь не столь плотно. Согласно правилу Линдемана, амплитуда свободных колебаний атомов в точке плавления составляет 0,2 периода решетки, и, следовательно, объем плотной упаковки жестких сердцевин составляет лишь  $(1-0.2)^3 = 0.512$  полного объема кристалла. Согласно различным вариантам теории жестких сфер, плотность их упаковки в кристалле при  $T_{пл}$  также составляет примерно 50% [51]. К аналогичным выводам приводят оценки плотности упаковки по размытости рентгенографических максимумов, по спектроскопическим данным, по величине энтропии и др.

Не столь существенны и изменения плотности упаковки атомов при переходе от плотного газа или от простой жидкости к кристаллу или стеклу; плотность упаковки возрастает, например, с 40% или с 45% до 50% [51]. Ясно, что такого уплотнения недостаточно для того, чтобы объяснить огромный скачок кинетических свойств при затвердевании, например, изменение вязкости на 15 порядков величины.

На основе таких оценок по формулам теории жестких сфер, по уравнениям концепций свободного объема и был первоначально сделан вывод об отсутствии затвердевания в традиционной молекулярной модели жидкости [20]. Затем этот вывод проверялся и подтверждался более строгим методом компьютерного моделирования.

## 1.2.6. ВЫЯВЛЕНИЕ НЕАДЕКВАТНОСТИ МОДЕЛИ. АНАЛИЗ ПРОЧНОСТИ НА АТОМАРНОМ УРОВНЕ

Трудности традиционной модели проявились, в частности, в том, что не удавалось рассчитать реальную вероятность межатомных перегруппировок в кристалле под действием механических напряжений. Поэтому не удаётся создать теорию реальной прочности; возникает лишь концепция "теоретической прочности" кристалла [59], которая строится обычно в предположении, что при разрушении или течении перегруппировки атомов вообще отсутствуют, и лишь одна часть кристалла сдвигается относительно другой или отрывается от другой одновременно по всей площади сечения. В последнем варианте прочность равна суммарной величине максимальных межатомных сил по всем связям. Теоретическая прочность обычно на 1-3 порядка величины превосходит реальную. Если же допустить в модели перегруппировки атомов и последовательный разрыв межатомных связей в сечении поодиночке, то расчетная прочность становится очень малой, практически нулевой. Именно такой результат и дают компьютерные эксперименты: прочность не появляется, затвердевание не наступает. После концепции теоретической прочности стало ясно, что дальнейшее продвижение вперед на атомарном уровне затруднительно; тогда внимание исследователей прочности стало переключаться на теорию дислокаций; учение о прочности переходит на субатомный уровень, становится также более прикладным, технологическим, перемещается из физики в такие области, как металловедение, материаловедение [33-35].

Так как вопросы прочности и разрушения технически очень важны, то по ним накоплен огромный экспериментальный материал; однако он почти не поддается истолкованию и описанию на уровне современных атомарных или молекулярных моделей; часто эти данные сопровождаются лишь пояснениями на основе теории дислокаций. Например, попытки искать корреляции прочности материалов с энергией связи быстро сталкиваются с большими трудностями. Для освоения этого материала в молекулярно-кинетической теории необходимо, видимо, перейти от традиционной молекулярной модели твердого тела к модели, дополненной стабилизирующими структуру эффектами.

## 1.2.7. СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД К ПЛАВЛЕНИЮ

Вы настаиваете, что стекло - не твердое тело, а переохлажденная жидкость? Но если на Вас свалится кусок стекла, вряд ли Вы удержитесь на своем мнении...

Из дискуссий.

Когда стали выясняться трудности молекулярно-кинетической теории плавления-затвердевания, а также под влиянием успехов рентгенографии [54] плавление всё больше рассматривается не как скачок кинетических свойств, но как изменение структуры, как переход порядок-беспорядок [55, 56]. Если выявляется установление дальнего порядка, то считается обычно, что анализ затвердевания выполнен.

Однако плавление-кристаллизация, описываемые как переход порядок-беспорядок, теряют почти всю специфику и становятся в описании почти не отличимыми, например, от кристаллизации твердого стекла, от процессов упорядочения в твердых сплавах, даже от магнитного упорядочения. К тому же без анализа дополнительных компонент взаимодействия, появляющихся при затвердевании, неясными остаются и причины появления большинства кристаллических решеток; их огромное разнообразие не удаётся объяснить обычными сферически-симметричными взаимодействиями, даже если добавлять направленные, ковалентные связи и другие особенности, рассматриваемые в теории химической связи. Так, в политипических кристаллах [57] период решетки достигает сотен или даже тысяч межатомных расстояний; очевидно, здесь мы опять видим проявление дальнедействий на расстояниях порядка коллоидного параметра (примерно 1 мкм).

В терминологии также отражается представление о том, что разупорядочение является важнейшей стороной плавления, а скачок кинетических и механических свойств - второстепенной. Так, стёкла называют теперь в ряде случаев не твердыми телами, но переохлажденными жидкостями. Переход твердого кристалла в жидкотекучий жидкий кристалл часто не называют плавлением, оставляя этот термин для превращения жидкого кристалла в прозрачную жидкость. Потеря прочности иногда именуется "механическим плавлением" [54], чтобы подчеркнуть его отличие от "истинного" - структурного плавления.

Стало общим местом положение о том, что мы сравнительно хорошо понимаем свойства кристалла, и значительно хуже - свойства жидкости. Но это справедливо лишь при структурном подходе, при описании структуры и производных величин. В отношении кинетических свойств мы, наоборот, сравнительно хорошо понимаем простую жидкость, так как можем рассчитать её кинетические свойства из межатомных взаимодействий; мы плохо понимаем кристалл, так как не можем рассчитать его прочность, вязкость, коэффициент диффузии и др. Это часто остаётся неосознанным.

### 1.2.8. ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

В теории каждого кинетического свойства выявляется резкое расхождение расчета и опыта по основной величине - по энергии активации  $E$ , то есть по величине энергетического барьера, преодолеваемого в данном элементарном

акте процесса, при данной перегруппировке атомов. Веря в традиционную модель, при построении каждой теории мы убеждены, что правильная величина  $E$  получится из парных потенциалов. Каждый раз эта надежда не оправдывается. Так, во всех рассмотренных в [39] теориях вязкого течения реальной жидкости энергию активации  $E_v$  приходится оставлять неопределенной или же определять эмпирически.

В теории диффузии удастся получить достаточно большое и разумное значение энергии активации диффузионного скачка атома в соседнюю вакансию [41] (рис. 1.2). При этом принимают, что остаются точно в своих узлах все остальные атомы, в частности, атомы Д и Е, между которыми должен проскочить диффундирующий атом А на пути из узла В в вакансию С, (см. рис. 1.2). Однако этот успех кажущийся; если позволить соседним атомам смещаться из узлов (под действием сил отталкивания от прыгающего атома), то энергия активации скачка сразу становится незначительной. На рис 1.2 кружки изображают жесткие сердцевинки атомов, которые

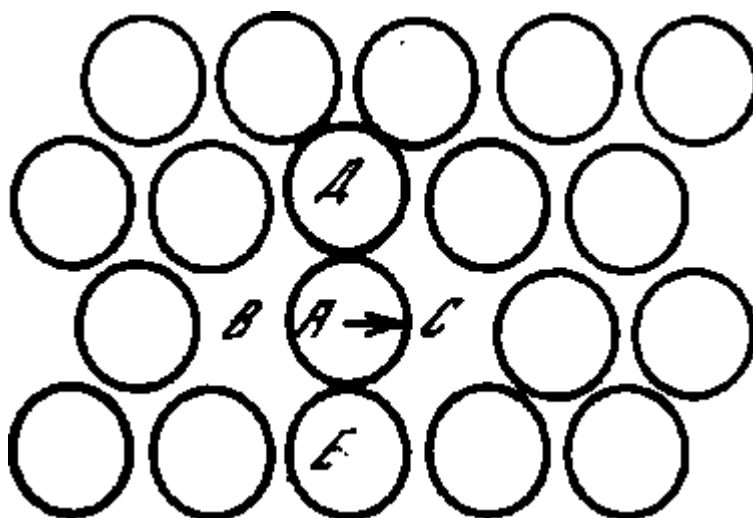


Рис. 1.2.Схема к расчёту энергии активации диффузионного скачка по межатомным потенциалам

размещены, в соответствии с правилом Линдемана, с зазором 0.2 периода решетки. Из рисунка видно, что достаточно позволить одному атому Д сместиться из узла вверх до касания с другими атомами, и уже появляется возможность для скачка атома А без "смятия" жестких сердцевин, то есть без активации (для "смятия" требуется энергия выше кТ).

Кажущийся успех подобных расчетов связан с тем, что в них сначала неявно постулируется жесткая кристаллическая решетка, так как налагается условие пребывания каждого атома точно в узле решетки; затем практически та же жесткость решетки получается из расчета в виде значительной величины



энергии активации, которая и является мерой обсуждаемой жесткости. Сейчас, располагая данными компьютерного моделирования, мы можем утверждать, что последовательное определение энергий активации из межатомных потенциалов каждый раз приводило бы к выводу, что эти величины незначительны (невелики по сравнению с  $RT_{пл}$ ), а перегруппировки атомов практически беспрепятственны, безактивационны,  $E_v \approx E_D \approx E_R \approx \dots \approx 0$ . В компьютерной модели структура получается текучей, нестабильной, неустойчивой по отношению к перегруппировкам частиц. Чтобы получить адекватную модель, нужно вводить какие-то дополнительные эффекты, которые привнесли бы реальную стабильность, жесткость структуры и, соответственно, дали бы реальные энергии активации.

При построении кинетических теорий кристалла эта недостающая стабильность структуры заменяется обычно все тем же постулатом о пребывании атомов точно в узлах решетки; жесткая решетка, которую не удастся получить из межатомных взаимодействий, просто постулируется.

Квазикристаллические теории жидкости распространяли тот же прием и на жидкость.

Имеются попытки описать затвердевание вообще без энергий активации; иногда считают, например, что затвердевание в принципе можно представить, как уменьшение подвижности частиц в результате одного лишь уплотнения системы твердых сфер; возникающие при этом трудности полагаются чисто математическими. Однако для исследователей, обобщающих опытные данные и хорошо знакомых с ними, ясно, что невозможно объяснить изменение коэффициентов вязкости, диффузии, ионной электропроводности на 10-20 порядков величины, а также появление прочности одним лишь уплотнением системы при затвердевании, когда плотность упаковки твердых сфер (или жестких сердцевин частиц) возрастает, например, с 45% до 50% [51].

К тому же теперь ясно, что реальные кристаллы - весьма неплотные, "ажурные" упаковки. Эффекты, обеспечивающие жесткость реальных структур, таковы, что эта жесткость достигается при весьма неплотной упаковке, в которой атомы могли бы легко перегруппировываться, если бы не было каких-то качественно иных эффектов и создаваемых ими энергий активации. Чтобы получить реальное затвердевание, необходимо рассматривать появление и рост соответствующих энергетических барьеров.

В дискуссиях обычное возражение состоит в следующем: если компьютерный эксперимент при использованных парных потенциалах даёт отсутствие затвердевания, то это свидетельствует о непригодности взятых потенциалов; имеются квантово-механические расчеты энергий активации непосредственно из первых принципов, когда сразу выполняется квантовый расчет энергии связи в разных конфигурациях (или расчет потенциала) и определение  $E$ . Однако квантово-механический расчет  $E$  методами теории связи слишком сложен и

ненадежен; в общем случае его невозможно "честно" довести до количественного результата. Закон взаимодействия частиц, например, при ионном или дисперсионном взаимодействии (то есть потенциалы Борна-Майера и Леннарда-Джонса) известен значительно надежнее. Далее, отсутствие затвердевания получается в компьютерных экспериментах при любых парных потенциалах, и обсуждаемые закономерности практически не зависят от конкретных особенностей потенциала.

### 1.2.9. НАРАСТАНИЕ ТРУДНОСТЕЙ В ИСТОЛКОВАНИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В настоящее время выявляются ряд трудностей в физике плавления-кристаллизации и фазовых переходов вообще, и корректируется уже смысл самого термина "фазовый переход" [28], вносятся изменения в основные определения. Известно, что в областях исследований, развивающихся на основе верной идеологии, положение становится обычно все более ясным по мере углубления и расширения исследований; даже весьма приближенные модели и достаточно грубые решения оказываются в ряде случаев весьма полезными и проясняют общее положение; такова была ранняя квантовая теория. Если же идеология в основе неадекватна, то накопление материалов приводит не к большей ясности, но ко все более запутанному и "дискомфортному" положению; примером могут служить исследования спектров перед прорывом к квантовым представлениям [1,17]. Именно такое положение создаётся в настоящее время во многих вопросах кинетической теории, и весьма ясно оно прослеживается, по нашему мнению, в теории плавления-кристаллизации и фазовых переходов.

Действительно, вопрос представлялся вполне ясным в начале века: была создана классификация Эренфеста, различающая фазовые переходы 1-го и 2-го рода, то есть точечные и размытые; крупным успехом в исследовании переходов стала теория ферромагнетизма Кюри-Вейсса; обсуждались полиморфные превращения в ионных кристаллах с позиций правила радиусов. Вполне ясным представлялось и истолкование плавления-кристаллизации как переходов порядок-беспорядок. Однако последующее накопление материалов не добавляло ясности, но приводило к все более запутанному положению (как и в теории прочности, энергий активации, вязкости и др.).

Так, статистическая сумма в точке фазового перехода должна быть неаналитической соответственно скачку первой или второй производной термодинамического потенциала; но такую неаналитичность пока еще ни в одном случае не удалось получить [28]. В компьютерной модели переход порядок - беспорядок, отождествляемый с плавлением, идет скорее индивидуальными переходами частиц или ячеек структуры от

"кристаллических" конфигураций к "жидкостным" и сводится к изменению концентрации "жидкостных" и "кристаллических" ячеек при нагреве. В этом случае скачка свойств вообще невозможно получить, как для гомогенной химической реакции.

Далее, каждый переход при детальном изучении оказывался в той или иной степени размытым, поэтому классификация Эренфеста теряет смысл. В настоящее время фазовым переходом "считается область аномально быстрого изменения термодинамических или кинетических свойств", сопровождающегося изменением структуры [28].

Успех теории Кюри-Вейсса и других теорий самосогласованного или среднего поля связан с тем, что введение такого поля эквивалентно допущению о бесконечном дальнем действии частиц. Но реальные поля (магнитное, электрическое, поле ван-дер-ваальсового притяжения и др.) создаются вкладом отдельных частиц; попытки построить такие теории оказываются неудачными. Дальнее действие обычных связей оказывается здесь недостаточным. Требуется значительно больший радиус  $R$  дальнего действия, например,  $R = 1$  мкм.

Далее, реальные превращения, как выяснилось, идут скачками, блоками или квантами размером, например,  $10^{-4} - 10^{-5}$  см; но нет надежды получить подобные переходы в модели; этот механизм "вообще не имеет разработанной теории" [28]. Ряд трудностей возникает при описании пред- и послепереходных явлений.

Современные трудности теории характеризуются так: "плавление вообще не имеет какой-либо общепринятой идеологии"; "проблема фазовых переходов относится к числу сложнейших, далеких от разрешения проблем физики" [28]. Такая эволюция взглядов от ясности в начале исследования к все более запутанной ситуации по мере накопления материалов характерна для обсуждаемых дискуссий. Первоначальная ясность отражает, в сущности, лишь мировоззренческую веру в традиционную модель, в то, что анализируемые вопросы получают ясное описание в рамках традиционной теории; но по мере исследования выясняется все больше данных, явно противоречащих этой теории. Эти трудности или противоречия в вопросе о фазовых переходах еще далеко не полностью осознаны.

Примерно так же, от первоначальной ясности ко все более запутанному положению, изменялась и ситуация в вопросе о природе прочности и затвердевания. Во времена Ломоносова и Босковича вопрос казался в принципе ясным; в прошлом веке он выглядел столь понятным, что широко обсуждался в философских работах и вошел в школьные учебники. Сейчас становится ясно, что, в сущности, прочность или энергия активации пластической деформации никогда не были убедительно рассчитаны из межатомных взаимодействий [42]. Упомянутые выше результаты компьютерного моделирования показывают,

что такой расчет в принципе невозможен, и что в используемой модели вообще нет ни затвердевания, ни твердого тела.

### 1.2.10. ПРИЗНАКИ ЗАСТОЯ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Исследования и исследователи, как известно, концентрируются в тех областях, где получают новые яркие результаты, в "точках роста" науки; малоперспективные области покидаются. Когда на пути построения молекулярной механоматематической модели выяснились отмеченные затруднения, эта область стала малоперспективной, и здесь постепенно наметился застой. В современной науке данная область занимает все более скромное место. В XVIII и XIX веках этими вопросами занимались крупнейшие ученые, что видно уже из упомянутых выше имен; в настоящее время "большая наука" намного больше интересуется электронными (и ядерными) свойствами. И это несмотря на то, что молекулярная теория "потенциально ... самая богатая приложениями область физики" [17]. Действительно, общая стоимость сооружений, зданий, механизмов, эффективность которых определяется нашим пониманием механических и атомарных кинетических свойств вещества, намного превосходит стоимость электронных устройств.

В современной книге по физике твердого тела нередко почти не упоминается сама "твердость" или прочность. Так, в распространенной книге Ч.Киттеля [42] механическим свойствам отведены лишь последние 25 страниц из 717, причем изложение сводится к пересказу теории дислокаций. В лабораториях физики твердого тела остается все меньше установок по механическим свойствам. Создается парадоксальная ситуация, когда физика твердого тела и физика жидкости перестают обсуждать свои "исходные" или "основополагающие" свойства - соответственно "твердость" и "жидкотекучесть", прочность твердого тела и вязкость реальной (непростой) жидкости. Можно констатировать определенный застой или кризис молекулярной теории, ее отставание от физики электронных свойств, которая прошла кризис и обновление в начале века, что и дало ей импульс для интенсивного развития. Можно предполагать, что и теория атомарных свойств после преодоления обсуждаемого кризиса и выработки правильной идеологии будет способна к не менее интенсивному развитию. По выражению О. Шпенглера, результаты сами падают нам в руки, если мы достигаем такой широты обобщения, если удастся внести удачную поправку в глубинные основания идеологии.

### 1.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

#### 1.3.1. МИРОВОЗЗРЕНЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ТРАДИЦИОННЫХ ВЗГЛЯДОВ. ВЛИЯНИЕ ФИЛОСОФИИ. ТРАДИЦИОННАЯ МОДЕЛЬ И МЕХАНИЧЕСКАЯ "СИСТЕМА МИРА"

В настоящее время обсуждение традиционной молекулярной модели и даже моделей затвердевания, видимо, чаще встречается не в физикохимических, а в философских работах. В связи с этим целесообразно привести здесь примеры взаимовлияния традиционной модели и философских концепций, в основном по работам [43-49].

Вскоре после Ньютона и под влиянием успехов механики получила распространение и развитие механическая философия, которая ставила целью понять весь мир как огромный механизм. Механика Ньютона представала здесь уже не как теория, успешно описавшая движение небесных тел и ряда лабораторных механизмов, но как "система мира". В более поздних вариантах такой философской и естественно-научной картины мира Вселенную часто представляли как иерархию ньютоновских систем материальных точек. Например, атомы представляли как планетарные системы электронов, притягивающихся к ядрам; материальные тела - как совокупность притягивающихся упругих атомов-шариков; Вселенную - как совокупность притягивающихся по закону тяготения небесных тел. Все явления представлялись как результат механической эволюции таких систем взаимодействующих материальных точек. В настоящее время строится еще и внутриядерный "этаж" этой модели, описывающий ядерные реакции. Начинается разработка внутринуклонного уровня модели.

Взаимодействие на всех "этажах" представлялось обычно парным и центральным сферически-симметричным, по возможности близким к первоначальным - гравитационному и кулоновскому. Сплошную среду рассматривали как определенное распределение материальных точек.

Удивителен тот факт, что все точные естественные науки до настоящего времени следуют данной программе развития и не обнаруживают потребности выйти за пределы очень узких, казалось бы, рамок этой традиционной модели. Практически все точное естествознание до настоящего времени удалось уложить в эти узкие рамки. Даже "революция в физике" и соответствующий кризис были разрешены практически в рамках данной модели, ценой введения, в сущности, небольших (с общей точки зрения) квантовых и релятивистских поправок. Частицы теперь в ряде случаев описываются как волновые пакеты, а механика в общем случае стала квантовой релятивистской механикой частиц и полей.

Фундаментальные уравнения (Ньютона, Шредингера, Максвелла и др.) записываются в общей форме, однако полученные из них практически важные решения математической физики относятся в основном все к той же традиционной модели взаимодействующих материальных точек. Эти накопленные решения (например, кинетическая теория газов и жидкостей, теория атома, теория ядра и др.) и составляют основное богатство физики. Представление о том, что все новые знания должны уложиться в рамки такой модели, давно уже стало настолько привычным, что не требует упоминания и часто остается неосознанным; если же, однако, новые факты требуют введения хотя бы небольших поправок к привычному варианту модели, каждый раз наступает "длительное трудное замешательство".

Известно положение Канта: в каждой отрасли знания столько науки, сколько в ней математики. Но основная или "естественная" математизация каждой науки - это использование уравнений математической физики, фундаментальных решений все той же традиционной модели и их следствий. В этом плане, например, химия и физхимия реакций научны в той мере, в какой равновесие и кинетика реакций определяются механикой атомов, а энергии связей и другие термодинамические свойства - квантовой механикой электронов. Они научны настолько, насколько их содержание определяется "из первых принципов", то есть из уравнений для систем материальных точек на атомарном и электронном уровнях. Другое содержание химии и физхимии составляют эмпирические закономерности и тенденции; они подобны тем, которые обнаруживаются и в бытовом знании, а также в ремеслах и других областях, не называемых научными.

Правда, следует отметить, что теперь при анализе любого физико-химического явления мы обычно подразумеваем, что его как-то, так или иначе, можно вывести "из первых принципов", из механики электронов и атомов. При этом энергии связи лишь в немногих случаях надежно вычисляются из квантовой электронной теории; в большинстве случаев связь химических закономерностей с "первыми принципами" лишь предполагается, то есть "примысливается". Эта механическая идеология установилась в химии лишь в прошлом и в этом столетиях в связи с успехами механики. Ранее к химическим закономерностям подобным же образом примысливались обычно иные "первые принципы" или "конечные причины", такие, как концепция флогистона или даже мистическое действие "философского камня", и др. При этом примысливаемые первые принципы часто не упоминаются явно в работах, особенно при "строгом" изложении, и нередко даже остаются неосознанными. Но это не значит, что такое примысливание несущественно; химик, который в настоящее время стал бы примысливать к своим данным домеханические первые принципы, вероятно, быстро отстал бы от своих коллег, мыслящих механическими конечными причинами.

В этом плане основное положение данной книги можно сформулировать так: многие концепции, связанные с жесткостью и стабильностью атомарных структур, заходят в тупик из-за того, что в качестве конечной причины этой стабильности примысливается отталкивание жестких сердцевин атомов или же ковалентность-направленность связей. Продуктивнее представлять причину стабильности структур в виде упорядочивающего поля, складывающегося из дальнедействующих вкладов частиц и коррелирующего со степенью квантовости атомарной системы.

Не будет слишком большим преувеличением следующее положение: современное точное естествознание - это результаты, накопленные для традиционной модели попарно взаимодействующих материальных точек, а также "прилегающий" материал. Только здесь, при работе с данной моделью, найдены несколько фундаментальных точных уравнений, составляющих основу физики; развиты мощные математические методы, позволяющие получать из фундаментальных уравнений множество следствий; получено много конкретных точных решений, поддающихся тонкой, точной и широкой экспериментальной проверке. Лишь здесь за последние три столетия появилось нечто качественно новое по сравнению с предшествующей наукой; в других областях (в философии, истории и др.) новые результаты, полученные за последние столетия, не отличаются столь резко от предшествующей науки; например, изменения по сравнению с античностью не столь значительны.

От других областей науки современный естественно-научный метод резко, качественно отличается еще тем, что лишь он (то есть результаты, получаемые в рамках традиционной модели) прямо порождают целые отрасли современной техники. В качестве примеров сейчас приводят обычно сравнительно недавно появившиеся радиотехнику, электронику, ядерную энергетику; в прошлом столетии приводили примеры теории и техники тепловых машин, телеграф и др. Именно появление новой техники и является, очевидно, основной причиной радикального изменения жизни за последние два столетия.

Таким образом, почти все точное естествознание, полученное до настоящего времени, укладывается в рамки весьма узкой и специфической модели, найденной около 1700 г. для небесной механики (Основной труд самого Ньютона ("Математические основания натуральной философии") относили еще к натурфилософии). Возникает интересный вопрос: насколько этот удивительный факт обусловлен структурой самой Природы, и насколько - нашими привычками, устоявшимися традициями? Основной вопрос книги - насколько верить в традиционную модель в ее привычных вариантах? - может быть, важен и здесь? Возможно, мы насильственно "укладываем" все новые факты в прокрустово ложе привычных моделей, и наши жесткие традиции и здесь приводят к деформациям и искажениям в понимании новых фактов? Так, известно мнение, что современное описание материала квантовой механики,

путем введения волновых добавок к классической механике, является лишь временным и частичным решением проблемы [12].

Отметим, что математику в ряде случаев рассматривают не как познание Природы, не как саму науку, но как "инструментарий" науки [12]. При этом важнейшие разделы современной математики, в частности, дифференциальное и интегральное исчисление, также возникли именно в связи с появлением новой механики и разработаны ее авторами для "обсчета" традиционной модели как методы математической физики.

## ТРАДИЦИОННАЯ МОДЕЛЬ И ФИЛОСОФИЯ

Интересен следующий вопрос: если в химии и физхимии ко всем явлениям примысливаются механические "первые принципы", то не следует ли считать, что подобным же образом "из первых принципов" (в сущности - из традиционной модели) можно вывести (или будут выведены в будущем) и явления, изучаемые в других науках? Например, в биологии? Может быть, даже и в психологии? в социологии и др.? Возможно, "механические явления" достаточны нам для объяснения всей жизни органической, умственной и общественной" [49]? Если принимается положительный ответ на все эти вопросы, если в качестве первых принципов или конечных причин всех явлений примысливается механика материальных точек, то мы приходим к радикальным формам философского материализма. Когда в какой-то области отказывались от этого предположения, то соответствующий материализм признавался чрезмерным, или "вульгарным". Чем больше дается отрицательных ответов на такие вопросы, то есть чем более узкой считается область явлений, понимаемых на основе механической традиционной модели, тем более широкая область оставляется для идеалистических, мистических, религиозных концепций. До торжества механики эти концепции преобладали.

Выбор между материализмом и идеализмом часто сводился практически (осознанно или неосознанно) к дилемме: следует ли данным явлениям примысливать механические первые принципы, или же более продуктивны предшествующие идеалистические представления о конечных причинах? Насколько широкой следует представлять область явлений, подлежащих анализу методами точного естествознания?

Так, философский детерминизм непосредственно "выводится" из уравнений механики, обосновывается тем, что все последующие состояния классической механической системы полностью определяются начальными условиями.

Если подобный материализм признавался чрезмерно радикальным, "вульгарным", то переход к более умеренным его формам в ряде случаев выражался в том, что убирались прямые ссылки на уравнения механики, на движущиеся взаимодействующие частицы; в исследованиях сохранялся, однако, "дух" механики, бэконовский метод; предполагали, что исследование должно пройти путь становления механики: от собирания фактов к их классификации, выдвижению гипотез, затем к их улучшению до точных законов. Однако ни в одной другой области не получены точные законы, сравнимые по мощи с фундаментальными уравнениями механики в применении к традиционной модели; этот пример остается уникальным, единственным и не превращается в универсальный метод познания.

В некоторых пунктах, как известно, наука прямо потеснила религиозные представления (Коперник, Дарвин и др.); в определенной мере удалось понять происхождение Земли и планет, то есть "сотворение мира", а также "сотворение жизни и человека" без "гипотезы Бога". Но для огромного большинства явлений лишь "примысливание" религиозных конечных причин сменилось "примысливанием" механических первых принципов, под

влиянием успехов механики и техники, роста их авторитета. После кризисов и катастроф в каких-то областях познания происходят и обратные переходы от механических примысливаемых причин к религиозным или мистическим.

В этом плане интересны споры о границах применимости и пределах возможностей научного метода. Можно ли, например, создать эффективную научную социальную идеологию и успешно перестроить общество, семейные отношения и др? Или же в будущем, как и в прошлом, перестройки этих сфер будут происходить при смене религии? Может быть, в понимании духовной жизни у научного метода нет шансов конкурировать с религиозным, а в быту - с мышлением здравого смысла? Или же, например, в лирических описаниях природы поэт всегда будет убедительнее ученого и т.д.? Или же почти всюду, где не удастся прямо применить все те же результаты для традиционных систем взаимодействующих материальных точек, научный метод становится менее эффективным, а само отличие научного подхода от иных становится трудноопределимым? Достаточно очевидно, что успехи научного метода в разных сферах весьма неодинаковы. Явно некоторые области хорошо поддаются анализу методами точных наук, а другие - плохо или совсем практически не поддаются.

Успехи исследований "научным методом" или "в духе механики" послужили стимулом для построения теорий в психологии и социологии и к построению общих философских систем на тех же принципах. Ряд философов, "отбросив окончательно средневековую схоластику и метафизику, имели смелость взглянуть на весь мир как на ряд фактов, ... изучаемых по тому же бэконовскому индуктивно-дедуктивному методу .... без какого-либо вмешательства богов, оккультных сил или метафизических слов, заключающих скрытые намёки на сверхъестественные силы" [49]. Основателями позитивной (естественно-научной) философии обычно считают О.Конта и Г.Спенсера.

В XIX и начале XX века данное направление мышления, сводящее все явления к механике, в целом было быстро развивающимся, наступающим, прогрессирующим. "Виталисты", как оппоненты "механистов", считали, что область его применимости и вообще сфера науки ограничена неживой природой; эволюция живого организма содержит нечто, принципиально не сводимое к эволюции механизма. Однако успехи медицины или физиологии, генетики и др. достигнуты на основе обычного физического мышления.

В качестве примера суждений оппонентов описываемого направления мысли приведём также взгляды Л. Толстого по подобным вопросам; он был один из тех, кто ещё в XIX веке, до "катастроф", видел опасность "чрезмерных притязаний молодой науки", главным образом по вопросам психологии, жизни, социологии, и вел с этими взглядами полемику в сильной и яркой художественной форме. В его публицистических и философских произведениях многократно разбирается (обычно с позиций художника) "такое странное учение, объяснимое только фанатизмом суеверия.." Согласно Л. Толстому, "основной догмат веры" современной ему науки о жизни состоит в том, что движение "...механическое переходит в молекулярное, молекулярное выражается теплом, электричеством, нервной, мозговой деятельностью. И все без исключения явления жизни объясняются отношениями энергий. Все так красиво, просто, ясно и, главное, удобно. Так что, если нет всего того, чего нам хочется, и что так упрощает нашу жизнь, то все это надо как-нибудь выдумать... Во всей деятельности этой науки видишь не столько желание исследовать явления жизни, сколько одну, всегда присущую заботу доказать справедливость своего основного догмата. Что потрачено сил на попытки объяснений происхождения органического из неограниченного... поищем на дне моря - найдем штуку, которую назовем ядром, монерой... И там нет; будем верить, что найдется,- тем более, что к нашим услугам целая бесконечность веков, куда мы можем спихивать все, что должно бы быть по нашей вере, но чего нет в действительности." "...Чтобы объяснение такое объясняло что-нибудь, необходимо верить в догматы науки так



же бесконтрольно, как верят евреи в Мессию .... Такое утверждение, .. что жизнь происходит из игры физических и механических сил..., направляет деятельность человеческой мысли на путь ложный и праздный." [61]. Происшедшие с тех пор катастрофы - экологические, социальные, медицинские - могли бы служить аргументом в пользу мнения Толстого. Он заметил также, что "наука настоящая, знающая свое место и потому свой предмет, скромная и потому могущественная", такая, как физика или химия, никогда не претендует на такие широкие мировоззренческие толкования; они встречаются в "периферийных" областях. К "ненастоящей" науке приводит "безграничная вера" в мощь науки вне области применимости модели материальных точек. Здесь многие теории представляют собою "лишь слегка усовершенствованный здравый смысл"; нередко они лишь претендуют на надежность выводов, свойственную точным наукам, и распространяют "недостаточное знание - опасную вещь", и т.д.

В работах по молекулярной теории затвердевания, обсуждаемых в данной книге, также присутствует, часто неосознанно, забота "доказать справедливость основного догмата" - в данном случае того, что все эти явления должны объясниться в рамках традиционной молекулярной модели. Проявляется также забота "...спихивать все, что должно быть по нашей вере, но чего нет в действительности...", например, на возможное влияние направленности и ковалентности связи, не поддающееся количественной проверке при современных вычислительных возможностях.

Если бы не было такой "заботы" и глубокой "приверженности" к этой модели, то, очевидно, не оставались бы незамеченными катастрофические расхождения модели и действительности по кинетическим свойствам, например, на 20 порядков величины. Если не учитывать такую "заботу" и "фанатизм суеверия" "упрямой и бескомпромиссной теории", то невозможно понять - как может оставаться незамеченным многочисленными исследователями тот элементарный факт, что в модели процессы кристаллизации, релаксации напряжений, спекания и другие протекают за время нескольких атомных колебаний, тогда как в действительности они могут продолжаться, например, год; как можно, имея целью моделировать механические свойства сверхтвердых материалов, спекание или хрупкое разрушение, не замечать, что в действительности исследуемое в модели "вещество" имеет кинетические свойства плотного газа и более текуче, чем вода. Подобная "поразительная слепота" наступает под влиянием глубоко укоренившейся, "упрямой и бескомпромиссной" идеологии.

"Фанатизм суеверия" и в молекулярной теории затвердевания также завёл в ряде вопросов "на путь ложный и праздный", привел к многочисленным трудностям и искажениям теории; выяснение и исправление таких искажений в ряде конкретных вопросов и составляет основную задачу данной книги.

## **КРИЗИСЫ В РАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Успехи механики и соответствующей техники порождали "безграничные надежды относительно силы науки и возможности обеспечить счастье человечества"; нередко считали, что нужно лишь твердо следовать Разуму, "не впадать в метафизику, мистику и суеверия", и в описании всей природы, жизни, общества можно быстро достигнуть такого же прогресса, какой достигнут после Ньютона в небесной механике; можно описать таким образом все явления "от падения камня до мечты поэта" [49].

"Безграницные надежды относительно силы науки" проявлялись, в частности, в убеждении, что подобным же образом можно понять, а затем успешно и радикально перестроить и модернизировать, например, семейные и общественные отношения, и вообще всю жизнь и

окружающую природу; заменить, например, естественную пищу эффективной искусственной, при искусственном питании, и др. (после кризисов вместо искусственного питания идеалом часто считается возможно более натуральная и менее переработанная пища древнего человека). С такими "безграничными надеждами" связаны также смелость и радикальность ряда социальных теорий XIX века.

Однако к настоящему времени в различных областях науки и соответствующей практики произошел целый ряд "кризисов" и "катастроф" - физических, экологических, социальных, медицинских и др. Теперь возможности научного метода в целом часто оцениваются значительно более сдержанно: "Когда наука была молодой ( Во времена "молодой науки" число физиков во всём мире не превышало нескольких сотен; во время "революции в физике" в начале XX века их было около 3000 (оценки [17]). В настоящее время в мире порядка 5 млн научных работников. Создается впечатление, что темпы прогресса в важнейших областях мало зависят от того, исчисляется ли количество ученых сотнями или миллионами.) и одерживала первые успехи, у неё закружилась голова от собственного мнимого всемогущества, и она объявила свою монополию на истину. Сейчас, войдя в пору зрелости" .., наука отходит от этого взгляда [45]. В частности, социальные теории, построенные в XX веке, часто являются уже не столь смелыми.

Это напоминает осознание того рассмотренного выше факта, что мы значительно дальше от понимания молекулярного механизма плавления-кристаллизации и фазовых переходов, чем казалось в начале века.

В настоящее время уже не имеют успеха механистические объяснения таких явлений, как "мечта поэта" или социальные процессы. Во многих случаях теперь более значительное место отводят другим (кроме научного) методам познания мира - художественному, философскому, религиозному, методам обыденного мышления и "здорового смысла" [40,45,47,48]. В нашей стране после кризиса социальной идеологии 80-х годов резко возросли интерес и доверие к мистическим и религиозным концепциям.

Нередко считается, что современный научный метод оказался удивительно плодотворным, но его мощь очевидна лишь в узкой области, около "эпицентра" - механики материальных точек (в настоящее время - квантовой релятивистской механики полей и частиц). Может быть, мы не имеем ничего столь же качественно нового по сравнению с древностью, кроме результатов для систем взаимодействующих частиц. Опасно верить в силу науки вне этой области, основываясь на успехах в "эпицентре".

После кризисов развивается представление, что наука не столько познает Природу, сколько создает параллельную, "собственную", или Вторую Природу - технику, построенную на основе науки и поэтому изначально понятную. Не столько совершенствуются существовавшие приемы труда, сколько создаются новые, более продуктивные.

Те основные вопросы, из анализа которых вырос современный научный метод (эволюция систем материальных точек и др.), не занимают сколько-нибудь заметного места в мышлении донаучного или вненаучного человека; они приобрели большое значение лишь потому, что наука и техника открыли здесь большие возможности. Наука не столько отвечала на традиционные вопросы мышления, сколько создала параллельную традиционной новую перспективную сферу мышления. При попытках отвечать на "вечные" вопросы (о Жизни и Смерти, о Счастье, о Боге, о Душе, Природе в целом и др.) научный метод оказывается малопродуктивным, а "научные" рассуждения качественно трудно отличить от бытовых. Практически всюду, где не удастся прямо применить результаты традиционной модели, не оправдываются порожденные ее успехами "безграничные надежды".

Оказывается легче открыть новую (научно-техническую) сферу мышления, Вторую Природу, параллельную Первой, и новую сферу более производительного труда, чем усовершенствовать и продвинуть мышление по существующим направлениям, глубже понять существующую Природу, повысить эффективность известных видов труда. В этом

смысле легче создать нового человека, нежели просветить или усовершенствовать донаучного человека. При современном научном образовании и перенесении жизни в техногенную среду уже нелегко "реконструировать" мышление донаучного или вненаучного человека. Отсюда - мотивы ностальгии об убывающем "естественном" человеке, о том, что мы движемся к обществу "киборгов", и др. В ряде концепций наука не включается в сферу Духовного, ее трактуют лишь как одно из средств создания материального комфорта. По мере удаления от механики материальных точек (от "эпицентра") мощь научного метода уменьшается, а его специфика становится менее выраженной; увеличивается количество переходных форм, сочетающих элементы научного и иных методов. Примерами переходных форм считаются, например, исследовательские работы по искусству или религии; исторические романы; научно-популярные книги, в которых присутствуют элементы художественного изложения научного материала. Часто бывает трудно отграничить научное исследование от художественного постижения, от религиозного откровения или от бытового освоения новых форм работы или жизни.

К переходным научно-художественным формам можно отнести, видимо, основные произведения А.И.Солженицына, в частности, "Архипелаг Гулаг. Опыт художественного исследования". Гумилев Л.Н. применяет в исторических исследованиях методы естественных наук, так как наука гуманитарная "...описывает не то, что существует в действительности, а то, что человек воспринимает и на что он реагирует"; однако большой успех его книг обеспечен также и ярким художественным изложением материала истории. Даже в данной книге в некоторых разделах потребовалось отойти от обычного "строгого" изложения. Согласно О. Шпенглеру [63], для познания истории необходимо скорее художественное постижение, а не научное исследование; ошибкой является то, что познание истории "...заимствует свои методы почти исключительно из той единственной области области знания, где методы познания подверглись строгой разработке, а именно из физики" [63].

Возможно, предпочтительнее мнение, согласно которому сам творческий акт скорее одинаков в различных областях, а их отличия связаны больше с методами "оформления" и "передачи" полученных результатов, с теми способами, которыми автор убеждает других, передает им познанное.

Для нашей темы важен тот факт, что естественно-научная картина мира, построенная на обсуждаемой традиционной модели, входит в XIX веке в самые широкие философские и социальные системы. Традиционная модель в значительной мере распространялась через философию, и в ее рамках приобретала более широкое, мировоззренческое, идеологическое толкование.

Поэтому неудивителен тот факт, что молекулярную модель плавления можно встретить, например, в "Диалектике природы" Энгельса: "Теплота приводит молекулы твердых тел в колебание и этим ослабляет связь отдельных молекул, пока, наконец, не наступает переход в жидкое состояние" [46].

Сен-Симон считал, что он построил историю как социальную физику, на едином принципе, подобном всемирному тяготению. Совершенное общество будущего управляется, по его проекту, Великим Ньютоновским Советом. Предусмотрены и Храмы Ньютона (или Храмы Разума); религия приближается к культу Науки. Во время Французской революции католические храмы (в частности, Нотр-Дам) преобразовывались в Храмы Высшего Существа.

Согласно [49], "Анархия есть мировоззрение, основанное на механическом (лучше было бы сказать, кинетическом) понимании явлений, охватывающее всю природу, включая и жизнь человеческих обществ ... механические явления достаточны нам для объяснения всей жизни органической, умственной и общественной".

Большое влияние на общественное мышление в Европе и в России оказала книга Бюхнера "Вещество и сила" ("Stoff und Kraft"), излагающая атомистическо-материалистическую философию. В романе "Отцы и дети" философия этой книги оказывается близкой взглядам героя-нигилиста. Позднее Бюхнера, Фогта и Молешотта относили к числу вульгарных материалистов. По мере развития "кризисов" и "катастроф" к вульгарному (то есть чрезмерно радикальному) материализму относили и другие концепции, потерпевшие неудачу. Когда произошла "революция в физике", ряд идеологов социальных движений сочли необходимым ее философское осмысление; ряд книг и статей об этой "революции" был написан политическими деятелями.

Таким образом, обсуждаемая традиционная молекулярная модель вещества прошла длительную эволюцию в составе научной картины мира и естественно-научной философии, тесно соприкасаясь с основными направлениями философского мышления XIX и XX веков. При этом усиливался её мировоззренческий, идеологический аспект. В физических и социальных ломках идеологии выявляется много общего.

Следует отметить, что физики нередко протестовали против философских расширительных толкований их результатов. Известны такие выступления Ньютона, Планка, Борна и других [44]. По выражению Р.Фейнмана, "эти философы всегда топчутся около нас, они мельтешат на обочинах науки, то и дело пытаясь сообщить нам что-то. Но они никогда не понимали всей тонкости и глубины наших проблем" [12].

Таким образом, наша приверженность традиционной молекулярной модели, с которой приходится сталкиваться в этой книге, имеет глубокие мировоззренческие философские основания; эта приверженность тесно связана со всей научной идеологией.

### 1.3.2. О ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМЕ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИИ

В конце прошлого века часто считали, что различие между механической (или физической) и химической формами движения материи определяется размерами движущихся объектов [46]. Так, соединение атомов в молекулу - химический процесс, а слипание более крупных коллоидных частиц - физическая коагуляция, хотя эти частицы могут связываться такими же химическими связями, как и атомы. Представлялось, что на шкале размеров имеется граница (около  $10^{-7}$  см), выше которой располагается материал физики или механики, а ниже - химии.

Это философское толкование быстро устарело. Действительно, движение  $\alpha$ -частиц (то есть ядер гелия), изученных Резерфордом, а также движение электронов и их взаимодействие с веществом оказались явно физическими процессами, хотя на шкале размеров они лежат в "химической" области. Теперь материал химии образует на этой шкале как бы "остров", выше и ниже которого располагается материал физики. Однако многозначительным представляется тот факт, что выше химического по этой шкале располагается материал классической физики, а ниже - материал квантовой физики; материал химии располагается в переходной зоне от классической физики к квантовой, где  $h\nu/kT \approx 1$ . Видимо, это важный или даже определяющий признак химического процесса, химической формы движения материи. Практически материал химии укладывается в полосу значений  $h\nu/kT$  от 0.1 до 10; в конденсированных состояниях это соответствует значениям энтропии  $S/R$  примерно от 0.1 до 10 на

грамм-атом.

Как отмечено выше (раздел 1.1.2), физические процессы релаксации напряжений, упорядочения (позиционного или по сорту), спекания, "рекристаллизации" и другие протекают за микроскопическое время порядка периода колебания в перегретой простой жидкости (выше  $T_p$ ) и продолжаются, например, год и более, то есть практически не идут в затвердевшем состоянии ниже  $T_{ст}/2$ .

Выясняется [7], что внутримолекулярная структура, как и структура твердого тела, также "размягчается" при нагреве. Химические реакции, то есть процессы установления равновесия по внутримолекулярным связям, также протекают за время порядка периода колебания в простой атомарной жидкости, выше некоторой  $T_p$ , и требуют большого времени, более года, то есть практически не идут ниже  $T_{ст}/2$ .

Ниже  $T_{ст}/2$  эти процессы уже не воспринимаются как химические реакции; здесь мы имеем химически неизменное инертное твердое тело. Выше  $T_p$  они не воспринимаются как реакции, потому что протекают практически мгновенно.

Кроме того, выше  $T_p$  уже нет соединений, существуют только растворы.

Химическая форма движения материи укладывается в полосу от  $T_{ст}/2$  до  $T_p$ .

Есть химия межмолекулярных реакций в газовой фазе и химия реакций в жидкой фазе, но нет химии межмолекулярных реакций в твердой фазе; при затвердевании такие реакции практически прекращаются.

Правда, есть целая дисциплина - химия твердого тела, но она изучает в основном реакции атомарных твердых тел с газообразными или жидкими реагентами. Твердое тело выступает здесь лишь как один из реагентов, даже во "внутритвердотельных" реакциях. Около температур плавления (выше  $T_{ст}/2$ ) с заметными скоростями идут также реакции между атомарными твердыми телами, интенсивно исследуемые в последнее время, в частности, в связи с процессами спекания материалов из смесей порошков. При охлаждении до температуры  $T_{ст}/2$  прекращаются и эти реакции, одновременно с физическими процессами или несколько раньше их.

Рассмотрим для примера реакцию  $Fe + Si = FeSi$ , изученную металлургами [30]. Эта реакция в наиболее явном виде идет несколько ниже температуры плавления  $FeSi$  (то есть при  $h\nu/kT \approx 1$ , в области затвердевания) когда, например, между частицами твердого железа и кремния растут прослойки интерметаллического соединения  $FeSi$ . При повышении температуры и переходе в область жидкого состояния признаки соединения  $FeSi$  становятся малозаметными, а при достаточном перегреве (видимо, около  $2000^\circ C$ ) эти признаки практически полностью исчезают; смешение жидких железа и кремния здесь, в области простой жидкости (то есть в классической области ( $h\nu/kT \ll 1$ )), идет как обычное растворение. В такой простой (по всем связям) жидкости вообще, видимо, нет соединений, есть только растворы. "Химическое

равновесие", то есть равновесное распределение связей, здесь устанавливается практически мгновенно; "химическая релаксация", как и релаксация механических напряжений, может завершиться, например, за  $10^{-12}$  с, и не воспринимается как химическая реакция. Таким образом, в области классической простой жидкости нет соединений и невозможно наблюдать реакцию; это - "чисто физическая" система.

С другой стороны, при комнатных и более низких температурах реакцию также невозможно наблюдать, так как её скорость ничтожно мала; глубоко в квантовой области ( $h\nu/kT \approx 1$ ) мы приближаемся к "абсолютно твёрдому телу", химически неизменному (инертному). Система снова становится "чисто физической".

Выявляется, таким образом, широкая аналогия между химической реакцией и физическими процессами переноса, например, релаксацией механических напряжений. Те и другие процессы практически не идут в полностью затвердевшем состоянии (ниже  $T_{ст}/2$ ) и идут практически мгновенно и поэтому незаметны в состоянии простой атомарной жидкости, то есть при "полностью размягченных" связях, при  $E \approx 0$ . В обоих случаях реакции ненаблюдаемы, и системы воспринимаются как чисто физические. Характерное время как физических, так и химических процессов составляет макроскопическую величину, например, 1 минута, 1 час в области затвердевания по соответствующим связям; далее, здесь существуют не только растворы, но и соединения; в этой области проявляется и наиболее явно воспринимается "химическая форма движения материи", при  $h\nu/kT \approx 1$ .

Некоторые приемы катализа химических реакций оказываются аналогичными методам разжижения вязкого расплава; такие способы ускорения физических и химических процессов сводятся к размягчению структуры за счет повышения среднего атомного веса и, тем самым, понижения "степени квантовости". Открываются возможности перенесения обширных имеющихся данных и закономерностей по вязкости для анализа менее изученной кинетики химических реакций.

Правда, в рассмотренной системе Fe-Si все связи примерно равноценны; часто ситуация сложнее, и химические реакции идут по более прочным связям, по сравнению со взаимодействиями, определяющими вязкость и механическое затвердевание системы. В этом случае "затвердевание" и "размягчение" по связям реакции (и, соответственно, область явного протекания реакции) придётся на более высокие температуры, чем затвердевание-плавление. Нередко также практически недостижимы температуры "размягчения" по связям реакции, при которых энергия активации химической реакции становится практически нулевой,  $E_{xp} \approx 0$ , а равновесное распределение связей достигается практически мгновенно и теряет "химическую" специфику. В целом представляется разумным связывать химическую форму движения

материи с областью перехода от классической области к квантовой (по связям реакции).

### 1.3.3. ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ОЦЕНКИ И СТРОГИЕ МЕТОДЫ. МАТЕМАТИЗАЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Слишком большое стремление к точности не полезно, а часто бывает помехой в процессе исследования. Ведь рассматривать Гималаи в микроскоп бессмысленно .

Л.Н.Гумилев

В публикациях по теории расплавов четко выделяются два типа работ: в одних исследователи, обобщающие последние опытные данные, нередко делают это с помощью довольно грубых моделей и приближенных оценок; в других теоретики используют изящные и красивые методы, мощный математический аппарат, который разрабатывался для анализа процессов в рамках традиционной модели из первых принципов, но не затрагивают "неудобные" опытные данные, а часто и вообще практически не затрагивают эксперимент. Спор экспериментаторов и теоретиков принимает форму конкуренции между ориентировочными оценками и строгими методами расчета кинетических свойств. Нередко считается, что если модели и оценки приводят к противоречию с традиционной теорией, то это просто построения недостаточно квалифицированного исследователя, плохо понимающего теорию, и т.д.

Считается также, что обсуждение и корректировку таких основополагающих концепций, как традиционная молекулярная модель вещества или характер межчастичных взаимодействий, следует считать прерогативой лишь специалистов "большой физики", владеющих современными методами; недопустимо, даже нескромно, неэтично и т.д., затрагивать такие вопросы физикохимии, не освоившему в полной мере эти строгие методы. Однако физики, профессионально работающие в квантовой теории жидкостей и кристаллов или в теории связи, обычно незнакомы в нужной степени с обсуждаемыми здесь опытными данными. Эти данные часто не замечают или не знают даже и физикохимики. К тому же, прежде чем эти данные смогут послужить основанием новой теории, нужно проделать еще большую и кропотливую работу по их обобщению и систематизации. Далее, на основе такого обобщения нужно показать, что адекватная молекулярная модель должна содержать эффекты определенного вида: дальнедействующие, небольшие по энергии, стабилизирующие структуру. Видимо, лишь после этого удастся привлечь к этому вопросу внимание физиков. Продвижение в этом направлении и является одной из основных целей данной книги.

### 1.3.4.МАТЕМАТИЗАЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ. ВЫТЕСНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КВАНТОВЫМИ РАСЧЕТАМИ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ

Примером математизации вопроса могут служить ряд вариантов модели жестких сфер. В рамках этой модели, естественно, не удастся описать нарастание вязкости, соответствующее затвердеванию; причиной этого считаются обычно чисто математические трудности, и решение вопроса ищется на пути усложнения математики. Вводятся, например, поправки на деформацию сфер при ударах, на тройные соударения и др. [51]; за счет этого удастся несколько увеличить описываемый интервал изменения вязкости. При обычных методах описываемый теорией интервал составляет около двух порядков величины от разреженного газа до плотного газа и простой жидкости; с поправками удаётся описать, например, 3 порядка изменения вязкости и представляется, что мы близки уже к описанию затвердевания в целом. Часто при этом остается неосознанным тот факт, что для описания реального затвердевания нужно передать еще огромное нарастание вязкости, которое только до точки стеклования составляет около 15 порядков величины.

На конференциях по структуре и свойствам расплавов в 60-е и 70-е годы в центре внимания часто оказывались вопросы описания изотерм и политерм различных свойств, причем перерабатывался обширный экспериментальный материал с помощью несложных моделей, таких как квазихимическое приближение, модель регулярных растворов и их усложненные варианты [30] (Кожеуров, Срывалин и др.). Эта работа позволяла наметить области согласия и явного расхождения теории с экспериментом. В последующем получали преобладание все более сложные методы, а обсуждаемый опытный материал сокращался; распространялись применение статистических теорий к расплавам, затем теории корреляционных функций, компьютерного моделирования и др. [52]. В настоящее время ведущие теоретики сосредотачиваются в основном на расчете свойств из первых принципов, то есть на квантовой теории связи, которая в ряде случаев дополняется компьютерным моделированием. Прогресс теории часто представляется в виде всё более сложных, строгих и красивых квантовых расчётов парных потенциалов и все более совершенных компьютерных, статистических и других расчетов свойств вещества из этих потенциалов на основе традиционной модели.

Иногда предполагается, что это поможет, например, созданию материалов с заранее заданными механическими или физическими свойствами. Работа строгими методами нередко парадоксально сочетается с тем, что не замечаются катастрофические расхождения получаемых данных с действительностью, например [23].

Квантовый расчет взаимодействий, как известно, практически невозможно "честно" довести до количественных результатов, поэтому выход на



эксперимент становится минимальным и символическим, а основным достоинством работ - само использование современных сложных и изящных квантовых и компьютерных методов.

Вообще квантовые расчеты методами электронной теории в физхимии обычно не могут дать количественных результатов, и их точность недостаточна для каких-либо физических заключений, например, для выбора между конкурирующими теориями. Даже такая сравнительно простая задача, как расчет энергии связи, решается обычно весьма неточно; рассчитанные эффективные парные потенциалы межионного взаимодействия в металлах очень сильно меняются при варьировании подбираемых параметров, так что энергия связи может измениться, например, в 10 раз и даже стать отрицательной. Расчет энергии активации какого-либо процесса представляет обычно намного более сложную задачу с еще менее надежными результатами. В электронных теориях поверхностного натяжения металлов конечная формула для натяжения содержит обычно до 10 и более слагаемых разных знаков, причем возможная ошибка каждого из основных слагаемых намного превосходит всю рассчитываемую величину натяжения.

Насколько нам известно, ни одна насущная задача, возникшая в ходе молекулярно-кинетического анализа, не была решена квантовыми расчетами; чаще их применяют как иллюстрации или даже как "украшения" ("как бантик на шляпке") к уже наметившимся или к уже ясным решениям. Не приходится ожидать и решения задач, обсуждаемых в данной книге, на основе квантово-механических расчетов электронной теории. Естественное стремление работать изящными и красивыми, престижными методами может здесь привести к вытеснению обычного молекулярно-кинетического анализа и скорее замедлить продвижение вперед. По нашему мнению, более полезными были бы усилия по созданию атомарной квантовой молекулярной динамики; обсуждаемые явления объясняются, очевидно, не электронными, а атомарными квантовыми эффектами.

При анализе атомарных свойств (в отличие от электронных) более перспективными представляются не квантовые расчеты энергии связи, а обычный молекулярно-кинетический анализ, усиленный современными вычислительными методами - компьютерным моделированием, статистической теорией атомарных свойств и др.

Конечно, в кинетическом анализе накопилось множество обсуждаемых здесь и других противоречий и неясностей; он еще и поэтому нередко воспринимается как "устаревший", даже "примитивный", подлежащий замене современными квантовыми расчетами.

Аналогичная математизация наблюдается в теории возбуждения (генерации) турбулентных пульсаций в гидродинамике. Для любого течения ньютоновской (простой) жидкости можно получить стационарное (ламинарное) решение гидродинамических уравнений Навье-Стокса; турбулизация потока не

получается. Но существует убеждение, что все явления, включая и турбулизацию потока, можно и нужно получить именно из свойств простой жидкости; разрабатываются все более сложные математические модели турбулизации, сменяющие друг друга; теория "становится чисто математической и пока мало что дает" [53]. Между тем нарушения стационарности и турбулизация потока получаются легко, если учесть неньютоновское "квазикристаллическое" сопротивление жидкости течению хотя бы в самом приближенном описании (см. ниже).

Часто излишняя математизация и применение несоразмерных задаче слишком сложных физических методов оказывается верным признаком противоречия новых опытных данных и традиционной теории в данном вопросе; в соответствии с известным выражением, мы как бы "с важным видом раскладываем перед собой морскую карту для переезда через лужу на челноке". Сложность и красота применяемой математики в подобных случаях как бы компенсируют или маскируют противоречия в физических основах теории. Избыток математики вуалирует трудности и неясности физики.

### 1.3.5. ПРИБЛИЖЁННЫЕ ОЦЕНКИ

Обратным примером весьма нестрогой теории, специально разработанной для истолкования большой группы опытных данных, могут служить квазикристаллические и кластерные модели жидкости [58, 24, 25]. Если жидкость проявляет квазикристаллические свойства, например, при дифракционных исследованиях, то ее в простейшем случае представляют как смесь упорядоченных областей - кластеров и "бесструктурной" жидкости, причем считается, что кластеры по структуре и свойствам приближаются к кристаллу (в той или иной мере). Такие модели часто оказываются уязвимыми для критики теоретиков; так, кластерные модели дают слишком неоднородную жидкость, с чрезмерно большой величиной флуктуаций свойств; если параметры модели изменять таким образом, чтобы усиливалось упорядочение, то скорее закристаллизуется вся жидкость, чем получится кластерная структура.

Но при всей нестрогости подобные концепции могут служить, по крайней мере, хотя бы средством систематизации и классификации новых опытных данных, которые вообще не замечаются при работе строгими методами.

Таким образом, в настоящее время удаётся либо обобщать обширный и актуальный экспериментальный материал, либо применять современные строгие и изящные физико-математические методы; сочетать то и другое в анализе одного вопроса обычно не удаётся. Возможно, Френкель был в молекулярно-кинетической теории последним крупным теоретиком, который одновременно и использовал строгие изящные методы и обобщал важные массивы опытных данных [5]. Именно на основе такого обобщения он поднял

целый ряд актуальных вопросов кинетической теории жидкостей, многие из которых далеко не решены ещё и сейчас. Его работа строгими методами, насколько нам известно, не оказала столь глубокого влияния на теорию атомарных кинетических свойств; строгие методы к тому же даже у Френкеля редко сочетаются в одном вопросе с широким анализом опытных данных. В каждой теории, как известно, строгим может быть вывод следствий из принятых аксиом; выбор самих аксиом нельзя провести "строго". Так, даже в геометрии строго доказываются лишь теоремы, но не является строгим выбор одной из нескольких возможных формулировок пятого постулата; а в зависимости от этого выбора получается геометрия Эвклида или же геометрии Гаусса-Лобачевского. В обсуждаемом вопросе об атомарных кинетических свойствах сейчас выявляется неадекватность самой идеологии, исходного набора аксиом; мы должны вернуться к систематизации и обобщению фактов, построению гипотез и др., то есть вернуться к "нестрогой" работе, отчасти даже "в натурфилософском ключе", затрагивая вопросы психологии исследований, даже вопросы философии. При этом ход и результаты такой работы не поддаются и традиционному для физхимии изложению в "строгом" стиле; необходимо более свободное изложение, которое и используется здесь в разделах по истории и состоянию вопроса. Однако даже в лучшем случае отзыв на такие материалы следующий: "интересно, но очень нестрого". Но из публикаций с обычным "строгим" изложением обычно не удается понять психологию дискуссий: имеют ли они характер беседы-сотрудничества или же являются "антагонистическими", как при глубоких идеологических разногласиях? Для автора оказался ясным характер лишь тех дискуссий, в которых он был участником или хотя бы свидетелем.

#### 1.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1

Анализируя литературу о кризисах, можно убедиться, что в начальной стадии обычно успешно обходятся накапливающиеся противоречия; соответствующие новые опытные факты либо не замечаются, либо отвергаются с тем или иным обоснованием; в других случаях выявляющиеся противоречия "сглаживаются" специально построенными теориями ценой определенных натяжек. В настоящее время большая часть всех усилий в теоретической работе по кинетическим свойствам тратится, по нашему мнению, на построение именно таких объяснений, сглаживающих противоречия теории и опыта, чтобы снова достигнуть той ясности, которая предполагалась в вопросе о плавлении-затвердевании в начале века. Состояние "кризиса" является дискомфортным, нежелательным, болезненным, неустойчивым, и в начальной стадии оно избегается каждый раз тем, что тем или иным способом стремятся вернуться к ясности, обеспечивавшейся раньше старой идеологией. На этой стадии нередко считается неуместной или даже неэтичной "чрезмерная" критика устоявшихся

представлений, "голое разрушительство". Так, нам многократно указывали, что следует развивать лишь "конструктивную" критику; что ценность имеет не чисто разрушительная, но созидательная работа; что выявление противоречий в устоявшихся представлениях имеет смысл лишь в том случае, если ясны пути преодоления этих противоречий, сразу же вводятся поправки, дополнения, устраняющие противоречия, и т.д.

На следующей стадии развития "кризиса" сначала некоторые исследователи, а за ними и более широкие круги научной общественности осознают, что уже "легче идти вперед, чем вернуться назад"; они начинают уже не сглаживать, но выявлять, подчеркивать накопившиеся противоречия, намечать новую идеологию и показывать преимущества перехода к ней. Сейчас в молекулярно-кинетической теории наступает, видимо, именно эта стадия.

При анализе почти каждого конкретного явления в последующих главах каждый раз ставится следующий главный вопрос: имеются ли в рассматриваемой концепции деформации, искажения и натяжки, вызванные нашей приверженностью к традиционной молекулярной модели? Есть ли факты, которые не замечаются, обходятся молчанием или же "не признаются" с тем или иным обоснованием?

Имеется ли обычная подборка фактов под традиционную идеологию?

Проявляется ли необходимость в далекодействующих и стабилизирующих структуру эффектах, коррелирующих с квантовым параметром  $h\nu/kT$ ? Новые результаты каждый раз получаются в результате работы по этой схеме, или по такому "алгоритму" и свидетельствуют о плодотворности такого подхода. Очевидно, будет плодотворным подобное рассмотрение и многих других вопросов.

В каждом конкретном вопросе, рассмотренном ниже, сформировавшиеся взгляды представляются обычно обобщением экспериментального материала с учетом выводов из первых принципов механики атомов и электронов. Лишь после анализа многочисленных дискуссий удастся понять, что эти взгляды во многом обусловлены принятой формой традиционной модели - представлением о классических атомах-шариках, которые взаимодействуют попарно в основном лишь со своими соседями. Ситуация напоминает положение, отмеченное в [40]: "Опыт зряч, теория принципиально слепа; теория не обобщение фактов, (хотя они для нее и подспорье), а логическое развитие аксиоматических исходных посылок".

Обсуждаемая назревшая ломка представлений в молекулярно-кинетической теории сводится, таким образом, к следующему. Необходимо осознать, что в традиционной модели классических упругих атомов-шариков возможны лишь плотный газ или простая жидкость; невозможны затвердевание, реальная жидкость с повышенной вязкостью и твердое тело. Стабильность, жесткость структуры реальных твердых тел и энергии активации обусловлены не

обычными взаимодействиями, не отталкиванием жестких сердцевин атомов, но качественно иными эффектами. Эти эффекты коррелируют не с энергией связи, а с квантовым параметром  $h\nu/kT$ ; они интенсивно зависят от температуры в интервале затвердевания примерно как  $T^{-2}$ , хотя энергия связи почти не изменяется; имеют очень большой радиус дальнего действия порядка коллоидного параметра ( $\approx 0,1$  мкм); действуют не как парное притяжение-отталкивание, но скорее как упорядочивающее поле. Видимо, эти эффекты обусловлены квантовым вырождением атомарной системы.

Переход на эту точку зрения устраняет причины ряда многолетних ожесточенных дискуссий и позволяет пересмотреть многие вопросы кинетической теории. Анализ многих концепций с этих позиций показывает, что наши представления искажены, деформированы нашей приверженностью традиционной молекулярной модели, нашим стремлением истолковать в рамках этой модели те явления затвердевания и жесткости атомарных структур, которые принципиально не согласуются с данной моделью. Снятие таких искажений и деформаций во многих случаях дает более ясное понимание и позволяет получить новые интересные результаты, то есть предлагаемый подход имеет эвристическую ценность. Уже многократно показано, что с этих позиций удастся спланировать такие лабораторные или компьютерные эксперименты или построить такие корреляции, которые дают нетривиальные, качественно новые, часто неожиданные результаты.

## Глава 2. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ. ХАРАКТЕР ЭФФЕКТОВ, СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СТРУКТУРУ

### 2.1 ПРЯМОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА. ОТСУТСТВИЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ В ТРАДИЦИОННОЙ МОДЕЛИ

Одно из основных положений книги состоит в том, что в традиционной молекулярной модели вещества вообще нет механического и кинетического затвердевания и нет твердого тела; чтобы получить в модели реальное затвердевание, необходимо ввести в модель качественно иные эффекты, выражающие, по-видимому, квантовое "вырождение" атомарной системы. Наиболее простой способ проверить и обосновать это положение состоит в компьютерном определении кинетических свойств в области затвердевания методом молекулярной динамики [68-72]. Цель данной главы - подробное рассмотрение данных компьютерных экспериментов и соответствующих аналитических оценок. Метод не требует каких-либо допущений; его ограничения состоят лишь в том, что при неудачной организации компьютерного эксперимента мощность компьютера может оказаться недостаточной для обчета системы с достаточно большим числом частиц и с достаточным временем жизни.

#### 2.1.1. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ КАК СКАЧОК КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Затвердевание, по первоначальному или буквальному смыслу слова, - это появление твердости, переход жидкости в состояние твердого тела. Раньше для многих веществ состояние твердого тела отождествляли с кристаллическим. Сейчас невозможно не принять во внимание стеклообразные, аморфные твердые состояния, которые можно получить современными способами, очевидно, практически у всех веществ. Исследователи аморфных систем определяют твердое тело как состояние системы с вязкостью больше  $10^{12}$  Па\*с. Считается, что "жидкость есть такое тело, части коего свободно движутся друг относительно друга" (Ньютон); при затвердевании части вещества "скрепляются", в результате чего появляется механическая прочность.

На молекулярном уровне почти то же определение затвердевания можно выразить следующим образом: вещество в состоянии простой жидкости есть такое тело, молекулы которого перегруппировываются практически беспрепятственно, безактивационно,  $E_V \approx E_D \approx E_R \approx 0$ ; их подвижность, как и в газах, ограничена лишь непроницаемостью жестких сердцевин. Твердое тело (как в виде кристалла, так и стекла) имеет жесткую и прочную атомарную структуру, стабильную к перегруппировкам атомов; мерой этой жесткости и

стабильности могут служить показатели механической прочности твердого тела; для наших целей удобно выбрать в качестве меры жесткости и стабильности структуры экспериментально измеряемые энергии активации. У твердых тел они составляют примерно  $50 \approx RT_{пл}$  при вязком или пластическом течении, примерно  $15 \approx RT_{пл}$  при диффузии, и др. Между состоянием простой жидкости и состоянием твердого стекла лежит широкий температурный интервал затвердевания, в котором энергии активации нарастают при охлаждении примерно как  $T^{-n}$ , часто как  $T^{-2}$ . Этот интервал можно назвать также интервалом непростой или затвердевающей жидкости.

В прошлом обычно внимание акцентировалось на качественной противоположности свойств жидкости и твердого тела; с этой точки зрения не имеет смысла говорить о величине изменения кинетических свойств при затвердевании. Вопрос часто остаётся неясным и в настоящее время. Потребовалась выполнить значительную работу по систематизации и обобщению опытных данных [7], чтобы получить общую схему изменения кинетических свойств при затвердевании как путем кристаллизации, так и стеклованием. Эти основные параметры реального кинетического затвердевания и должна передать адекватная молекулярная модель вещества; они должны получиться, в частности, в компьютерных экспериментах.

### 2.1.2. ПРЯМОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОГО ИЛИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ И ИОННОГО ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА

Согласно традиционным представлениям, в молекулярной модели с обычными взаимодействиями и с классическим движением частиц происходит затвердевание, близкое к реальному. Простейшим и наиболее ясным случаем затвердевания, "атомом водорода" в данном вопросе часто считается кристаллизация аргона; "простейшее твердое тело - это, повидимому, кристаллический аргон, атомы которого удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами", то есть леннард-джонсовским потенциалом 6 - 12. Жидкий аргон часто выбирают в качестве простейшей жидкости, а то, что получается в модели в результате переохлаждения такой жидкости, рассматривают как аргоновое стекло.

В связи с этим выполнили компьютерные эксперименты с потенциалом Леннард-Джонса 6-12. Чтобы моделировать деформацию или вязкое течение вещества, одно из ребер (X) основной ячейки с каждым шагом счёта немного увеличивали, например, на  $10^{-4} \%$ , а другое (Y) обычно на столько же уменьшали. В диагональной плоскости ячейки при этом реализуется чисто сдвиговая деформация. Благодаря периодическим граничным условиям получается однородная деформация бесконечной среды, состоящей из ячеек, подобных основной. Ряд авторов для моделирования течения организуют в

ячейке значительно более сложные деформации, например, реализуют два встречных потока на группе из нескольких сотен частиц (см., например, [72]). В таких случаях течение в системе получается весьма неоднородным.

С помощью небольшого варьирования размеров ячейки в ряде экспериментов достигали выполнения условий постоянного давления или постоянных механических напряжений, что необходимо для моделирования деформации постоянным усилием. При обычных граничных условиях размеры рёбер основной ячейки  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , остаются неизменными, а её объём  $V$  - строго постоянным. Следовательно, запрещены флуктуации плотности масштаба  $V$ , а также флуктуации формы ячейки. Реальный микрообъём вещества такого же размера флуктуирует, то есть по закону случая несколько сокращается по одним направлениям и расширяется по другим. Чтобы приблизить поведение основной ячейки к поведению реальных микрообъёмов вещества, в ряде экспериментов в программу добавляли операторы вида:

$$X=X(1+P_{xx}/\chi n) .$$

Здесь  $P_{xx}$  - нормальная по оси  $X$  компонента тензора давления,  $\chi$  - сжимаемость. Если, например, возникает положительное давление в плоскости, нормальной к оси  $X$  ( $P_{xx}>0$ ), то размер  $X$  ячейки по этой оси к следующему шагу несколько увеличивается, а давление  $P_{xx}$  уменьшается на  $1/n$  его величины. В результате давления  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$ ,  $P_{zz}$  при таких граничных условиях поддерживаются практически постоянными, а размеры  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  и объём  $V$  флуктуируют. При обычных граничных условиях, наоборот, размеры постоянны, а напряжения флуктуируют. Определяемые значения кинетических коэффициентов от такой замены граничных условий обычно мало изменяются, но может сильно измениться ход кристаллизации, которая в действительности идёт обычно при постоянном давлении и с большим изменением объёма, а в компьютерных экспериментах с обычными граничными условиями она протекает при постоянном объёме и с большими изменениями давления, например, на  $10^{10}$  Па. Если поддерживается постоянство давлений  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$ , то действующие напряжения в системе постоянны, и можно моделировать деформацию постоянной силой. Обычно же моделируется лишь деформация с постоянной скоростью при изменяющихся напряжениях. В остальном методика компьютерных экспериментов была близка к обычной (подробнее см. [7]). Результаты представлены в таблице 2.1.

При моделировании ионного электропереноса на основную ячейку "налагалось" электрическое поле напряжённостью  $E$ ", то есть на анионы действовала дополнительная сила величиной  $zE$  в направлении  $+x$ , на катионы - в обратном направлении.

Все полученные значения кинетических коэффициентов вязкости, диффузии, ионной электропроводности, а также времени релаксации  $T$  являются типично



"жидкостными":  $\eta \sim 10^{-3}$  Па\*с,  $D \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $\chi \sim 10^0$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>,  $T_r \sim 10^{-12}$  с. Реальные значения  $\eta$ ,  $D$ ,  $\chi$ ,  $T_r$  при температурах ниже точки кристаллизации, для которых проводилось моделирование, отличаются от полученных жидкостных величин на 5, 10, 15 порядков величины и более; принять "жидкостные" значения за "твёрдотельные", перепутать их практически невозможно. Вязкость твёрдого вещества при этих температурах (ниже  $T_{ст}$ ) превышает  $10^{12}$  Па\*с, время релаксации при небольших нагрузках  $\tau = (P_{yy} - P_{xx})/2$  превышает несколько лет, и др. Во всех компьютерных экспериментах модель сохраняла кинетические свойства простой жидкости и ниже температуры плавления или стеклования; затвердевание не наступало.

### 2.1.3. ТЕЧЕНИЕ В МОДЕЛИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОКОЛО АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

Интересно выяснить поведение традиционной модели при  $T \sim 0$ , то есть при "предельном затвердевании". Практически условие  $T \sim 0$  реализуется тем, что скорости всех частиц зануляются в конце каждого шага, как в работах [73, 74] и др.; это соответствует переходу к релаксационной процедуре. Смещение по данной координате  $\Delta x$  за шаг при нулевой начальной скорости пропорционально действующей силе  $f_x$ :  $\delta x = f_x * t^2 / 2m$ . Изображающая точка системы в координатном  $3N$ - мерном фазовом пространстве перемещается к точке минимума энергии, то есть ко дну  $3N$ - мерной потенциальной ямы или к точке равновесия, где  $U(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) = \min$ , по линии наиболее крутого спуска. В этом варианте компьютерного эксперимента могут идти лишь полностью безактивационные перегруппировки частиц; действительно, при релаксационной процедуре изображающая точка движется только в сторону понижения энергии  $U$  (роста энергии взаимодействия  $U_{вз}$ ); активация (рост  $U$ ) невозможна. В этом варианте нет тепловых колебаний частиц и флуктуаций вычисляемых величин. Происходят лишь направленные перемещения частиц, соответствующие механизму течения. Механизм процессов выявляется наиболее ясно, не затемняется тепловыми колебаниями частиц. Если компьютер выдает результаты, например, с 7 значащими цифрами, то даже изменения в последней значащей цифре являются "физическими", несут информацию о механизме и темпе процесса атомарных перегруппировок. При обычном моделировании скорость случайного теплового движения значительна, изменения даже первой или второй значащих цифр каждого результата могут отражать не направленное протекание процесса, а только лишь случайные тепловые колебания рассчитываемой величины.

Таблица 2.1. Результаты определения кинетических коэффициентов вязкости  $\eta$ , диффузии  $D$ , электропроводности  $\chi$  ниже точки плавления методом молекулярной динамики

п/п	Вещество	Потенциал	T/T <sub>пл</sub>	$\eta$ , сПз	$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	$\chi, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
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	Осцил.	0,40	8,60	4,20	-
7	Fe	Осцил.	0,40	7,40	3,40	-
8	Оксид	Ион-ков.	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	Ж. сферы	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-ков.	0,40	-	6,00	2,40
21	Оксид	1 - 10	0,60	-	2,00	0,23

22	Оксид	6 - 12	0,24	1,40	-	-
----	-------	--------	------	------	---	---

Продолжение таблицы 2.1. Параметры моделируемых процессов

№ п/п	Моделируемый процесс	Скорость V, с <sup>-1</sup>	Напряжённость поля ε, В/см
1	Вязкое течение	4,9*10 <sup>7</sup>	-
2	Вязкое течение	4,9*10 <sup>8</sup>	-
3	Вязкое течение	6,9*10 <sup>9</sup>	-
4	Вязкое течение	6,9*10 <sup>9</sup>	-
5	Вязкое течение	4,0*10 <sup>9</sup>	-
6	Вязкое течение	4,0*10 <sup>8</sup>	-
7	Вязкое течение	4,0*10 <sup>8</sup>	-
8	Вязкое течение	4,0*10 <sup>8</sup>	-
9	Течение при P=1400 кгс/см <sup>2</sup>	-	-
10	Течение при P=1400 кгс/см <sup>2</sup>	-	-
11	Течение при P=1400 кгс/см <sup>2</sup> , "выключенном" притяжении	-	-
12	Течение при P=1400 кгс/см <sup>2</sup> потенциал ж. сфер	-	-
13	Релаксация напряжений	-	-
14	Релаксация напряжений	-	-
15	Релаксация формы	-	-
16	Электроперенос	-	6,2*10 <sup>6</sup>
17	Электроперенос		6,2*10 <sup>7</sup>
18	Электроперенос		6,2*10 <sup>7</sup>
19	Электроперенос		2,0*10 <sup>9</sup>

20	Электроперенос		$6,2 \cdot 10^6$
21	Плоскость, электроперенос		$6,2 \cdot 10^7$
22	Плоскость, вязкое течение	$3,0 \cdot 10^{10}$	-

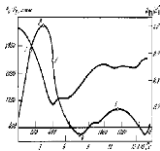


Рис. 2.1. Зависимость напряжений сдвига Рх-Ру и энергии Uвз от времени деформации, или от числа шагов N

Таблица 2.2. Коэффициенты вязкости и диффузии при моделировании деформации плоской и объёмной систем ( 98 и 108 частиц ); T=0.

№	Система	$\epsilon, \text{с}^{-1}$	$\epsilon_{\text{п}}$	T/T <sub>пл</sub>	$\eta_{\text{уп}}, \text{Пз}$	$\eta_{\text{ср}}, \text{Пз}$
1	Пл.	$2,5 \cdot 10^{10}$	2	0	2	-
2	Пл.	$3,1 \cdot 10^9$	0,65	0	1,4	0,2
3	Пл.	$5,8 \cdot 10^8$	0,13	0	1,1	0,6
4	Пл.	$3,1 \cdot 10^9$	0,05	0	0	-
5	Об.	$4,1 \cdot 10^9$	0,35	0	-	0,12
6	Об.	$4,1 \cdot 10^8$	0,05	0	1,1	0,6
7	Об.	$4,3 \cdot 10^7$	0,007	0	-	-
8	Пл.	$6 \cdot 10^8$	0,07	0	-	0,23
9	Пл.	$4 \cdot 10^{10}$	1,0	0,5	0	-
10	Пл	$4 \cdot 10^{10}$	0,6	0,5	0	-

11	Об.	$4 \cdot 10^{10}$	1,0	0,25	0,04	0,01
----	-----	-------------------	-----	------	------	------

Продолжение таблицы 2.2

N°	$D_{уп} \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{ср} \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	$\tau_{\max}/G$	$\tau_{ср}/G\rho$	$U_{вз}/U_{овз}$
1	4	110	0,12	0,04	-
2	6	30	0,07	0,025	0,74
3	6	8	0,02	0,015	0,91
4	5	-	-0,006	-0,003	0,79
5	-	20	0,016	0,011	0,86
6	-	16	0,009	0,005	0,96
7	7	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,0
8	-	9	-	0,008	-
9	-	100	$3 \cdot 10^{-3}$	-	-
10	-	200	0,01	0,06	-
11	-	250	0,032	0,015	-

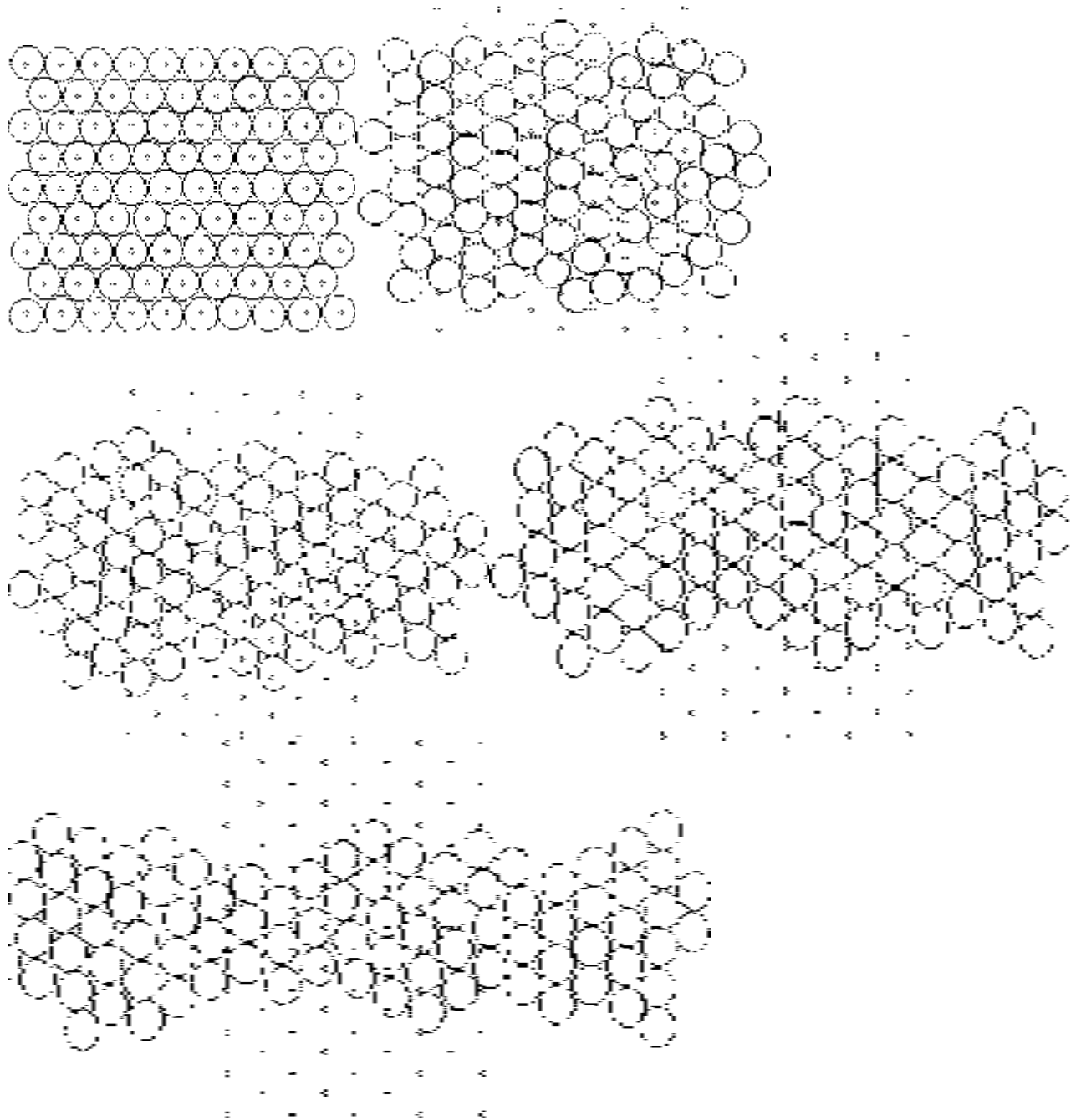


Рис. 2.2 Изменение структуры при деформации в плоской системе. Потенциал 6-12,  $T \sim 0$ . Нет признаков хрупкого разрушения; видны образующиеся по ходу деформации вторичные местные упорядочения ("кластеры")

Рассмотрим подробно один из компьютерных экспериментов (рис. 2.2). Исходная система - идеальная плоская плотная упаковка частиц. Система растягивается "силовым полем" по ребру X и сжимается по ребру Y. При деформации протекают два конкурирующих процесса: вследствие роста степени деформации на  $d\varepsilon$  за время  $dt$  упругие напряжения возрастают на  $dt = Gd\varepsilon$ , где  $G$  - модуль сдвиговой упругости. С другой стороны, происходит релаксация напряжений, которую описывает формула Максвелла:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(-Gt/\eta) = \tau_0 \cdot \exp(-t/T_r).$$

Здесь  $\eta$  - искомая (определяемая) динамическая вязкость,  $T_r = \eta/G$  - время релаксации. На первой стадии процесса до точки 1 рис. 2.1 идёт почти упругая деформация, напряжения сдвига возрастают почти по закону Гука, релаксация напряжений незаметна. В точке 2, где напряжения максимальны, скорость релаксации напряжений сравнивается со скоростью их роста по закону Гука. Затем до точки 4 релаксация напряжений обгоняет их рост вследствие деформации. Получаются следующие мгновенные значения вязкости на разных стадиях процесса: точка 1 на рис. 2.1, упорядоченная структура - 1,4 дПа\*с; точка 2, переходная структура - 0,4; 3, аморфная структура - 0,1; 4,5 - смешанные структуры, 0,02 и 0,15 дПа\*с. На стадии упорядоченной структуры (точка 1) вязкость получается на 1-2 порядка величины больше, чем на стадии аморфной структуры в точках 3,4. Коэффициент самодиффузии на стадии упорядоченной структуры составлял  $4 \cdot 10^{-4}$ , а на стадии аморфной -  $11 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

Энергия взаимодействия убывает вследствие деформации и возрастает вследствие релаксации напряжений; сначала примерно до точки 2 преобладает первый процесс, затем - второй. Основные величины коэффициентов вязкости и самодиффузии, полученные для упорядоченных структур ( $\eta_{уп}$ ,  $D_{уп}$ ), а также средние значения для упорядоченных и аморфных структур, вычисленные в других компьютерных экспериментах, приведены в таблице 2.2. Все определения дают "жидкостные" значения кинетических свойств: вязкость  $\eta \sim (10^0 - 10^2)$  Пз (у воды  $\eta \sim 10^2$  Пз) коэффициенты самодиффузии -  $(10^{-4} - 10^{-5})$  см<sup>2</sup>/с. Реальные вещества около абсолютного нуля приобретают свойства хрупкого твердого тела, разрушающегося практически без деформации независимо от того, является ли их структура упорядоченной или разупорядоченной, кристаллической или же аморфной. Их коэффициенты вязкости и диффузии здесь выходят за пределы возможностей измерения; вязкость  $\eta$  превышает  $10^{20}$  Пз, а коэффициенты самодиффузии становятся меньше  $10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с.

Так как течение идёт при  $T \sim 0$ , то оно является "абсолютно безактивационным"; изображающая точка может двигаться лишь в сторону уменьшения энергии, невозможно преодоление даже малых энергетических барьеров. Эксперименты этого раздела надёжно подтверждают безактивационный характер перемещений частиц при релаксации напряжений и при вязком течении в традиционной модели.

#### 2.1.4. РЕЛАКСАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ. ДЕФОРМАЦИЯ ПОСТОЯННОЙ СИЛОЙ

Важная задача при проведении компьютерного моделирования вязкого течения, электропереноса и др. состоит в том, чтобы приблизить движущую силу процессов в модели к величине механической нагрузки в реальных процессах деформации; обычно в модели усилие получается больше. Сторонники традиционной модели в дискуссиях нередко все различие в поведении реального вещества и модели объясняют неодинаковой величиной движущей силы процессов. Согласно кинетической теории прочности С. Н. Журкова [76] вязкость  $\eta$  экспоненциально убывает при увеличении напряжений  $\tau$ :  $\eta = \eta_0 \exp(E - q\sqrt{\tau}/kT)$ .

В модели процесс течения, рассмотренный выше, складывается из двух подпроцессов: 1. Упругая деформация, соответствующая чистому сдвигу по диагонали плоскости XOY, которая выполняется простым умножением всех координат X на множитель  $(1 + \varepsilon)$  и координат Y на  $(1 - \varepsilon)$ ; деформация выражает воздействие на систему извне. 2. Релаксация возникающих напряжений  $\tau$  за счёт самопроизвольных перемещений частиц; релаксация отражает реакцию системы на воздействия и передаёт физическую сущность явления. Целесообразно исследовать релаксацию отдельно, когда она не затемняется деформацией. По сравнению с деформацией постоянной скоростью, описанной в предыдущем разделе, релаксация напряжений имеет также следующее преимущество: напряжения, или движущая сила процесса, в течение всего эксперимента меньше начальных значений, поэтому можно быть уверенным, что не будет превышена эта исходная величина. Аналогичное преимущество имеют также эксперименты по деформации постоянной силой, которая поддерживается в модели описанными операторами вида  $L_{xx} = L_{xx} * (1 + P_{xx}/\chi\eta)$ . В области малых движущих сил этот вариант эксперимента часто оказывается успешным, тогда как другие варианты не дают определенного результата.

Рассматривали релаксацию механических напряжений в заранее деформированной плоской системе 98 леннард-джонсовских частиц при обычных граничных условиях, то есть при неизменных размерах основной ячейки.

В некоторых случаях вопрос имеет аналитическое решение. Так, при растяжении по одной оси "стержня", объемного или плоского, состоящего из леннард-джонсовских частиц в идеальной решетке, напряжения  $\sigma$  сначала возрастают по закону Гука, затем, при растяжении примерно на 15%, проходят через максимум, и при дальнейшем растяжении убывают. Здесь система становится неустойчивой по отношению к росту  $\varepsilon$ , так как  $d\sigma/d\varepsilon < 0$ . В компьютерном эксперименте такая система действительно оказывается неустойчивой даже при  $T \sim 0$ ; малые искажения идеальной решетки самопроизвольно быстро возрастают и происходит перегруппировка частиц с



релаксацией напряжений. Однако в компьютерной модели такая неустойчивая система разрушается не по тому механизму, как в аналитических решениях; система "находит" сложные многочастичные перегруппировки, ведущие к релаксации напряжений, не предусмотренные при анализе; исходная решетка при этом "расплывается". По отношению к таким перегруппировкам система оказывается неустойчивой и при деформациях меньше аналитического предела - 15%. Релаксация развивается из малых отклонений от идеальной решетки, или из отклонений, получающихся в результате накопления малых ошибок счета компьютера, даже при деформации  $\varepsilon = 11\%$ .

Можно получить "расплавление" решетки и релаксацию напряжений при меньшей исходной деформации ( $8\% < \varepsilon < 11\%$ ), если несколько увеличить начальное возмущение системы, оставаясь в пределах тех отклонений частиц от узлов, которые реализуются в действительности в результате тепловых колебаний. В этом интервале деформаций (или нагрузок) релаксация напряжений в идеальной решетке уже не является абсолютно безактивационной; небольшой энергетический барьер преодолевается за счет конечного исходного возмущения.

При еще меньших нагрузках (деформациях) релаксацию напряжений наблюдали лишь при действии определенной температуры  $T$ . За время счета (до 5000 шагов) напряжения релаксировали полностью или более чем наполовину при деформации  $\varepsilon = 8\%$  и  $T = 5\text{К}$ ; при  $\varepsilon = 5\%$  и температуре  $T = 15\text{К}$ ; при исходной деформации  $\varepsilon = 4\%$  и температуре  $40\text{К}$ ; при  $\varepsilon = 3\%$  и  $T = 70\text{К}$  (рис. 2.3).

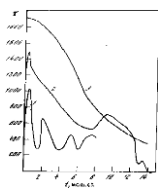


Рис.2.3. Релаксация напряжений (атм) для аргона. При  $T=15\text{ К}$ ,  $\varepsilon=1,5\%$  (кривая 1) происходит частичная релаксация; при  $T=5\text{ К}$ ,  $\varepsilon=8\%$  (кривая 2) и при  $T=0$ ,  $\varepsilon=11\%$  (кривая 3) - практически полная релаксация напряжений

Не выявилась отчётливо релаксация напряжений за время счёта при следующих значениях  $T, \varepsilon$  :  $40\text{ К}$ ,  $1,5\%$ ;  $15\text{ К}$ ,  $2\%$ ;  $40\text{ К}$ ,  $3\%$ . При небольших нагрузках практически тот же эксперимент легче выполнялся не как релаксация напряжений, но как течение при постоянных напряжениях  $\sigma$ ,  $P_x$ ,  $P_y$ .

Переход к деформации постоянной силой позволил дальше продвинуться в область меньших усилий. При  $T = 70\text{K}$  легко наблюдается течение при нагрузках, соответствующих деформациям 2%, 1%, 0.5%. При нагрузке 0.2% длительный счет (5000 шагов) также дал значительное вязкое течение (или пластическую деформацию) в системе с удлинением образца на 20%. Чтобы продвинуться в область еще меньших усилий, нужны, очевидно, более мощные компьютеры и более экономичные программы счета.

Отметим, что такие механические напряжения, соответствующие  $\varepsilon = 0,2\%$ , в материаловедении называются "предел пропорциональности"; это реальные нагрузки, часто используемые при испытаниях реальных конструкционных материалов.

Полученные данные позволяют выделить на диаграмме  $T - \varepsilon$  область неустойчивости нагруженной решётки, область устойчивости ( за время счёта ) и их границу. При этом зависимость предела релаксации от температуры оказывается значительно более крутой, чем у реальных материалов.

При ненулевой температуре наблюдалась повышенная величина флуктуаций напряжения, что свидетельствует о пониженной устойчивости системы. Если уменьшать степень деформации и нагрузку, то есть удаляться от "предела релаксации" ( то есть от границы устойчивости системы), то флуктуации понижаются. Иногда напряжения  $\tau$ , флуктуируя, падали до нуля, затем снова возрастали до исходных значений. Флуктуации значительно меньше затемняют результаты процесса, если он поставлен как релаксация формы, но не релаксация напряжений.

Полученные результаты можно рассматривать как компьютер- ные определения теоретической прочности "монокристаллических" атомарных систем с идеальной решеткой, более точные и детальные по сравнению с аналитическими оценками [33, 59].

Здесь выявляются некоторые общие элементы в поведении "монокристаллической" атомарной компьютерной модели и реального твердого тела, которые и приводятся в дискуссиях как доказательства затвердевания в модели. При не слишком больших нагрузках ( $\varepsilon < 8\%$ ) и  $T = 0$  такая идеальная решетка сохраняет устойчивость; внешние возмущения со временем затухают, восстанавливается идеальная структура, существовавшая до возмущения; в модели при ненулевой температуре отсутствуют перегруппировки, диффузионное смещение частиц достигает определенного предела и далее не растет, коэффициент диффузии формально равен нулю, а коэффициент вязкости - бесконечности и др. Например, в работе [62] был истолкован как признак твердого тела тот факт, что суммарное смещение частиц  $\Delta = \sum (x_i - x_{oi})^2$  при моделировании вышло на горизонтальную асимптоту, на насыщение;

формально коэффициент диффузии  $D$  здесь равен нулю, ( $D^{1/2} \sim d\Delta/dt$ ), а на каком-то интервале он может оказаться формально и отрицательным.

В то же время более внимательный анализ показывает, что наблюдаемая в модели устойчивость идеальной решетки является качественно иной по сравнению с прочностью реальных твердых тел:

1) Идеальная решетка, соответствующая минимуму энергии, естественно, проявляет устойчивость к механическим нагрузкам и может выдержать усилия, примерно соответствующие теоретической прочности материалов. Но при значительной устойчивости к механическим нагрузкам такая решетка оказывается весьма малоустойчивой к температурным воздействиям. Даже при малой нагрузке ( $\varepsilon = 0.2\%$ ) течение в модели при 70К замедлено по сравнению с безактивационным процессом всего лишь примерно на один порядок величины, примерно в  $\exp(2RT_{пл}/RT)$  раз, и, следовательно, энергетический барьер  $E$  имеет высоту порядка  $2RT_{пл}$ , тогда как у реальных веществ  $E \sim 50RT_{пл}$ .

Энергетический барьер  $E$ , обеспечивающий устойчивость решетки и преодолеваемый при пластической деформации, в модели незначителен по сравнению с действительностью. Поэтому большая пластическая (или вязкая) деформация достигается в модели за "микроскопическое" время компьютерного эксперимента порядка  $10^{-10}$  с, или 10 - 100 периодов атомарных колебаний, а величина вязкости имеет "жидкостные" значения.

2) В модели "решетка" оказывается весьма "текучей"; по ходу течения быстро протекают процессы аморфизации структуры на отдельных участках и обратного упорядочения-кристаллизации, а также процессы "рекристаллизации", то есть роста одних зерен за счет других, и др. Реальные решетки около абсолютного нуля и при столь быстрых "сверхударных" воздействиях способны практически лишь к хрупкому разрушению.

3) Значительную устойчивость проявляет в модели лишь идеальная монокристаллическая решетка, особенно при периодических граничных условиях, точно ей соответствующих. Неупорядоченные, то есть аморфные или стеклообразные структуры оказываются абсолютно неустойчивыми и самопроизвольно упорядочиваются даже при  $T \sim 0$ . В модели при этом развиваются деформации при сколь угодно малых механических нагрузках и даже в отсутствие нагрузки, самопроизвольно.

При моделировании неупорядоченных структур наблюдали быструю релаксацию напряжений как при обычных граничных условиях, так и без них. Неустойчивость, релаксация напряжений в структуре переохлажденной жидкости наблюдали при  $T \sim 0$  и начальной деформации  $\varepsilon = 0.4, 0.1, 0.05$  и  $0.01\%$ .

Подобным образом ведут себя в модели и "поликристаллические" структуры, состоящие из нескольких "зерен". Такие структуры можно специально приготовить; они самопроизвольно возникали также при деформации исходной идеальной решетки. Течение в них идет обычно по "рекристаллизационному" механизму, за счет роста одних зерен и расплывания других. Поэтому на стадии разупорядоченной структуры течение идет значительно легче, а кинетические коэффициенты  $D$ ,  $1/\eta$  оказываются на порядок величины больше (эксперименты раздела 2.1.4.)

Минимальные напряжения в среднем на этих стадиях были приблизительно такими же, какие наблюдаются в реальных процессах - порядка предела прочности и меньше. Так, в экспериментах 1, 6, 7, (см. табл. 2.1) напряжения  $\tau$  составляли 0,005G и 0,00011G в случае 1 (см. табл. 2.1) нагрузка  $\tau$  составляла лишь 2,62 атм. Напряжённость электрического поля в эксперименте 16 (см. табл. 2.1) по электропереносу составляла  $6,2 \cdot 10^6$  В/см, что близко к максимальным реальным значениям. В таких случаях движущая сила  $\tau$ ,  $\epsilon$  процессов в модели близка к таковой в действительности, но скорость тех процессов, которые возбуждаются этими силами в модели, на много порядков величины больше, чем в действительности. Для моделирования ещё более медленных процессов с меньшими  $\tau$ ,  $\epsilon$  нужен доступ к более мощным компьютерам. Высокую подвижность частиц в модели нельзя объяснить большой величиной движущих сил ещё и потому, что определения  $\eta$ ,  $D$  методами Кубо и Гельфанда дают качественно такие же величины и для "равновесных" величин  $\eta$ ,  $D$ ,  $\chi$ .

При моделировании кристаллизации или релаксации напряжений движущая сила процесса также одинакова в модели и в действительности, но сохраняется очень большая разница в скоростях процессов.

4) В модели устойчива к нагрузкам лишь идеальная моно-кристаллическая решетка. Отсюда произошла теория, согласно которой максимальной прочностью, близкой к теоретической, обладают идеальные бездефектные монокристаллические образцы, а обычные материалы имеют много меньшую прочность, так как их структуры ослаблены дефектами. Но анализ опытных данных дает прямо противоположный результат: наиболее правильные монокристаллы имеют очень низкую прочность; максимальная прочность достигается при накоплении очень большого количества дефектов, например, у тонких проволочек, подвергнутых максимальной деформации при вытяжке, или у тонких стеклянных нитей [32-34].

Реальные твёрдые тела, кристаллические и аморфные (стеклообразные), выдерживают без релаксации напряжений деформации  $\epsilon$  порядка нескольких десятых процента, иногда несколько процентов. Рекордные значения величины упругой деформации принадлежат тонким нитям и "усам" и имеют величину

порядка 5% [32-34]. Эти величины приближаются к значению теоретической прочности и к данным об устойчивости идеальных решеток в компьютерных экспериментах при  $T = 0$ .

Упругая деформация 0,2% и соответствующая нагрузка  $\tau$  в металловедении часто называются пределом пропорциональности; около этой величины лежит обычно предел релаксации конструкционных материалов. В модели "вещество" не выдерживает таких нагрузок ( $\varepsilon = 0,2\%$ ) даже при  $T = 0$  К, за исключением случая идеальной монокристаллической решетки; расплывание и течение подобной идеальной решетки удается получить в модели при повышенных температурах, в частности, при  $T = 70$ К в случае аргона.

Можно изучать релаксацию напряжений в модели при такой же исходной упругой деформации или при той же нагрузке, как и у реальных материалов. Однако в компьютерной модели время релаксации составляет  $10^{-10}$  с даже при  $T \sim 0$ , тогда как у реальных материалов это время  $T_r$  может составить, например, 1 год или оказаться больше пределов измерения (например,  $t > 100$  лет, см. [32-34]). Расчетная вязкость  $\eta$  составит в модели примерно  $10^{-2}$  Пз, в действительности - больше  $10^{20}$  Пз. В модели даже при  $T \sim 0$  сохраняются кинетические свойства простой жидкости, затвердевание отсутствует.

Необычным и не похожим на реальные процессы оказывается в модели также и молекулярный механизм релаксации напряжений; релаксация идёт не за счёт активационных скачков некоторых частиц, но за счёт небольших смещений почти всех частиц. На диаграмме смещений, которую выдаёт компьютер, часто видна какая-то простая и чёткая закономерность (рис. 2.4). Однако смысл этой закономерности в настоящее время ещё не выяснен. В ряде случаев выявляются сдвиги по определенным плотно упакованным плоскостям, а в плоской системе - по плотно упакованным атомарным цепочкам.

Конечно, около абсолютного нуля  $\hbar\eta \gg kT$  и все реальные системы являются квантовыми, тогда как исследуемая традиционная модель - классическая. В этом, очевидно, и заключается причина того, что в модели затвердевание не наступает. Чтобы получить не текучую, а затвердевшую структуру, нужно наложить на систему квантовые запреты.

## 2.2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### 2.2.1. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Температурную зависимость коэффициентов вязкости, диффузии и др. удобно характеризовать безразмерными температурными коэффициентами  $d\ln\eta/d\ln T$ ,  $d\ln D/d\ln T$ . Они равны также показателям  $m$  уравнений  $\eta = \eta_0 \cdot T^{-m}$ ,  $D = D_0 \cdot T^{-m}$  и безразмерным значениям кажущихся величин энергий активации,  $m_v = E_v/RT$ ,  $m_D = E_D/RT$ .

По данным моделирования обсуждаемые безразмерные температурные коэффициенты  $m$  получаются обычно не больше 1 - 2 и не превышают температурные коэффициенты газов или простых жидкостей. Так, из сопоставления данных компьютерных экспериментов N2 и N3 из табл.2.1 получается:  $m = -(\ln\eta_2/\eta_3) / (\ln T_2/T_3) = 1,55$  для вязкости; из N13 и N14 -  $m = 0,3$  - в случае вязкости и  $m = 0,5$  - для коэффициента диффузии. Сопоставляя эксперименты N17 и N18, получаем  $m = 0,8$  в случае электропроводности. Таким образом, температурная зависимость кинетических свойств в традиционной модели и ниже точки плавления получается примерно столь же слабой, как в газах или простых жидкостях; температурные коэффициенты  $m$  не превышают двух. Для диффузии в разреженных газах, как известно,  $m = 1,5$ ,  $D = D_0 \cdot T^{1,5}$  [76]. У реальных твёрдых тел и стёкол температурный коэффициент  $d\ln\eta/d\ln T$  достигает 50, 100 и больше [7].

Почти "газовая" температурная зависимость кинетических свойств показывает, что истинные энергии активации, или энергетические барьеры, преодолеваемые при соответствующих элементарных актах, невелики или практически равны нулю, движение частиц почти беспрепятственное или безактивационное. Кажущиеся энергии активации  $E = RT d\ln\eta/d\ln T$ , в модели получаются, как и у газов, меньше  $2RT$ .

Практически результат компьютерного эксперимента мало зависит от того, назначим ли мы температуру, приближающуюся к критической ( для аргона:  $T_{кр} \approx 150$  К, для железа:  $T_{кр} \approx 4000$  К, у воды:  $T_{кр} \approx 650$  К) или же зададим температуру, приближающуюся к абсолютному нулю, например, 5 К. У реальных веществ при уменьшении температуры от  $T \approx T_{кр}$  до  $T \approx 0,1T_{кр}$  происходят огромные изменения кинетических коэффициентов от значений плотного газа и простой жидкости до характеристик хрупкого твёрдого тела (например, на 20 порядков). В традиционной модели, как показывают компьютерные эксперименты, свойства мало изменяются даже при таком изменении температуры, от  $T \approx T_{кр}$  до  $T \approx 0$ ; затвердевания не происходит; практически вплоть до абсолютного нуля в модели сохраняются свойства плотного газа.

Основным интервалом температур для наших целей является интервал затвердевания, лежащий между состояниями простой жидкости и твердого тела, от  $T_p$  до  $T_{ст}$ . Однако, чтобы лучше представлять температурную зависимость кинетических свойств плотных систем, поставили компьютерные эксперименты, позволяющие систематически проследить температурную зависимость кинетических свойств во всей области плотных состояний от плотного газа выше критической температуры и перегретой простой жидкости до кристалла и стекла при пониженных температурах  $T \approx T_{пл}/4$  и до области около абсолютного нуля. Моделировали вязкое течение, ионный электроперенос применительно к NaCl, а также упорядочение-кристаллизацию. Результаты экспериментов приведены ниже:

1. для аргона

Состояние:	Пл. газ	Жидкость	Стекло	Кристалл	Стекло	Кристалл
Температура :	$T > T_{кр}$	$T > T_{пл}$	$T = T_{пл}/4$	$T = T_{пл}/4$	$T \approx 0$	$T \approx 0$
$\eta \cdot 10^3, \text{ Па}\cdot\text{с}$	2,1	4,2	32	46	21	33
$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	9,7	3,9	0,7	0,5	0,6	0,4
$t_r \cdot 10^{11}, \text{ с}$	0,4	0,9	8,2	16	7,6	14

2. для хлорида натрия

$\eta \cdot 10^3, \text{ Па}\cdot\text{с}$	4,2	11	68	85	42	56
$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	9,8	3,2	0,7	0,3	0,5	0,2
$t_r \cdot 10^{11}, \text{ с}$	0,2	0,5	6,9	9,8	2,1	4,2
$\chi \cdot 10,$ $\text{ ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$	17	8,2	1,2	1,0	1,9	1,6

Эти данные подтверждают, что в компьютерной модели кинетические свойства "вещества" мало зависят от того, какую мы задаём температуру: или же температуру закритического плотного газа, перегретой простой жидкости, твердого тела или даже температуру около абсолютного нуля. У реальных

веществ со вступлением в интервал затвердевания при  $T = T_n$  начинается область интенсивного изменения кинетических свойств, которое достигает 20 порядков величины и более; около температуры  $T_{пл}/4$  подвижность атомов становится столь малой, что величины коэффициентов диффузии, вязкости, электропроводности и других выходят за пределы измерения. Время релаксации механических напряжений, упорядочения-кристаллизации и других атомарных процессов достигает года и более, а при дальнейшем понижении температуры такие процессы практически вообще не идут. В компьютерной модели отсутствует такое большое изменение подвижности атомов, соответствующее затвердеванию (на 10 - 20 порядков величины и более). Процессы релаксации напряжений, упорядочения-кристаллизации и другие при всех температурах, вплоть до  $T \approx 0$ , протекают за время компьютерного эксперимента, то есть за время, по порядку величины соответствующее нескольким периодам атомных колебаний ( $T_r \approx 10^{-11}$  с).



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

### 2.2.2. ВЛИЯНИЕ ВИДА ПАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Согласно традиционным взглядам, все свойства должны быть получены у каждого вещества из соответствующего парного потенциала, из той или иной потенциальной ямы. Отличие одних веществ от других объясняется различием потенциалов; если какое-то свойство не получается, это значит, что нужно



корректировать потенциал на том или ином участке функции  $\phi(r)$ . Но результаты проведённых компьютерных экспериментов приводят к выводу, что в данном случае конкретный вид парного потенциала не важен, затвердевание одинаково не получается при любом опробованном потенциале. Применяли потенциал Леннард-Джонса 6 - 12, потенциал Борна-Майера 1 - 10, составленный из кулоновского притяжения  $e^2/r$  и короткодействующего отталкивания. Варьируя потенциал, переходили к взаимодействию 4 - 8, "выключали" притяжение, оставляя лишь одно межатомное отталкивание при той же плотности; затем это остающееся отталкивание по 12-й, 10-й или 8-й степени радиуса заменяли эквивалентным жёсткосферным отталкиванием, переходя к потенциалу жёстких сфер ( см. табл. 2.1 ). Радиус жёстких сфер назначали таким, чтобы он отвечал минимальному расстоянию, до которого сближаются частицы при средней энергии  $kT$  в реальной потенциальной яме. Работали также с осциллирующими потенциалами, рассчитанными применительно к железу и свинцу. Применяли смешанное ионно-ковалентное взаимодействие соответственно 2-компонентному оксидному расплаву  $Na_2O \cdot SiO_2$ .

Результаты моделирования качественно одинаковы, независимо от конкретного вида потенциала: система сохраняет кинетические свойства плотного газа или простой жидкости, вплоть до температур около абсолютного нуля, затвердевание не наступает. Нельзя надеяться, что какое-то исправление потенциала приведёт к затвердеванию; даже отбрасывание целой ветви притяжения мало меняет результаты. Несколько сказывается лишь относительная ширина потенциальной ямы. Потенциал 6 - 12 из-за высоких показателей степени в нём ( 6 и 12 ) имеет наиболее узкую яму и при той же энергии взаимодействия приводит к несколько меньшей подвижности частиц. Переходя к потенциалам 4 - 8, 1 - 10, затем к потенциалу без притяжения и к жёсткосферному взаимодействию, мы переходим последовательно к более широким ямам и, соответственно, к несколько большим скоростям процессов (на несколько десятков процентов ).

Собственно, на независимости кинетических свойств от конкретного вида потенциала основаны успехи кинетической теории жёстких сфер; кинетические свойства реального вещества можно рассчитать как свойства модели жёстких сфер с такой же плотностью упаковки частиц, как и в реальной системе.

Специалисты теории жёстких сфер нередко считают, что при надлежащем математическом аппарате эта теория способна описать и затвердевание; можно сблизить расчётные и экспериментальные свойства, вводя поправку на тройные соударения и др., [77, 78]. Компьютерный эксперимент (N12, см. табл. 2.1) не подтверждает эти надежды, затвердевание не получается.

Кинетические свойства системы с обычными сферическими парными потенциалами мало зависят от конкретных особенностей потенциала и определяются в основном плотностью упаковки частиц, отталкиванием их жёстких сердцевин, как и в модели жёстких сфер. Отсутствие затвердевания - общая особенность традиционной модели, справедливая при любых используемых потенциалах.

### 2.2.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ИЛИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

При деформации реальных твёрдых тел в течении участвуют, как известно, лишь немногие молекулы или атомы. При растяжении монокристалла течение часто сосредоточивается в одной атомарной плоскости - "плоскости скольжения" [12]. Течение может свестись к перемещению всего лишь одной краевой дислокации; все остальные атомы могут находиться у "своих" узлов решётки и не участвовать в течении. Если нагружать пластинку хрупкого материала, например стекла, на изгиб, то наступает быстрое хрупкое разрушение практически без пластической деформации, путём распространения хрупкой трещины. При ударе подобным образом разрушается даже струя жидкости [80]. Обычно считается, что традиционная модель передаёт основные особенности затвердевания, а, значит, и отмеченные механизмы деформации и разрушения. Компьютерные эксперименты не подтверждают и это следствие обычных взглядов.

Если у реальных твёрдых тел течение идёт за счёт активационных перескоков немногих атомов, решётка сохраняется, то в компьютер-ной модели идеальная исходная решётка быстро расплывается, и течение идёт за счёт дрейфа практически всех атомов (см. [рис.2.1](#), [рис.2.5](#)). На последующих стадиях деформации образуются небольшие участки упорядоченной структуры, которые затем тоже расплываются, и т.д.. В такой системе невозможно и хрупкое разрушение без деформации; система ведёт себя как растягиваемый образец жидкости. Даже когда целью экспериментов является моделирование распространения хрупкой трещины [8], в модели получается глубокая деформация образца и высокая пластичность; относительное удлинение образца Ag или NaCl до разрыва, которым характеризуют хрупкость, в модели часто превышает удлинение наиболее пластичных реальных материалов, и даже удлинение специальных "сверхпластичных" сплавов с рекордными показателями пластичности. Это вполне понятно, если учесть, что "вещество" в модели имеет механические свойства плотного газа или простой жидкости. Практически "стержень" в модели растягивается, даже при  $T \approx 0$ , как "нить" или струя жидкости. Чтобы получить в модели реальное поведение хрупкого твёрдого вещества, нужно как-то "скрепить", стабилизировать его решётку,

чтобы она не расплывалась, а разрушалась при нагружении. Реальные решетки являются весьма жесткими; при низких температурах и быстрых воздействиях они способны практически лишь к хрупкому разрушению. В компьютерной модели даже при  $T \approx 0$  и огромных скоростях деформации ( $10^{10} \text{ с}^{-1}$  и больше) наблюдается быстрое расплывание или аморфизация структуры, обратная "кристаллизация", рост одних зерен за счет других ("рекристаллизация"), растворение одних атомных плоскостей и цепочек и образование других и т.д. Такую текучесть структуры особенно удобно "непосредственно наблюдать" в случае плоских систем при выведении графического изображения структуры на мониторе компьютера.

#### 2.2.4. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ТЕЧЕНИЯ ОКОЛО АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

В реальных твёрдых телах при течении сохраняется решетка или сетка, течение идёт за счёт активированных перескоков частиц, вызывающих перемещение вакансий, дислокаций и др. При  $T \approx 0$  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.

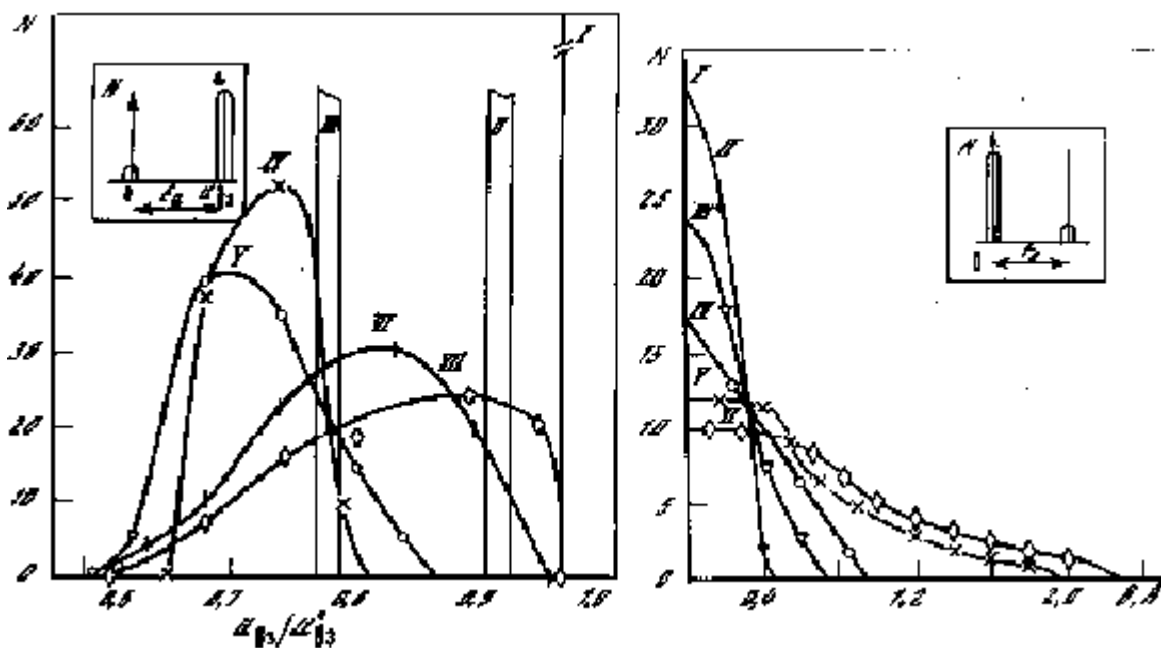


Рис.2.6 Распределение частиц по энергиям на разных стадиях деформации 1-8. Видно, что находятся в необычном энергетическом состоянии и принимают участие в течении многие или почти все частицы. Вверху - распределение при активационном течении

Рис.2.7 Распределение частиц по смещениям. Видно, что смещаются и участвуют в течении почти все частицы. Вверху - то же распределение при активационном механизме

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 утоньшается, как нить вязкой жидкости; это наблюдается как при обычных граничных условиях, так и при свободных поверхностях.

Для уточнения механизма процессов программой было предусмотрено построение гистограмм величины смещений частиц от "своего" узла решётки и их энергий (рис. 2.6, 2.7).

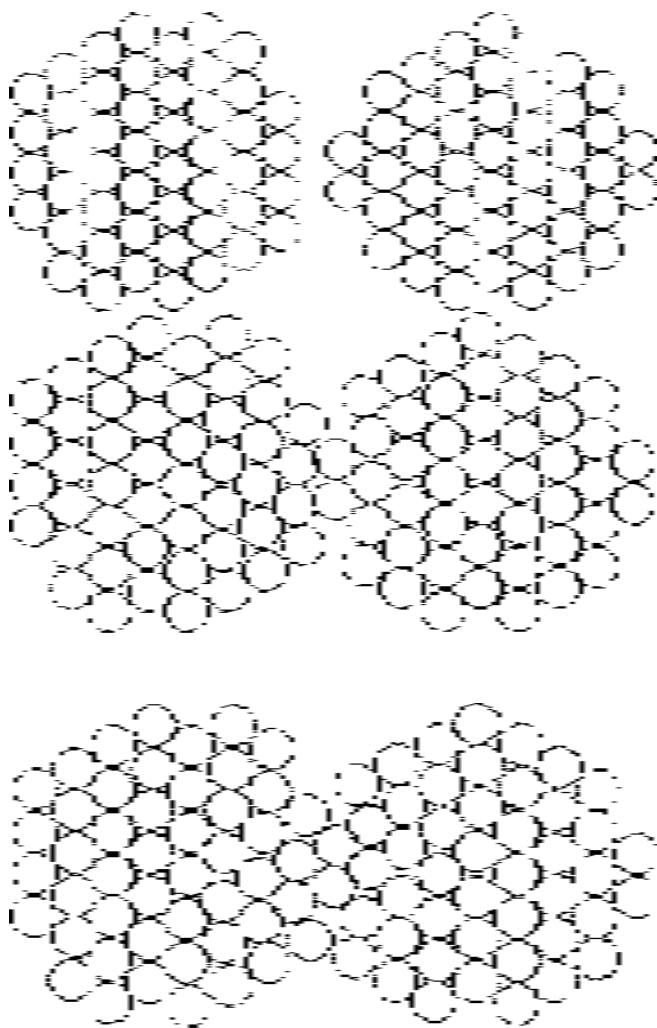
Из гистограмм видно, что механизм процесса не похож на активационный. При активационном механизме основная часть частиц остаётся около своих узлов и сохраняет неизменную энергию взаимодействия; лишь немногие частицы (активированные) смещаются на расстояние, примерно равное периоду решётки, и повышают энергию на  $\Delta E_v$ . Так, в точке 2 [рис. 2.2](#) напряжения  $\tau$  вдвое меньше величины  $\tau_0$ , соответствующей закону Гука, которая была бы при правильной упруго деформированной решётке; к этому моменту уже прошло, следовательно, уменьшение напряжений  $\tau$  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. 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  $\delta \sim 0,3r$ , стократная - при  $\delta \sim 0,5r$  и др.

Механизм перемещения частиц в модели подобен дрейфовому, при котором дрейфуют, плывут все частицы. Чтобы получить активационное движение и хрупкое разрушение, необходимо как-то укрепить, стабилизировать структуру, затруднить её расплывание и перегруппировки частиц.

Отметим, что механизм перемещений получается несколько различным в зависимости от того, совпадает ли направление плотно упакованных цепочек частиц в решётке с направлением растяжения или сжатия.

Характерная особенность механизма течения - это образование и расплывание, рост на одних участках и убывание на других участках областей упорядоченной структуры - "кластеров", процессы аморфизации на одних участках и упорядочения на других. При сравнительно малых скоростях деформации  $v = (10^7 - 10^8) \text{ с}^{-1}$  доля аморфизированной структуры становится незначительной, одна упорядоченная структура почти непосредственно переходит в другую упорядоченную (подробнее см. [7]). Текучесть атомарной структуры в модели Ar (даже при  $T \approx 0$ ) отчетливо проявляется также при моделировании слияния

малых сферических монокристалликов ([рис. 2.8](#)) и при моделировании "затекания" исходной сферической полости в монокристаллике ([рис. 2.9](#)). Здесь также видны процессы разупорядочения, упорядочения, "рекристаллизации" - роста одних кластеров или упорядоченных участков за счет других. К концу процесса (примерно к 3000-му шагу) в обоих случаях достигается почти идеально правильная "кристаллическая структура" вновь возникших образований. Реальные структуры не проявляют подобной текучести и способности к перестройкам; образцы реальных веществ в подобных условиях дают либо хрупкое разрушение при больших нагрузках, либо остаются неизменными при малых.



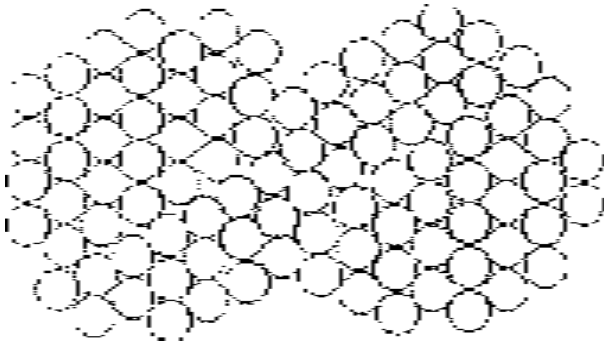
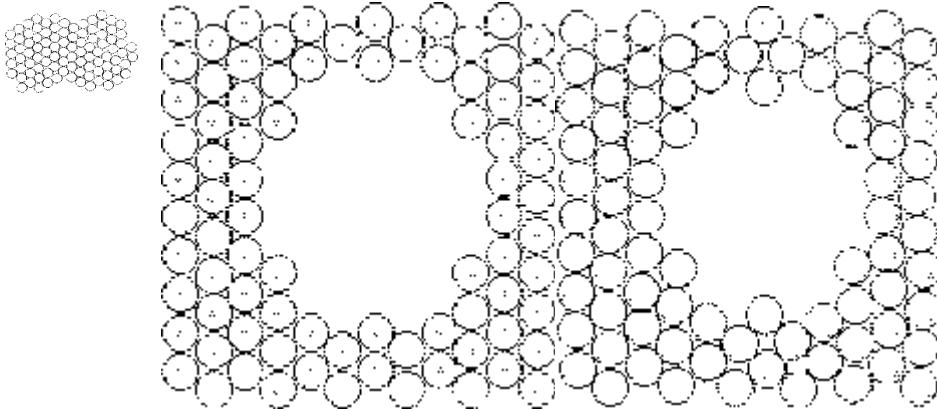


Рис.2.8. Слияние сферических монокристалликов при  $T \approx 0$ .



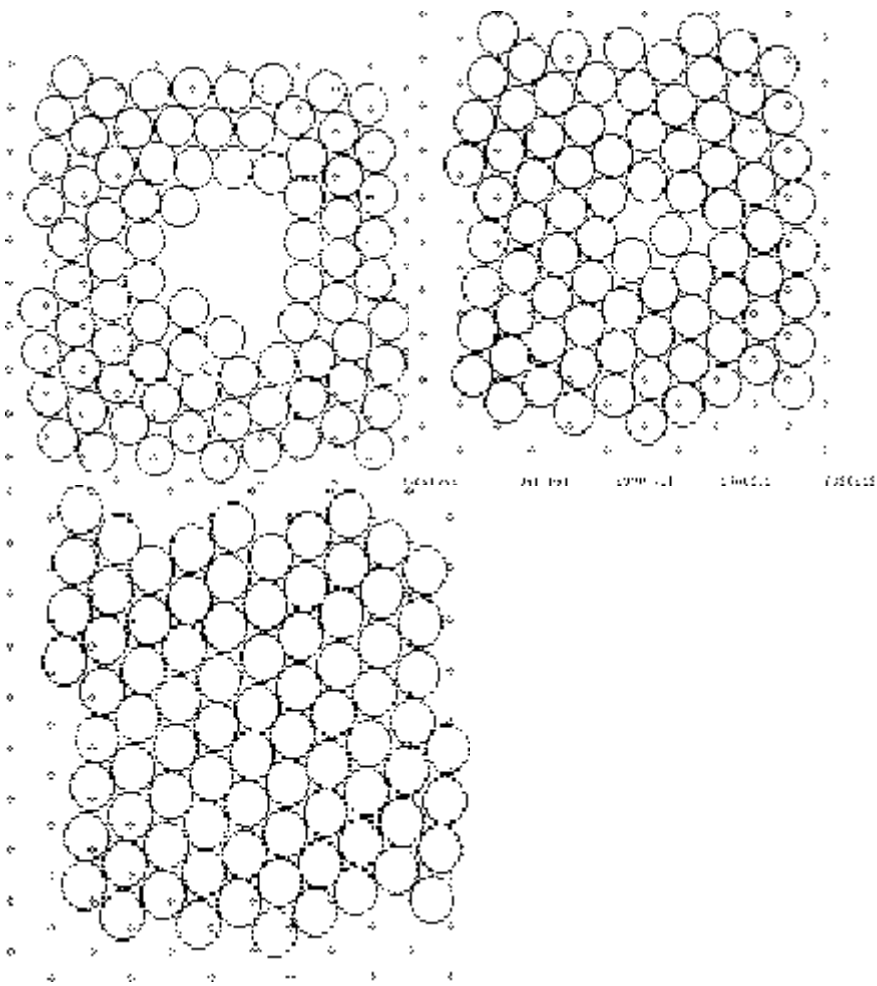


Рис. 2.9 “Затекание”(а, б, в, г) полости в микрокристаллике,  $T = 0$ . К 3000-му шагу достигается практически правильная “кристаллическая решетка” вновь возникшего образца, рис. 2.9 д.

## 2.3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. УСТОЙЧИВОСТЬ

### 2.3.1. МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

По обычным представлениям, традиционная модель жидкости и твёрдого тела имеет кинетические свойства реальных веществ, и процессы кристаллизации в ней должны протекать приблизительно с такими же скоростями, как и в действительности. Наоборот, согласно концепции, предлагаемой в данной книге, процессы упорядочения или кристаллизации должны протекать безактивационно и значительно быстрее, чем в действительности при всех температурах, и особенно около абсолютного нуля; безактивационное упорядочение должно проходить за время, по порядку величины примерно соответствующее периоду колебаний атома.

Реальные процессы кристаллизации, как известно, протекают довольно трудно и медленно, сопровождаются преодолением высоких энергетических барьеров; энергия активации процесса кристаллизации часто имеет величину порядка  $20 RT_{пл}$ .

Скорость кристаллизации  $V_k$  в зависимости от температуры описывается кривой с максимумом, который приходится на температуры примерно  $(0,8 - 0,9) T_{пл}$ ; при дальнейшем понижении температуры  $V_k$  экспоненциально убывает. Наибольшие линейные скорости продвижения фронта кристаллизации наблюдаются у металлов; скорость  $V_k$  в точке максимума достигает величин порядка  $10^1$  см/с и даже  $10^2$  см/с. У вязких силикатных расплавов максимальная скорость часто имеет порядок  $10^{-2} - 10^{-4}$  см/с [10, 81, 82]. Время полной кристаллизации жидкости определяется не только линейной скоростью продвижения фронта кристаллизации  $V_k$ , но ещё и вероятностью появления зародышей кристаллической фазы. Минимальные значения времени кристаллизации, с которыми сталкиваются при стекловании металлов, имеют величину порядка  $10^{-3}$  с или несколько меньше. У вязких силикатных расплавов минимальное время кристаллизации может составлять несколько минут или несколько часов [10, 81, 82].

При охлаждении время кристаллизации быстро растёт и затем выходит за пределы возможностей измерения. Уже в точке стеклования оно имеет макроскопическую величину, например, 1 час, а при  $T \approx T_{ст}/2$  достигает нескольких лет и более.

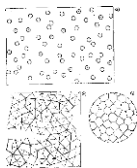
Кристаллизацию или упорядочение моделировали при температуре около абсолютного нуля,  $T \approx 0$ , где расхождение традиционной и предлагаемой моделей наибольшее. Весьма полезны при этом операторы вида  $X := X * (1 + P_{xx} / \chi n)$ , позволяющие поддерживать в системе постоянное давление при изменяющемся объёме. Реальная кристаллизация сопровождается изменением объёма на несколько процентов, а при неизменном объёме возникают очень



большие давления, например,  $10^5$  атм. Это затрудняет моделирование кристаллизации при обычных периодических граничных условиях, когда объём постоянный.

Исходную плотную аморфную структуру получали либо переохлаждением жидкости в модели, либо сжатием системы с хаотическим распределением частиц, задаваемым с помощью генератора случайных чисел.

На рис. 2.10, 2.11 представлены последовательные стадии упорядочения в плоской системе леннард-джонсовских частиц; изображены ячейки структуры и многогранники (многоугольники) Вороного частиц. Процесс идёт очень быстро, и к 350 -му шагу уже образовалась практически идеальная плоская упаковка с тремя вакансиями.



Соответственно выросли максимумы на функциях радиального и углового распределения частиц [7]; рост максимумов выражает переход к более правильной структуре. На рис. 2.12 представлен подобный процесс при обычном изображении атомов Ag кружками. Рис. 2.12, а - соответствует газовой хаотической структуре, б - жидкостной, к концу процесса достигается практически идеально правильная “решетка” (рис. 2.12, г). Правильная огранка “кристаллика” в подобных экспериментах не получается, и, по видимому, ее получить невозможно.

Рис. 2.10. Упорядочивающаяся структура (а,б) и её многогранники Вороного (в). Упорядочение сводится к переходу семи- и пятиугольников Вороного в правильные шестиугольники

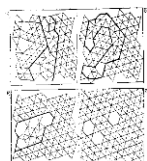
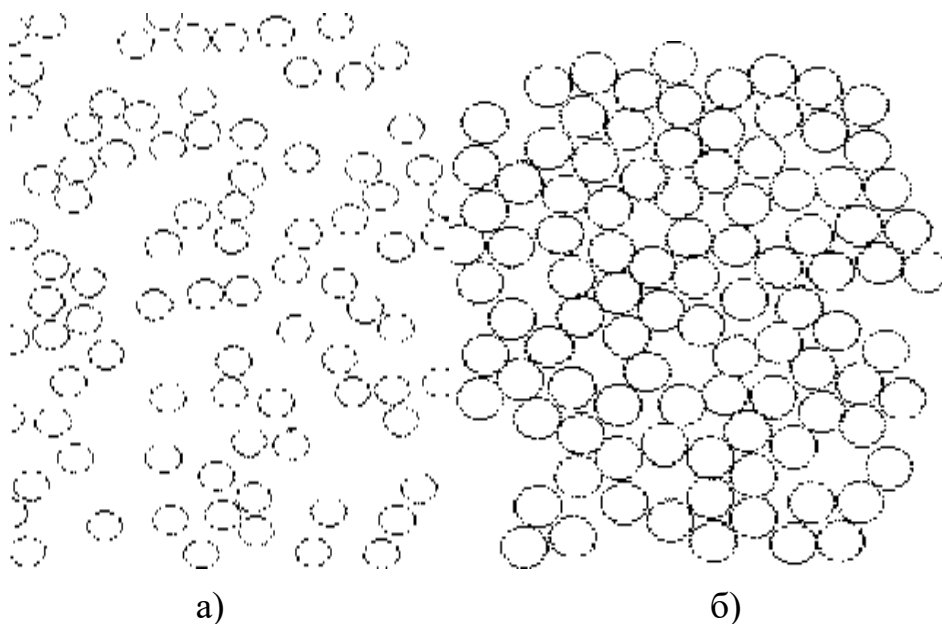


Рис. 2.11. Последовательные стадии упорядочения в системе леннард-джонсовских частиц; изображены ячейки структуры (а - в). К 350 - му шагу образовалась практически правильная плоская решётка с тремя вакансиями (г)

Аналогично протекает упорядочение и в объемной системе, однако в этом случае нет столь наглядного его изображения; за упорядочением приходится следить по таким показателям, как функции радиального распределения или гистограммы многогранников Вороного. Отметим, что в модели наблюдалась не только кристаллизация или упорядочение, но и столь же быстрая рекристаллизация - рост одной области упорядочения за счёт уменьшения другой со скоростью порядка скорости теплового движения. В реальных системах эти процессы также практически не идут при низких температурах.

Моделировали аналогичный процесс упорядочения в объемной системе  $10 \cdot 10 \cdot 10 / 2 = 500$  частиц с потенциалом 6 - 12. Максимумы функции радиального и углового распределения частиц возрастали качественно так же, как и при упорядочении плоской системы. Соответственно возрастали энергия и плотность. “Кристаллизация” в объемной системе идет, очевидно, качественно так же, как и в плоской.

Моделировали упорядочение в плоской структуре с кулоновским взаимодействием, потенциал 1 - 10. В случае системы 98 частиц периодические граничные условия не соответствуют решётке NaCl. Видимо, по этой причине идеальная решётка не была достигнута к 1700 -му шагу счёта; структура имела довольно высокую степень упорядочения, но содержала дефекты типа вакансий и “разбавленного беспорядка” [84] (рис.2.13).



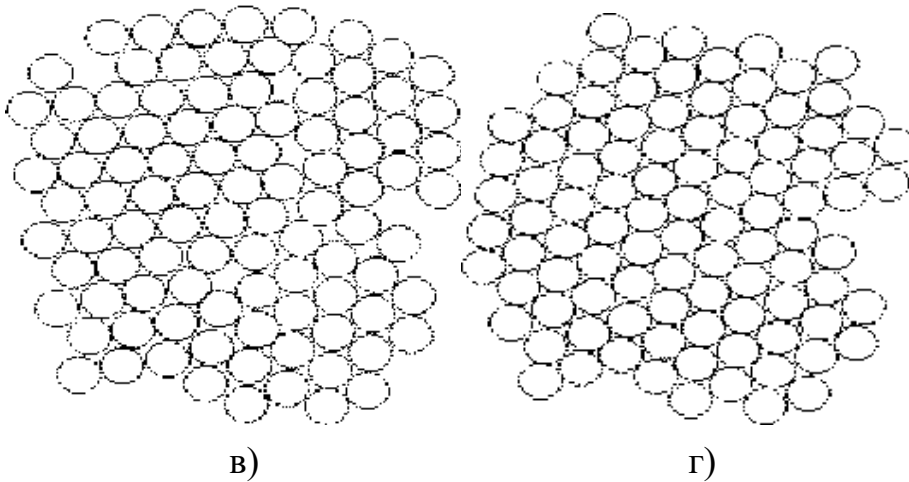


Рис.2.12 Упорядочение при обычном изображении атомов Ag кружками: а-хаотическая газовая структура, б-жидкостная, г-практически идеальная “кристаллическая решетка”

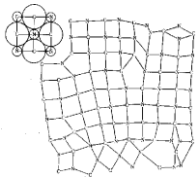


Рис.2.13. Упорядочение позиционное и по сорту атомов из случайного исходного размещения

В системах с тенденцией к расслоению, когда взаимодействие одноимённых частиц больше, чем разноимённых, образовались кластеры чистых веществ А и В, содержащие порядка 10 частиц одного сорта (рис. 2.14).

Моделирование вязкого течения и релаксации напряжений показало, что в традиционной молекулярной модели нет затвердевания. К такому же выводу приводит и моделирование кристаллизации или упорядочения.

В реальных системах кристаллизация идёт с преодолением высоких энергетических барьеров и требует большого времени, например 1 год, уже при охлаждении до температуры  $T_{ст}/2$ . В модели она идёт безактивационно и даже при  $T \approx 0$  практически заканчивается за  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  с.

При моделировании течения или релаксации напряжений требуются значительные усилия для обеспечения равенства движущих сил процесса в модели и в действительности. При моделировании упорядочения это условие выполняется автоматически: движущая сила в обоих случаях равна работе упорядочения. Здесь нет даже таких отдаленных аналогий или некоторых общих элементов в поведении модели и реального вещества, которые наблюдаются в определениях прочности в случае идеальных монокристаллических решеток. Поведение модели резко, качественно

отличается от поведения реальных веществ; после осознания этого факта появляется удивление - каким образом удается не замечать это разительное отличие. Чтобы понять это, нужно принять во внимание особую психологию научного исследования в период “кризисов”.

Столь же легко и быстро идут в модели процессы упорядочения частиц по сорту, “полиморфные превращения”, расслоение, образование и “залечивание” пустот, рекристаллизация и др. Во всех случаях в модели процесс протекает наиболее быстро при температурах около абсолютного нуля. Трудности моделирования наступают лишь в случае таких структурных перестроек, когда частицы должны перемещаться на сравнительно большие расстояния, например, на 5 диаметров; здесь мы приближаемся уже к пределу возможностей обычных компьютеров и программ.

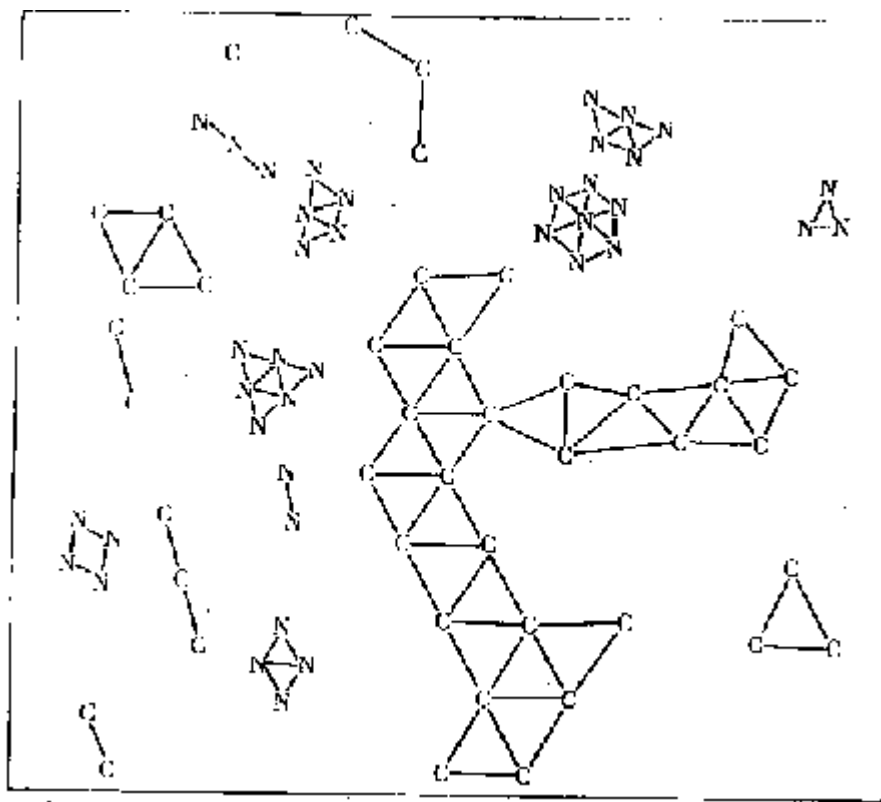


Рис. 2.14 Упорядочение при тенденции к расслоению раствора.

Молекулярный механизм упорядочения в модели также не похож на механизм реальной кристаллизации. Действительная кристаллизация идёт, как известно, как гетерогенный процесс, с редким и трудным появлением зародышей и их последующим ростом, который часто идёт ещё скачками, “квантами” или присоединением и ростом двумерных зародышей. В модели же упорядочение идёт скорее гомогенно, на всех участках структуры одновременно. Если построить многоугольники ( в объёме - многогранники ) Вороного, выделяющие ячейку каждой частицы, то упорядочение на плоскости сведётся к

преобразованию семи- и пятиугольников, характерных для аморфной структуры, сначала в неправильные, а затем в правильные равносторонние шестиугольники, см. стр. 90, рис. 2.8 "в". В процессе упорядочения такую эволюцию проходят одновременно почти все ячейки структуры. У семиугольных ячеек постепенно сокращается одна из сторон, пока не исчезнет. У пятиугольников одна сторона растёт до тех пор, пока не появится излом, делящий её на две стороны. Почти правильные шестиугольники, то есть ячейки кристаллической структуры, появляются в аморфной структуре поодиночке и небольшими группами. Лёгкое появление столь малых "зародышей" кристаллической фазы свидетельствует также о том, что на границе упорядоченной и неупорядоченной структуры в модели практически нет поверхностного натяжения; эти структуры смешиваются в разных пропорциях и "взаиморастворяются". Но чтобы наблюдать равновесный раствор "кристаллических" и "жидкостных" ячеек структуры, нужно провести моделирование около температуры плавления.

В объёмной системе кристаллизация идёт в модели приблизительно так же, но её труднее наглядно представить на рисунке.

### 2.3.2. УСТОЙЧИВОСТЬ РЕШЕТОК И СЕТОК

Возможности компьютерного моделирования в молекулярных моделях часто лимитируются экономичностью программ, которую не может заменить даже использование суперкомпьютеров; часто успех определяется тем, насколько экономична разработанная программа. В этом отношении предпочтительнее моделировать не вязкое или пластическое течение вещества, а лишь один элемент этого течения, выражающий физическую сущность процесса - релаксацию механических напряжений. Далее, эту релаксацию целесообразно выполнять при температурах около абсолютного нуля, то есть с помощью релаксационной процедуры, так как в этом варианте машинное время не тратится на обсчет тепловых колебаний, а в системе развиваются лишь направленные перемещения частиц, выражающие молекулярный механизм релаксации напряжений. Следующий шаг в повышении экономичности программы состоит в том, чтобы не моделировать весь процесс релаксации напряжений, а лишь выяснять - пойдёт ли этот процесс? Для этого достаточно выяснить - устойчиво ли исходное состояние? Будут ли малые отклонения от равновесия в исходном состоянии лишь уменьшаться, или же некоторые компоненты этого отклонения будут самопроизвольно увеличиваться, свидетельствуя о неустойчивости системы? Если провести счёт до конца, то увеличивающиеся отклонения от равновесия приведут к расплыванию всей исходной структуры, к возникновению новой структуры с релаксацией напряжений. В связи с этим были поставлены компьютерные эксперименты

также по определению устойчивости атомных решеток и сеток, по определению их спектров колебаний и мягких мод, свидетельствующих о пониженной устойчивости по отношению к определенным перегруппировкам частиц.

Устойчивость часто объясняют на примере простейшей механической системы - шарика в ямке или материальной точки в потенциальной яме. Устойчивостью  $D^*$  называют вторую производную  $d^2U/dr^2$ , или кривизну ямы. Эту величину называют также жёсткостью связи; она характеризует и частоту  $\omega$  колебаний частицы в яме:  $\omega = (D^*/m)^{1/2}$ , частота равна  $(D^*)^{1/2}$ , если масса единична.

Примером абсолютно неустойчивой системы является “шарик на горке” или частица в точке максимума энергии, когда  $d^2U/dx^2 < 0$ . В такой системе случайно возникшие отклонения от точки равновесия самопроизвольно нарастают.

Аналогично, термодинамической устойчивостью системы  $D^*$  по параметру  $x$  обычно называют [84] величину второй производной  $d^2U/dx^2$  или  $d^2F/dx^2$ , где  $U$  - энергия,  $F$  - свободная энергия. Если одновременно могут изменяться несколько параметров  $x_1, x_2, \dots$ , то величина устойчивости определяется детерминантом, составленным из вторых производных энергии  $U$  или  $F$  по параметрам  $x_1, x_2, \dots$ . Термодинамическая устойчивость стремится к нулю с приближением жидкости к критической точке. Устойчивость сжатого пара или “растянутой” жидкости убывает по мере отклонения от равновесного давления, затем становится нулевой и отрицательной. Такой “абсолютно неустойчивый” пар быстро распадается на две фазы: здесь  $D^* = d^2F/dV^2 = -dp/dv < 0$ , так как  $dp/dv > 0$ . Как отмечено выше, абсолютно неустойчивым оказывается в модели “стержень” из леннард-джонсовских частиц с деформацией сдвига 11 % и больше; для такой системы  $d\sigma/d\varepsilon < 0$ . При деформациях (8-11) % устойчивость такой деформированной решетки положительная, но очень малая; ускоряющаяся релаксация напряжений вызывается небольшим исходным возмущением системы.

Устойчивость молекулярной системы многих частиц можно истолковать таким же образом, как и устойчивость одной частицы в яме, но вместо “шарика” можно говорить о фигуративной точке системы в конфигуративном  $3N$ -мерном пространстве; а вместо координаты  $x$  - об  $3N$ -мерном векторе  $\Delta R$  с компонентами  $\Delta x_{11}, \Delta x_{12}, \dots, \Delta x_{3N}$ , причём  $\Delta R^2 = \Delta x_{11}^2 + \Delta x_{12}^2 \dots + \Delta x_{3N}^2$  есть величина диффузионного смещения частиц, которая определяется обычно программой компьютерного эксперимента для расчёта коэффициента диффузии  $D$ :  $\Delta R^2 = 6DtN + \text{const}$ .

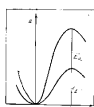
Вместо одной величины жёсткости связи и одной частоты нужно рассматривать спектр из  $3N$  значений этих величин. Наиболее интересны для нас минимальные значения  $\omega, D^*$ ; они соответствуют движению фигуративной точки системы от  $3N$ -мерного минимума энергии или от “дна”  $3N$ -мерной

потенциальной ямы по линии наиболее пологого подъёма по самой пологой “энергетической ложбине” на энергетической поверхности  $U = U(x_{11}, x_{12}, \dots, x_{3N})$ .

Перегруппировки групп из  $n$  частиц, соответствующие элементарным актам вязкого (пластического) течения, диффузии, электропроводности и др., а также элементарным актам фазовых переходов, соответствуют перемещениям фигуративной точки в  $3n$ -мерном пространстве по координатам с минимальными значениями  $\omega$ . Максимальные частоты  $\omega$  соответствуют дебаевской температуре  $\Theta_D = \hbar\omega/k$  и отвечают обычным тепловым колебаниям.

Энергия активации  $E$  каждой перегруппировки при прочих равных условиях пропорциональна устойчивости по соответствующей координате,  $D^* = (d^2U/dx^2)$ , и величине смещения  $x$  данной перегруппировки в квадрате:  $E \sim D^*x^2$ . Связь энергии активации  $E$  с устойчивостью и частотой представлена на схеме рис.2.15.

Если на структуру наложены механические напряжения  $\tau$ , то её устойчивость к перегруппировкам понижается. При абсолютном нуле температуры предел прочности  $\tau_{п-}$  это та величина напряжений  $\tau$ , при которой устойчивость к течению или релаксации напряжений становится нулевой. При конечной температуре  $T$  небольшие энергетические барьеры  $E$  могут преодолеваются



активационно, с вероятностью  $\exp(-E/RT)$ , и предел прочности  $\tau_{п-}$  это та величина напряжений  $\tau$ , которая понижает устойчивость до малой величины, когда  $E$  не превышает нескольких величин  $RT$ , и множитель  $\exp(E/RT)$  не очень сильно отличается от единицы.

Рис.2.15 Схема, поясняющая пропорциональность энергии активации  $E$  и устойчивости  $D^*$  (или кривизны графика энергетической потенциальной ямы)

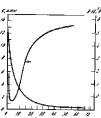


Рис. 2.16 Изменение суммарного квадратичного смещения частиц  $D$  по ходу релаксации напряжений:  $\square\square = 10\%$ , периодические граничные условия

Таким образом, стабильность структуры к перегруппировкам частиц, которая является основной величиной, обсуждаемой в этой книге, есть механическая устойчивость структуры в длинноволновой части спектра. Мерой этой стабильности, наряду с энергиями активации  $E$ , могут быть величины  $D^*$ ,  $\omega$ . Вязкое течение, диффузия, фазовые переходы идут через наиболее легкие из различных возможных перегруппировок, соответствующих мягким модам спектра с минимальными частотами. Известно, что с приближением к температуре фазового перехода в спектре появляется соответствующая мягкая мода.

Чтобы показать, что структура в традиционной модели не затвердевает, достаточно показать, что в её спектре есть достаточно низкие частоты, более мягкие моды, чем, например, в дебаевском спектре или в спектре реального твёрдого тела. Стабилизирующая структура добавка  $F_{ст}$  к взаимодействию должна привести к исчезновению этих мягких мод.

Практически устойчивость структур в компьютерных экспериментах легко определяется по времени восстановления равновесия системы, в которую внесено возмущение в виде небольших отклонений частиц от узлов. При установившемся равновесии компьютер выдает одинаковые, не меняющиеся со временем значения всех рассчитываемых величин - энергии, компонент давления, координат частиц и др. При заданной точности счета, например, до 7-й значащей цифры, процесс прекращается. Если же предел устойчивости решетки превышен, то за некоторое время  $T_y$  устанавливается самопроизвольно ускоряющийся процесс релаксации напряжений. В определениях устойчивости деформированной решетки леннард-джонсовских частиц время  $T_y$  установления равновесия (или релаксации) было следующим:

Величина деформации, $\epsilon$ , %	0	1	5	9	10	10,5	10,55	10,60	11	15
Время $T_y$ , шагов счета	90	110	210	430	940	1650	7800	3400	1200	60

Отсюда видно, что предел устойчивости системы соответствует примерно деформации 10.55%; при этой нагрузке полного равновесия не удалось получить даже после 7800 шагов счета. Вдали от предела устойчивости сравнительно быстро устанавливается либо ускоряющаяся релаксация напряжений (за 60 шагов при 15%), либо равновесие (за 90 шагов при нулевой



нагрузке). Деформация на 10.55% понижает устойчивость  $D^* \sim 1/T_y$  решетки примерно в 100 раз.

Перегруппировка частиц, соответствующая релаксации напряжений, при деформации выше 10.55% становится абсолютно безактивационной; фигуративная точка системы лишь опускается в 3N-мерной энергетической ложбине; энергия лишь понижается. Устойчивость по этой степени свободы отрицательная, около  $\varepsilon = 10.55\%$  почти нулевая, к 15% - большая по абсолютной величине отрицательная устойчивость. Исходная система соответствует “шарику на горке”, причем энергетическая “горка” достаточно крутая при 15% и очень пологая при  $\varepsilon = 10.6\%$ . Около 10.55% “горка” становится “равниной”, а при меньших нагрузках на пути релаксации напряжений появляется сначала небольшой, а затем значительный подъем с общей высотой энергетического барьера  $E$  до  $E \approx 2RT_{пл}$  при нулевой нагрузке.

### 2.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЯГКИХ МОД В КОМПЬЮТЕРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Каждая частица участвует во многих коллективных колебаниях с частотами  $\omega_i$ , и её отклонение от узла  $\Delta R$  можно записать в виде:

$$\Delta R = \sum \Delta R_i = \sum x_{oi} \cdot \cos(\omega_i t + \phi_i).$$

С помощью фурье-преобразования отклонения частицы  $\Delta R(t)$  можно определить спектр её колебаний. Фононный спектр определяют также с помощью фурье-преобразования автокорреляционной функции скоростей системы [14].

Для наших целей удобнее перейти к релаксационной процедуре, то есть к условию  $T \approx 0$ . Обычное уравнение ускоренного движения заменяется условием  $x = kf$ ; смещение  $x$  пропорционально действующей силе  $f$ . Каждое гармоническое колебание  $x_{io} \cdot \cos(\omega_i t + \phi_i)$  переходит при этом в экспоненциальное уменьшение отклонения частицы от узла  $x_i = x_{io} \cdot \exp(-\omega_i t)$ .

Суммарное квадратичное отклонение  $\Delta$  (или диффузионное смещение) по всем частицам выразится уравнением:

$$\Delta = \sum \Delta R^2 = \sum \sum x_{oi}^2 \cdot \exp(-2\omega_i t).$$

Такое изменение программы с переходом от гармонических свободных колебаний к затухающему аperiodическому движению соответствует мысленному переносу колеблющейся решётки в среду с высокой вязкостью, где она медленно релаксирует к равновесной конфигурации.

Если бы в уравнении для  $\Delta$  было только одно слагаемое  $x_{oi}^2 \cdot \exp(-2\omega_i t)$ , то в координатах  $\ln \Delta - t$  получилась бы прямая с угловым коэффициентом  $-2\omega_i$ . При двух слагаемых получатся два линейных участка с плавным переходом;

частоты  $\omega_1, \omega_2$  определяются по двум угловым коэффициентам на двух линейных участках зависимости. Можно тем же способом обработать и плавную реальную кривую  $\ln\Delta-t$  для всей системы, разбивая её на множество почти линейных участков, и получить весь спектр  $\omega_i(\Delta)$ . Более точно эта процедура выполняется с помощью формулы Алфрея [81]: этим способом широко пользуются, в частности, для вычисления спектра времён релаксации  $T_r(\tau)$  механических напряжений в стёклах по кривой уменьшения полного напряжения  $\tau$  со временем  $t$  [81].

В исходном состоянии основной вклад в отклонение  $\Delta$  (или в возмущение, в неравновесность системы) вносят высокочастотные моды, и частота, определённая по начальному участку кривой релаксации  $\Delta - t$ , близка к основной дебаевской частоте спектра или к “частоте обрезания”. Максимальная или начальная частота получается равной  $\omega_{\max} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$ , что согласуется с дебаевской частотой, полученной из характеристической температуры твёрдого аргона ( $\Theta_D = 93 \text{ К}$ , [9],  $h\nu/kT_{\text{пл}} \approx 1,1$ ).

Высокочастотные компоненты с максимальными отрицательными показателями экспонент  $-2\omega_i$  быстро спадают уже на первых шагах счёта; для более точного определения  $\omega_{\max}$  приходится просчитывать начальный участок кривой  $\Delta - t$  с уменьшенным шагом счёта. Вскоре в исследуемой сумме остаются лишь наиболее интересные для нас низкочастотные или длинноволновые компоненты. Преимущество данной программы состоит в том, что в конце счёта малые низкочастотные компоненты изучаются отдельно, а не на фоне больших высокочастотных компонент. Тепловое движение и флуктуации отсутствуют, поэтому значащими являются сколь угодно малые изменения координат и свойств системы.

Наибольший интерес представляют минимальные или конечные частоты, то есть угловой коэффициент релаксационной кривой  $R^2 - t$  в конце счёта. При достаточной продолжительности счёта  $\omega_{\min}$  даёт удовлетворительную (несколько завышенную) оценку физической минимальной частоты. Если полученная минимальная частота меньше минимальной дебаевской, то устойчивость в модели понижена по сравнению с реальным веществом. Если выявляются отрицательные значения  $\omega^2$  (мнимые частоты), система абсолютно неустойчива.

Для упорядоченной плоской решётки с периодическими граничными условиями отношение конечных частот к начальным или минимальным к максимальным получилось следующее:

$$\text{При } \varepsilon = 0\% \quad \omega_{\min}^2 / \omega_{\max}^2 = 4,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{При } \varepsilon = 10\% \quad \omega_{\min}^2 / \omega_{\max}^2 = -24 \cdot 10^{-3}$$

Дебаевское или “твёрдотельное” значение отношения  $\omega_{\min}/\omega_{\max}$  составляет  $1/5^2 = 4 \cdot 10^{-2}$ . Следовательно, исследуемая система в отсутствии нагрузки ( $\epsilon=0\%$ ) примерно в 10 раз менее устойчива по каким-то координатам, то есть по отношению к каким-то перегруппировкам частиц, чем реальное твёрдое тело. Энергия активации вязкого течения, пропорциональная устойчивости или жёсткости связи по данной координате, также будет примерно на порядок величины меньше реального значения  $30RT$  и составит  $3RT$ , вязкость в точке стеклования превысит вязкость простой жидкости не на 15 порядков величины, а лишь на 1,5 порядка; затвердевание не наступит.

У нагруженной или деформированной системы выявляется абсолютная неустойчивость, то есть отрицательные значения  $\omega^2_{\min}$  или мнимые частоты. Выявляется компонента смещения  $\Delta$ , которая не убывает, но нарастает со временем. В системе развивается самопроизвольный и самоускоряющийся процесс перегруппировки атомов; перемещения развиваются по схеме рис. 2.5, полученной для релаксации напряжений, и при продолжении процесса приведут к полной релаксации, до  $\tau = 0$ .

По этой “координате релаксации” система ведёт себя, как “шарик на горке” или материальная точка (частица) в точке максимума энергии; эти системы приводят как примеры абсолютной неустойчивости; отклонение от равновесия в таких системах самопроизвольно и ускоренно растёт со временем. Суммарное отклонение от равновесия  $\Delta$  в таких случаях проходит через минимум, когда преобладание убывающих компонент сменяется преобладанием возрастающих (рис. 2.16). Такой минимум (точнее, самопроизвольный ускоряющийся рост отклонения от равновесия после минимума) является признаком неустойчивости системы (В теории химических реакций подобную координату называют “координатой реакции”; движение по ней соответствует элементарному акту реакции.).

Отметим, что в качестве меры отклонения системы от равновесия можно выбрать не только величину диффузионного смещения, но также и величины отклонений от равновесных значений энергии  $U-U_0$ , давления  $P-P_0$ , напряжений  $\tau-\tau_0$  и др.; здесь величины  $U_0$ ,  $P_0$ ,  $\tau_0$  соответствуют равновесной конфигурации, например, идеальной решётке. По кривым приближения к равновесным значениям величин  $U$ ,  $P$ ,  $\tau$  также можно определить  $\omega_{\max}$  и  $\omega_{\min}$ , а при необходимости и весь спектр системы.

Минимальная частота, составляющая  $4,7 \cdot 10^{-3} \omega_{\max}$ , уменьшилась ещё в 2,5 раза в результате снятия периодических граничных условий (ПГУ). Подтвердилось положение, высказанное выше: некоторая устойчивость, которую проявляет упорядоченная система, является в основном нефизической; она вызвана наложением периодических граничных условий.

В отсутствие ПГУ отрицательные значения  $\omega^2_{\min}$  (мнимые частоты) выявились во всех нагруженных системах, кроме идеальной монокристаллической решетки, при деформации  $\varepsilon$ , равной 1,5%, 0,4% и 0,1%. Эти системы неустойчивы, в них развивается ускоряющийся процесс перегруппировки атомов и релаксации напряжений.

В случае разупорядоченной (аморфной) структуры мнимые частоты, неустойчивость и ускоряющаяся перегруппировка выявлялись и при очень малых нагрузках, до  $\varepsilon = 0,01\%$ , даже при  $\varepsilon = 0$ .

Таким образом, можно не анализировать в модели весь процесс пластической деформации или ее основной части - релаксации напряжений; достаточно выяснить, что традиционная модель твёрдого тела, кристаллического или стеклообразного, неустойчива при действии напряжений, не выдерживает реальных нагрузок; в ней начинается ускоряющийся процесс перегруппировки атомов с релаксацией напряжений.

При исследовании спектра и его мягких мод в случае аморфной структуры всегда выявлялись отрицательные значения устойчивости  $\omega^2_{\min} < 0$  или мнимые частоты, даже при отсутствии внешней нагрузки или деформации. Неупорядоченная аморфная структура оказывается не метастабильной, как у реальных веществ, но “абсолютно неустойчивой”, нестабильной. Эта неупорядоченная структура самопроизвольно переходит в упорядоченную при  $T \approx 0$ , то есть с помощью релаксационной процедуры, без преодоления каких-либо энергетических барьеров, безактивационно. Эти результаты определяются в основном отталкиванием жёстких сердцевин частиц, отталкивательной ветвью потенциала и не изменяется качественно при варьировании потенциалов.

## 2.4. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ОБ ОТСУТСТВИИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ В ТРАДИЦИОННОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ

### 2.4.1. ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ

Распространено убеждение, что компьютерное моделирование в целом описывает затвердевание. Физические аргументы в пользу затвердевания в компьютерной модели обычно сводятся к следующему: 1. Диффузионное квадратичное смещение частиц нередко выходит на горизонталь, и, соответственно, диффузия за время эксперимента отсутствует; на этом участке можно получить формально нулевой коэффициент диффузии (иногда тем же способом можно получить даже отрицательный коэффициент  $D$ ).

2. Указывают, что при упорядочении (“кристаллизации”) коэффициент диффузии может уменьшиться на один или даже на два порядка величины (это связано также с тем, что кубические периодические условия несколько повышают стабильность кубической решетки; модель напоминает систему шариков, упакованных в кубическую коробку, затрудняющую их перегруппировки).

3. В других случаях высказываются предположения, что результаты моделирования ошибочны из-за тех или иных особенностей программ, включая их мелкие и мельчайшие детали; такая дискуссия может продолжаться сколь угодно долго.

4. Указывают, что плотнейшая шаровая упаковка в кристалле соответствует минимуму энергии, что доказывает ее устойчивость. Действительно, идеальная монокристаллическая решетка при  $T_0$  показывает в модели прочность порядка теоретической прочности твердых тел. Однако и эта система, устойчивая к механическим нагрузкам, оказывается весьма малоустойчивой к температурным воздействиям и выше  $T_{пл}/2$  расплывается при обычных нагрузках, которые неограниченно долго выдерживают реальные твердые тела. Хотя структура соответствует минимуму энергии, но этот минимум в традиционной модели оказывается весьма неглубоким, а энергия активации вязкого течения мала.

5. Возникающие неясности и противоречия традиционно объясняются возможным влиянием направленности или ковалентности связи, многочастичных взаимодействий и др. Оправдывается положение о том, что направленность служит своего рода “мусорным ящиком”; на нее списываются множество возникающих сложностей теории.

В целом распространено убеждение, что “кристаллы отлично моделируются” и что ситуация здесь значительно более благополучная, чем, например, в моделировании простой жидкости с ее сложной структурой, трудно поддающейся описанию.

Между тем отсутствие затвердевания в модели ясно видно и из литературных данных по моделированию затвердевания.

В настоящее время известно уже много определений кинетических коэффициентов в компьютерных моделях в интервале затвердевания и в области твёрдого состояния. В 70-е годы для выяснения кинетических свойств традиционной молекулярной модели потребовалось провести собственные компьютерные эксперименты; сейчас для этой цели достаточно выполнить соответствующий обзор литературы. Все известные нам определения дают “жидкостные” значения кинетических коэффициентов и в области твёрдого состояния, то есть подтверждают основной вывод, сделанный выше: в традиционной модели нет затвердевания. В то же время, естественно, по таким определениям не делается вывода об отсутствии затвердевания. Огромное расхождение результатов компьютерного эксперимента с действительностью часто остаётся незамеченным, хотя оно достигает, например, 10 порядков величины и более. В других случаях для этого расхождения подбираются те или иные “сглаживающие” противоречие объяснения. В дискуссиях авторы таких определений скорее предпочитали опровергать собственные данные, чем согласиться с отсутствием затвердевания в традиционной модели. Здесь мы встречаемся, очевидно, с одним из тех парадоксов, к которым приводит наша общая “упрямая и бескомпромиссная” мировоззренческая вера в традиционную модель, способная привести к “поразительной слепоте” ( глава 1 ).

В качестве примера рассмотрим определения коэффициентов диффузии и вязкости в ряде диссертационных работ [85-89] по компьютерному моделированию, защищённых в г. Свердловске после выхода монографии [7] в 1985 г, а также обобщающие работы [90, 91].

В обсуждаемых работах вычисляли равновесные значения коэффициентов вязкости и диффузии методами Кубо и Гельфанда; определяли  $\eta$  также методами неравновесной термодинамики, то есть прямым моделированием вязкого течения в компьютерной модели. Использовали потенциал Леннард-Джонса применительно к аргону, потенциал 1 - 10 для NaCl, различные осциллирующие потенциалы соответственно алюминию, железу, щелочным металлам и их амальгамам, сплавам и др. Результаты, полученные в работах [85-91], согласуются друг с другом и в совокупности позволяют проследить изменение кинетических коэффициентов до температур около  $(0,1 - 0,2)T_{пл}$  или до  $T = 0,2T_{ст}$ . В целом при охлаждении от состояния простой жидкости до температур около  $0,1 T_{пл}$  или  $0,2 T_{ст}$  выявляется уменьшение коэффициента диффузии и возрастание коэффициента вязкости примерно на 1 - 2 порядка, независимо от конкретных особенностей потенциала. В реальных системах коэффициент вязкости уже к точке стеклования возрастает на 15 порядков величины, а при дальнейшем охлаждении вскоре превышает  $10^{20}$  Пз и выходит

за пределы возможностей измерения. Коэффициент диффузии уменьшается примерно на 13 порядков величины, падает до  $10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с и также выходит за пределы возможностей измерения. Вещество приобретает свойства хрупкого твёрдого тела и разрушается без деформации. В модели оно и по результатам работ [85-91] сохраняет свойства жидкости, не даёт признаков активационных скачков при течении или признаков хрупкого разрушения.

“Жидкостными” получаются в [85-91] и значения температурных коэффициентов  $d\ln\eta/d\ln T$ ,  $d\ln D/d\ln T$  и, соответственно, кажущихся значений энергии активации. Так, в [87] энергия активации вязкости стеклообразного аргона получилась равной  $E/R = 12K$ , или  $E = 0,15RT_{пл}$ , то есть значительно меньше, чем аналогично вычисленные кажущиеся энергии активации вязкого течения и диффузии в разреженных газах, составляющие соответственно  $1/2RT$  и  $3/2 RT$ . Это свидетельствует о безактивационном характере течения и движения частиц в модели. В целом данные [85-91] (и другие литературные данные) дают качественно такую же картину изменения кинетических свойств в области затвердевания, как и результаты наших компьютерных экспериментов.

Полученные низкие значения вязкости в области стеклообразного состояния в некоторых работах объясняются сверхвысокой скоростью охлаждения в модели и соответственно неравновесной структурой полученного стекла; указывается на возможность “плавления”, вызванного сдвиговым воздействием ударного типа, на чувствительность вязкости к величине движущей силы и скорости деформации [87]. Такие возражения полностью снимаются тем, что такие же значения  $\eta$ ,  $D$  даёт и определение их равновесных величин по формулам Кубо; аналогичные свойства получаются у идеальных кристаллических решеток; деформацию или течение в модели можно вести при тех же нагрузках  $\tau$ , как и в процессах реальной деформации.

В ряде работ течение или пластичекая деформация моделируются с другими целями, но можно определить вязкость  $\eta = \tau/\epsilon$  по приведённым данным о величине напряжений  $\tau$ , возникающих в процессе течения, и о скорости сдвига  $\epsilon$ . Так, в работе [92] моделировали растяжение плоского монокристалла аргона, в частности, для наблюдения хрупкого разрушения, распространения хрупкой трещины. Признаки хрупкого разрушения не выявились, пластическое удлинение до разрушения получилось больше, чем у наиболее пластичных реальных материалов; расчёт вязкости  $\eta = \tau/\epsilon$  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<sup>-1</sup> и вязкости  $10^{-3}$  Па\*с; это практически совпадает с вязкостью воды. Результат мало изменялся при переходе от

температуры 90 К ( $T = 1,1 T_{пл}$ ) к 70, 55, 40, и 20 К. Последнее значение температуры соответствует 0,24 температуры плавления или области хрупкого состояния. В реальных системах течение при таких температурах практически невозможно, при нагружении наблюдается лишь хрупкое разрушение. В модели результат эксперимента качественно не изменяется, назначим ли мы температуру, соответствующую сильно перегретой жидкости или же температуру, отвечающую хрупкому твёрдому состоянию; затвердевания нет. Отметим также, что в подобных экспериментах движущая сила процесса такая же, как в реальных процессах заплывания микрополости; малую вязкость нельзя объяснить чрезмерной величиной движущей силы. В наших экспериментах по упорядочению с такой же скоростью образовывались полости.

В [94] получено уменьшение коэффициента самодиффузии алюминия в 4,5 раза при кристаллизации и ещё на 2 порядка величины при дальнейшем “охлаждении” модели до температуры  $T = 0,1 T_{пл}$ . По уравнениям, обобщающим экспериментальные данные, изменение коэффициента  $D$  получается около 80 порядков величины. Практически он выходит за пределы возможностей измерения задолго до температуры  $T = 0,1 T_{пл}$ .

В [95] коэффициент самодиффузии аргона изменялся в пределах одного порядка величины при охлаждении от температуры плавления до  $T = 0,2 T_{пл}$ , что соответствует закономерностям простой жидкости.

Для рубидия подобный результат получен в [96,97] при охлаждении от жидкого состояния вплоть до  $T = 0,01 T_{пл}$ . Коэффициент диффузии изменился в модели в 30 раз. При  $T = 5\text{К}$   $D = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Вязкость рубидия в модели соответствует простой жидкости: несколько ниже точки плавления  $\nu = 0,58 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , что меньше вязкости воды. При гелиевых температурах  $T = 5\text{К}$  вязкость составила  $14,6 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

Многие данные свидетельствуют также о том, что стеклообразное состояние в модели неустойчиво и способно к быстрой кристаллизации, например, за время  $t = 10^{-12} \text{ с}$ , в отличие от реальных стёкол, не кристаллизующихся 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 9000 и 10500 шагов счёта модель перешла скачком в достаточно упорядоченное состояние, идентифицированное авторами как ГЦК - решётка. Более глубокое упорядочение, по сравнению с другими авторами, достигнуто в этой работе, очевидно, именно за счёт двукратного зануления скоростей. Это вполне согласуется с тем фактом, что



при занулении после каждого шага упорядочение достигалось в наших экспериментах за несколько сотен шагов. Традиционная модель, в отличие от реальных веществ, наиболее быстро "кристаллизуется" именно при абсолютном нуле; этот факт остается еще неосознанным, как и другие несоответствия модели и действительности. Среднее смещение частиц за время упорядочения в [98] составило около 0,8 периода решётки.

Примерно такие же скачкообразные изменения свойств получены в [88] при выдержке модели переохлаждённого расплава, и констатирована "нестабильность низкотемпературных состояний"; в [87] 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 сотен шагов (см. выше). Часто пытаются моделировать кристаллизацию при температурах порядка  $0,8 T_{пл}$ , где максимальную скорость имеет реальная кристаллизация. В этом случае машинное время расходуется на обсчёт интенсивных тепловых колебаний и за  $10^4$  шагов обычно не удаётся получить явного упорядочения. При этой температуре для получения кристалла нужен более длительный счёт. Мешают кристаллизации также обычные граничные условия, не допускающие изменений объёма.

В работе [99] замечена очень высокая линейная скорость кристаллизации аргона в модели (80 м/с), безактивационный характер процесса, отсутствие энергетических барьеров  $E$  и сделан вывод о неустойчивости стеклообразного состояния.

Нетрудно сколь угодно увеличивать число примеров моделирования, в которых обнаруживается "жидкостное" поведение модели в области твёрдого состояния; выполнено множество таких работ и, насколько нам известно, ни в одном случае не достигнуто "затвердевание" хотя бы до консистенции глицерина ( $\eta 10^0$  Па\*с). Значительно труднее понять - почему отсутствие затвердевания в модели остается незамеченным?

#### 2.4.2. РАСХОЖДЕНИЕ ТРАДИЦИОННОЙ МОДЕЛИ С ДЕЙСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ПО ДАЛЬНЕМУ ПОРЯДКУ И РАЗМЫТОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Различие структуры в традиционной модели и реальных твёрдых телах не ограничивается их различной жёсткостью и тем, что реальные структуры стабильны к перегруппировкам атомов, а в модели аналогичные структуры практически нестабильны к ним,  $E = 0$ .

Характерно, что ячейки упорядоченной структуры появляются в

неупорядоченной поодиночке или небольшими группами; упорядочение или кристаллизация идёт в модели не как гетерогенный процесс, но как гомогенный. Между упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной, или аморфной фазами, практически нет поверхностного натяжения; нет и самой этой границы в виде ясно выраженной поверхности раздела фаз, подобной, например, поверхности жидкость-пар. Структура скорее напоминает раствор “кристаллических” ячеек и “аморфных” лишь с небольшими отклонениями такого "раствора" от идеальности и с почти случайным, равновероятным размещением ячеек двух видов. На плоскости кристаллические ячейки имеют вид почти правильных шестиугольников, аморфные ячейки обычно представляют собою семи- и пятиугольники. Соотношение тех и других ячеек в равновесии лишь плавно изменяется при нагреве, поэтому нет реальной скачкообразной кристаллизации или плавления, имеется лишь весьма размытый по температуре переход, интервал рамытия  $\Delta T$  которого широк, как у химической реакции, и охватывает температуры, например, от  $T_{пл}/2$  до  $2T_{пл}$ . Отметим, что если две фазы взаимно “растворимы”, то размытость перехода доказывается уже термодинамически.

Нет надежды получить в модели реальный переход доменами, квантами, эмбрионами, например по  $10^4$  частиц, получить реальный размер зародышей новой фазы, реальную вероятность их появления и др. По всем этим свойствам модель, соответствующая плотному газу, ведёт себя совсем не так, как реальные кристаллические или стеклообразные твердые вещества.

Структура в модели малоустойчива не только по отношению к таким перегруппировкам атомов, которые соответствуют элементарным актам процессов переноса; структура малоустойчива и к перегруппировкам, соответствующим местной аморфизации или местной "перекристаллизации".

“Кристаллический дальний порядок” в модели получается далеко не столь строгим и не столь дальним, как у реальных монокристаллов.

При обычных взаимодействиях дальний порядок появляется при охлаждении как следствие уточнения и развития ближнего порядка. Жидкость несколько выше точки плавления, как при потенциале жестких сфер, так и при других применяемых потенциалах, имеет первое координационное число  $Z$ , равное 8-10 вместо полных 12 в кристалле, причем  $Z$  сильно флюктуирует. При охлаждении и уплотнении структуры флюктуации уменьшаются,  $Z$  приближается к предельному значению 12; происходит упорядочение, которое можно провести “и с банками на полке”. Затем последовательно упорядочиваются вторая, третья сферы и т.д. Теоретически развитие этого процесса может привести на какой-то стадии к появлению макроскопического монокристалла, но практически даже при температуре  $T_{пл}/2$  еще заметны несовершенства даже в первой координатной сфере; размеры  $R_M$  относительно правильных областей, “микрористаллитов”, не превышают нескольких

атомарных оболочек, причем нет очевидного различия упорядоченных и неупорядоченных областей; о критериях их идентификации приходится договариваться [11].

Многочисленные дефекты и нарушения, “жидкостные” ячейки структуры концентрируются преимущественно на границах “микрористаллитов”; поэтому их размер  $R_M$  приблизительно обратно пропорционален  $C_{\text{ж}}$ , и обе эти величины медленно изменяются с температурой. Нет надежды получить в компьютерном эксперименте (и не только по кинетическим, но и по термодинамическим причинам) строгий дальний порядок, подобный порядку реальных монокристаллов.

Действительно, в реальных системах нередко образуются большие правильные монокристаллы с хорошей огранкой, размером, например, в несколько сантиметров, содержащие примерно  $10^8$  атомных плоскостей и  $10^{24}$  ячеек, причём все  $10^{24}$  ячеек получаются как бы правильной трансляцией исходной ячейки. Нет надежды получить столь правильные структуры в традиционной модели, при упорядочении силами одного лишь отталкивания жёстких сердцевин. В модели получается лишь “ближний кристаллический порядок”, который нарушается дефектами, теряется, например, на расстоянии 10-100 периодов решётки. Реальный очень правильный дальний порядок можно получить, если наложить на систему какое-то упорядочивающее поле, хотя бы небольшое по энергии; в этом случае дальний порядок обеспечивается качественно иными взаимодействиями (эффектами) по сравнению с ближним порядком; в отличие от традиционной модели, дальний порядок, обеспечиваемый полем, может существовать без строгого ближнего порядка, обусловленного отталкиванием жестких сердцевин атомов.

Выводы относительно дальнего порядка трудно проверить на обычной компьютерной модели, содержащей не более  $10^3$ - $10^4$  частиц. Около температуры плавления амплитуда атомарных колебаний составляет около  $0,2d$  ( $d$ -период решетки); обычные взаимодействия определяют межатомные расстояния со средней ошибкой около 20%. Была реализована программа, в которой к зародышу кристалла добавлялись частицы так, чтобы расстояния до ближайших соседей имели разброс 20%. Число частиц достигало 300000. Кристаллический порядок получался весьма несовершенным и терялся на расстоянии порядка 10 периодов решетки. Расстояния между частицами, превышающие  $25d$ , имели флуктуации, превышающие величину периода решетки, что соответствует практически полной потере порядка. Флуктуация суммы  $N$  величин пропорциональна  $N^{1/2}$ , поэтому и теоретическая флуктуация суммы 25 расстояний  $d$  составит величину  $d$ , если флуктуация каждого из слагаемых межплоскостных расстояний составляет в среднем  $0.2d$ .

Явно не удастся получить в традиционной модели реальный процесс пластической деформации, когда течение большого монокристалла

сосредотачивается в одной атомарной плоскости и идёт за счёт последовательного пробегания в этой плоскости большого числа краевых дислокаций. Подобные процессы можно, видимо, получить в модели, если "скрепить" структуру дальнедействующими эффектами, интенсивность которых будет велика в двух половинах монокристалла с правильной решёткой и понижена в переходной области между ними - в плоскости скольжения.

Сами дефекты решётки типа вакансий или дислокаций склонны расплываться в компьютерной традиционной модели, превращаться из исходного чёткого точечного или линейного дефекта в широкую область рыхлой неправильной структуры. Это видно не только на компьютерных, но и на пузырьковых моделях с дислокацией. Так, на модели, представленной в [88], дислокация сильно расплывается и становится почти незаметной, так что приходится указывать способ рассматривания фотографии, угол зрения и другие условия, при которой удастся её заметить. Явно не удастся организовать течение за счёт правильного последовательного пробегания столь расплывшихся дислокаций, превратившихся фактически в широкие области рыхлой неправильной структуры. Нужно сделать структуру в модели значительно более стабильной и устойчивой к искажениям, чтобы дислокация стала привычным правильным чётко локализованным объектом, пробегающим весь монокристалл.

Не удастся получить в модели хрупкое разрушение. Реальные вещества, особенно неметаллы, становятся хрупкими при пониженных температурах, а также при больших скоростях деформации - при ударных нагрузках со скоростью течения, например,  $10^3 \text{ с}^{-1}$ . При деформации в структуре накапливаются дефекты; разрушение решетки наступает, согласно [34], когда общая энергия дефектов достигнет величины, равной теплоте плавления. Но в модели структура быстро релаксирует за время нескольких периодов колебания, поэтому ее дефекты не накапливаются. Даже при температурах около абсолютного нуля и скорости деформации порядка  $10^{10} \text{ с}^{-1}$  "вещество" в модели растягивается, например, на сотни или тысячи процентов, практически как струя жидкости; реальные материалы хрупко разрушаются уже при растяжении на доли процента даже при менее "жестких" условиях - при меньших скоростях деформации и при сравнительно высоких температурах.

Таким образом, традиционная модель классических притягивающихся атомов-шариков имеет совсем другие свойства по сравнению с реальными твердыми телами и непростыми жидкостями. В частности, в этой модели невозможен реальный строгий дальний порядок и реальные почти точечные гетерогенные фазовые переходы; наблюдаются лишь ближний кристаллический порядок и очень размытые по температуре гомогенные превращения. Правда, различия по этим свойствам к настоящему времени не обсуждались столь подробно, и специально по ним не поставлено столь много компьютерных

экспериментов, как по отсутствию затвердевания; но в таких случаях и увеличение числа собранных фактов мало способствует ясности.

Другие качественные различия модели и действительности будут рассмотрены ниже. В целом, очевидно, лишь по историческим и мировоззренческим причинам мы верим в идентичность свойств систем, получающихся в компьютерной или в аналитической модели и в действительности. При непредвзятом рассмотрении быстро выясняется, что эта модель соответствует плотному газу, и ее свойства очень не похожи на свойства реальных твердых веществ. Вполне естественно, что понимание ряда конкретных вопросов на основе такой неадекватной идеологии сталкивается с трудностями или заходит в тупик. Но теперь, выполнив анализ причин таких деформаций теории, мы можем, очевидно, их устранить, и за счет этого получить более адекватное и естественное понимание; эти соображения были исходными при рассмотрении конкретных вопросов в последующих главах; их цель и состояла в том, чтобы устранить отмеченные деформации и искажения теории.

## 2.5. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ КАК ПЕРЕХОД В КВАНТОВУЮ ОБЛАСТЬ. ПОДБОР ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СТРУКТУРУ ЭФФЕКТОВ

### 2.5.1. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ПРИХОДИТСЯ НА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА ИЗ КЛАССИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ В КВАНТОВУЮ

Параметры интервала затвердевания дают чёткие корреляции с “мерой квантовости” вещества [7]. За “меру квантовости” естественно принять параметр  $h\nu/kT = \Theta_D/T$ , где  $\Theta_D$  - характеристическая температура Дебая; этот параметр выражает отношение энергии кванта  $h\nu$  колебательного движения атома к тепловой энергии  $kT$ . Точку  $h\nu/kT = 1$  нередко считают границей “преимущественно квантовой” ( $h\nu/kT > 1$ ) и “преимущественно классической” областей. В этой точке энтропия составляет, по теории Дебая, примерно  $4R$ , теплоёмкость уже заметно понижена (примерно на 5%) по сравнению с классическим значением  $3R$  вследствие квантового “вымораживания” части степеней свободы. У большинства веществ температура плавления или стеклования располагается около точки  $h\nu/kT = 1$ . Параметр  $h\nu/kT$  большинства атомарных веществ при температуре стеклования лежит в пределах 0,2-2, а в точке плавления имеет величину в интервале 0,1 - 1.

Лишь у нескольких тяжёлых металлов величина  $h\nu/kT$  при  $T = T_{пл}$  оказывается немного меньше 0,1. Максимальные значения  $h\nu/kT_{пл}$  наблюдаются у самых лёгких и легкоплавких веществ; у гелия при небольших давлениях  $h\nu/kT_{пл} \approx 10$  [8], у неона - около 3. У аргона с атомным весом 40 этот параметр составляет 1,1.

У молекулярных веществ “мера квантовости” по разным степеням свободы движения атомов неодинакова; по общей энтропии или теплоёмкости можно определить некоторую среднюю “меру квантовости”. В целом затвердевание совпадает с областью перехода из классической области в квантовую, несколько уклоняясь в сторону более высоких температур у тяжелых элементов и в сторону более низких температур - у легких. Температуры плавления-кристаллизации и температуры стеклования многих органических и других низкотемпературных жидкостей приходятся на ту область, где при охлаждении происходит уже интенсивное квантовое понижение теплоемкости от классического значения  $3R$  вследствие “вымораживания” возрастающей доли степеней свободы. Так, теплоёмкость льда при  $0^\circ\text{C}$  составляет лишь около половины классической величины  $3R$  на грамм-атом, что соответствует среднему значению  $h\nu/kT \approx 4$ . Максимумы теплоемкости, соответствующие стеклованию, часто накладываются на графиках опытных данных на область квантового понижения теплоемкости.

Распространено мнение, что в точке плавления атомарная система кристалла является чисто классической, и что эта точка ( $T_{пл}$ ) лежит глубоко в классической области. Рассматривая значения параметра  $h\nu/kT_{пл}$ ,  $h\nu/kT_{ст}$ , теплоёмкости и энтропии на грамм-атом у различных веществ в точке плавления или стеклования, нетрудно убедиться, что приведенное мнение несправедливо. Представление о том, что плавление или стеклование приходится на классическую область, можно отчасти аргументировать лишь в том случае, если рассматривать лишь тяжелые элементы, а легкие элементы и их соединения, молекулярные жидкости, гелий, неон, аргон и др. не принимать во внимание, считая их “ненормальными”, “нетипичными”, “непоказательными” веществами, а также рассматривать лишь плавление-кристаллизацию, но не стеклование и др. Видимо, здесь мы встречаем ещё один пример искаженного восприятия данных под влиянием господствующей идеологии, интуитивного “подбора” данных под “основной догмат веры” - под классическую традиционную модель затвердевания.

Эти и другие факты, свидетельствующие о тесной связи затвердевания с нарастанием квантовых эффектов, позволили предположить, что появление и рост при охлаждении энергетических барьеров, препятствующих перегруппировкам частиц, обусловлен квантовыми эффектами. При низких температурах модель имеет кинетические свойства простой жидкости,  $E=0$ , если движение частиц классическое; лишь в результате наложения квантово-механических ограничений и запретов перегруппировки затрудняются, появляются барьеры  $E$  и модель приобретает свойства твёрдого тела. Стабильность, жёсткость структуры твёрдого тела, его прочность обусловлены квантовыми эффектами. Чтобы получить в компьютерном эксперименте кинетические свойства твёрдого тела, нужно разработать квантовую молекулярную динамику атомарных систем. Эта задача сложна, причем решать ее должны, вероятно, не физикохимики, а “профессионалы” квантовой теории. Особенно сложна теория в переходной области, где  $h\nu/kT \sim 1$  и на которую приходится затвердевание; в обозримом будущем эта задача вряд ли получит достаточно строгое решение. Необходимо искать приближённые решения и обходные пути.

Можно предположить, что важная роль в затруднении перегруппировок атомов принадлежит появлению “вымороженных” степеней свободы, или осцилляторов (атомов), оказавшихся на нулевом уровне, где  $\varepsilon = nh\nu = 0$ , так как  $n=0$ . Чтобы выполнить перегруппировку атомов, нужно, очевидно, возбудить эти вымороженные степени свободы, перевести перегруппировываемые атомы с нулевого на 1-й или более высокие энергетические уровни. Энергия возбуждения  $N$  степеней свободы и составит энергию активации данной перегруппировки. Так как параметр  $h\nu/kT$  в точке плавления лежит в пределах

0,1 - 10, то доля “вымороженных” степеней свободы составит при  $T = T_{пл}$  примерно 10% у тяжёлых веществ с малой “степенью квантовости” и до 90% у лёгких элементов с наиболее сильным вырождением.

В одном из компьютерных экспериментов для грубого учёта квантовых ограничений было запрещено движение атомов по определённой доле  $\alpha$  (30%) степеней свободы, выбираемых по закону случая. В результате такого запрета структура стала более стабильной, чем у реального твёрдого тела, а энергия активации  $E_D$  выше реальной.

В другом варианте по вымороженным степеням свободы начало движения разрешалось лишь в том случае, когда давление соседних перемещающихся атомов достигало такой величины, что могло сообщить энергию  $\varepsilon = h\nu$ . Получилось разумное значение энергии активации  $E$  диффузионного скачка из узла в вакансию ( $E = 10RT_{пл}$ ).

Энергия активации оказывалась тем больше, чем выше квантовый параметр  $h\nu/kT$  (то есть чем меньше энтропия  $S$ ) и чем выше плотность упаковки, или энтропия взаимодействия  $S_{вз}$ . В более плотной упаковке “прыгающий” атом расталкивает большее число соседей и возбуждает большее число  $N$  вымороженных степеней свободы, что увеличивает энергию активации  $E = N h\nu$ . Это согласуется с опытными данными: действительно, при большей “степени квантовости”  $h\nu/kT$  затвердевание наступает при более высокой приведённой температуре  $T/U_{вз}$ ; точки плавления различных веществ в координатах  $S_{вз} - S$  дают корреляцию

$$S_{вз} = 0,2 * S + \text{const} \quad [7].$$

## 2.5.2. ПОДОБИЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И ПЕРЕХОДА К СВЕРХТЕКУЧЕСТИ

Особое состояние достигается в модели в условиях, соответствующих левому концу рассмотренной корреляции  $S_{вз} = 0,2 * S + \text{const}$ , то есть при минимальных значениях  $S_{вз}$  и  $S$ , где почти 100 %-ное вымораживание степеней свободы сочетается с весьма низкой плотностью упаковки, большим значением свободной координаты  $q_c = q * \exp(-S_{вз}/R)$ , с большими “зазорами” между атомами. Особенность этого состояния состоит в том, что два образца такого вещества или два слоя одного образца могут скользить один по другому так, что атомы перемещаются, практически “не задевая” друг друга, и могут перемещаться за счёт туннельного эффекта. Импульсы воздействий или “толчки” от проходящих атомов недостаточны для того, чтобы вызвать в модели возбуждения с энергией  $\varepsilon = h\nu$ , и “размораживания” степеней свободы. В модели получается перемещение одного слоя вещества по другому без



сопротивления, что напоминает сверхтекучесть квантовой жидкости.

Имеется, очевидно, определённая аналогия между затвердеванием и переходом в состояние сверхтекучей жидкости. Разница состоит в том, что в твёрдом состоянии, при плотной упаковке, движение одного слоя по другому приводит к сильным “толчкам”, которые в модели возбуждают атомы, размораживают их степени свободы; в состоянии сверхтекучести, при рыхлой упаковке, такие толчки недостаточны для возбуждения.

Ряд доводов в пользу того, что затвердевание подобно переходу в состояние сверхтекучести, даёт также диаграмма состояния гелия (рис. 2.17).

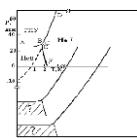


Рис. 2.17. Диаграмма состояния гелия [13] и предполагаемый вид диаграмм других веществ в области отрицательных давлений. Штриховкой отмечены предполагаемые состояния сверхтекучести

Если давление несколько выше 25 атм., то жидкий HeI кристаллизуется около 1,8 К; если давление ниже 25 атм, то при этой же температуре (1,8 К) он переходит в сверхтекучий HeII. Термодинамически эти два состояния очень близки, поэтому линия ABCD, описывающая равновесие сверхтекучего HeII и кристаллической ГПУ-фазы, на участке АВ является практически горизонтальной с точностью до нескольких тысячных атмосферы. Это означает, что энтропии и энтальпии кристаллического и сверхтекучего состояний практически одинаковы. Производная  $dp/dT$ , равная  $\Delta S/\Delta V$  или  $\Delta H/T \cdot \Delta V$  (а, значит, и  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ), при этом переходе примерно в  $10^4$  раз меньше, чем при кристаллизации обычной жидкости или при её переходе в сверхтекучее состояние. Энтропия кристаллического и сверхтекучего состояния почти равны и обе близки к нулю, а степень вымораживания степеней свободы - к 100 %. Энергии двух состояний отличаются на  $P \cdot \Delta V$ , или примерно на 5 дж/моль ( $0.3RT_{пл}$ ), причем энергия взаимодействия в сверхтекучем состоянии больше, чем в кристаллическом.

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 HeI плотность увеличивается, а при переходе в сверхтекучее состояние HeII - уменьшается, поэтому  $dp/dT < 0$ . В результате усиления квантовых эффектов жидкий гелий приобретает, в итоге перехода HeI-HeII, более рыхлую, “ажурную” структуру (как вода при кристаллизации).

Ещё одна общая особенность кристаллизации гелия и его перехода в сверхтекучее состояние состоит в том, что в результате обоих превращений резко, например, на 4-5 порядков величины, возрастает теплопроводность. В “нормальном” гелии HeI теплопроводность по величине и механизму соответствует обычной передаче тепла в плотном газе. Структура квантовой жидкости HeII, “скреплённая” квантовыми эффектами, ведет себя 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 HeII тепло может переноситься фононами, у которых длина свободного пробега может достигать размера сосуда или капилляра, содержащего HeII. Поэтому коэффициент теплопроводности  $\lambda$  в HeII проявляет те же особенности, как и коэффициенты теплопроводности кристаллов: он зависит от размера образца; его температурная зависимость выражается кривой с максимумом; он намного, например, на 4-5 порядков величины превышает значения  $\lambda$  простых жидкостей [13]. В сверхтекучем HeII, как и в кристаллическом гелии, реализуется даже распространение температурных волн со скоростями порядка скорости звука, например, порядка 100 м/с (“второй звук”).

Таким образом, диаграмма состояния и свойства гелия, как и приведённая компьютерная модель, дают дополнительные аргументы в пользу представления о том, что переход в сверхтекучее состояние и затвердевание подобны. Как твёрдое, так и сверхтекучее состояние отличаются от обычной жидкости “своего рода жёсткостью по отношению к движению” [12], когда все частицы системы движутся одинаково, как одно целое, “скреплённые” квантовыми запретами. Требуется возбуждение  $\varepsilon = hN\nu$  или размораживание  $N$  степеней свободы, чтобы одна из частиц вышла из такого ансамбля.

Для возбуждения “вымороженной” степени свободы и перехода с нулевого на 1-й энергетический уровень колебательного движения требуется, в соответствии с соотношением неопределённостей  $\Delta E \cdot \Delta t = h$ ,

время порядка  $10^{-13}$  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: “отдача”, которую получает ядро атома при испускании  $\gamma$ -кванта, или импульс, который получает ядро, поглощающее квант, воспринимаются всей решёткой монокристалла в целом. Поэтому интенсивность поглощения одним кристаллом квантов, испущенных другим кристаллом, чувствительна к относительному перемещению кристаллов даже со 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. Время  $\Delta t$  испускания кванта с энергией  $E$  определяется соотношением неопределённостей  $\Delta t \cdot \Delta E \sim h$  и составляет, например, всего лишь  $10^{-18}$  с. В традиционной модели такой кратковременный импульс воспринял бы сначала один атом (одно испускающее 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 чего требуется сравнительно большое время  $10^{-13}$  с; поэтому отдачу воспринимает вся решётка в целом, которая реагирует на кратковременный точечный импульс не как система 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  $\alpha$  “вымороженных” степеней свободы; очевидно, этот эффект невозможен в простой жидкости, где  $\alpha \approx 0$  и квантовые эффекты несущественны \*).

---

\*) Возникает интересный вопрос: если для эффекта Мессбауэра требуется лишь достаточная “степень квантовости”, то он возможен и в квантовой жидкости?

### 2.5.3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ В ОБЛАСТИ ОКОЛО АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

У каждого вещества обычно хорошо известна температура плавления при “нормальном” давлении 1 атм, а также производная  $dp/dT$ , которая на “нормальных” участках имеет обычно величину порядка  $10^{+2}$  атм/К и положительный знак. Вид кривых плавления  $P_{пл} = f(T_{пл})$  к настоящему времени достаточно хорошо изучен; выполняется их достаточно точная аппроксимация, в частности, с помощью формулы Симона, и уверенная экстраполяция. Так, кривая плавления гелия CD с высокой точностью описывается уравнением [13]  $p+17,80 = 17,311457 * T^{1,5}$ . При охлаждении кривая плавления DC “направляется” в точку  $P = -17,80$  атм при  $T = 0$  (штриховая кривая, рис. 2.17). Такую полную кривую мы получили бы, видимо, если бы удалось как-то избежать превращения обычного HeI в HeII. Но в результате перехода жидкого гелия в состояние сверхтекучести кривая плавления резко изменяется, выходит на горизонталь АВ и приходит не в точку  $P = -17,80$  атм., но в точку  $P=25$  атм, на 42.8 атм. выше.

Кривые плавления других веществ на “нормальном” участке CD имеют такой же вид; их низкотемпературные ветви строятся экстраполяцией [101] они схематически представлены на рис. 2.17. 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. Подобные давления при определённых предосторожностях создаются в жидкостях [102] и сравнительно легко достигаются при напряжённых состояниях кристаллического вещества. В частности, чтобы получить при абсолютном нуле жидкий водород ( $T_{пл} 14$  К), равновесный с кристаллическим, требуется не столь большое отрицательное давление порядка 1 Кбар. Трудности выхода в область около абсолютного нуля по кривой плавления не представляются непреодолимыми.

Возникает интересный вопрос: если по кривой плавления продвинуться до температур около абсолютного нуля за счет отрицательных давлений, то приобретут ли другие жидкости при  $T_0$  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  $T = 0$  в жидком состоянии уже при положительном давлении  $P= 25$  атм.

По сравнению с гелием  $\text{He}_4^2$  водород  $\text{H}_2$  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. 2.17).

#### 2.5.4. ПОДБОР ПОПРАВКИ К ПОТЕНЦИАЛУ ДЛЯ ВЫРАЖЕНИЯ ЭФФЕКТОВ, СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СТРУКТУРУ

Разработка квантовой молекулярной (атомарной) динамики и квантовой теории затвердевания или стабилизации атомарных структур имела бы, конечно, принципиальное значение. Недостаточная проработка этого вопроса является в дискуссиях одним из главных аргументов против предлагаемой модели. Но при всей важности этой проблемы для анализа конкретных физико-химических вопросов часто важнее представить общий характер стабилизирующих эффектов, то есть подобрать для них потенциал. Практически важно, например, выяснить их дальное действие; показать, что они коррелируют не только с приведённой энергией взаимодействия  $U_{\text{вз}}/RT$ , но и с квантовым параметром  $h\nu/kT$ , то есть с энтропией  $S$ . Это позволяет далее обосновать эффекты дальнего действия поверхностей, “квазикристаллические” свойства жидкости и др.

Известны программы моделирования, корректирующие по ходу счёта парный потенциал таким образом, чтобы получить в итоге лучшее совпадение с опытными данными. Можно этим же способом в интервале затвердевания подбирать и корректировать и потенциал для тех стабилизирующих структуру эффектов, которые обеспечивают реальное затвердевание, отсутствующее в традиционной модели. Так как эти эффекты предотвращают или затрудняют перегруппировки атомов, то их можно заменить, в первом приближении, некоторым притяжением частиц к узлам решётки кристалла или сетки стекла. В случае жидкости назначали в ряде компьютерных экспериментов такое притяжение к узлам “V-структуры”, [11] то есть к средним положениям частиц за небольшое время усреднения. В более сложных случаях возникают вопросы: как изменяется сетка центров притяжения  $F_{\text{СТ}}$ -сил при деформации решётки или при фазовом переходе? В настоящее время, при разработке самых первых приближений, можно принять, что стабилизирующие эффекты  $F_{\text{СТ}}$  одинаково придают устойчивость любой структуре, возникающей под действием обычных связей, в том числе различным решёткам, правильным и деформированным, упорядоченным и разупорядоченным структурам. В ряде случаев оказался приемлемым следующий потенциал для сил  $F_{\text{СТ}}$ :

$$F_{\text{ст}} = \kappa \cdot \sin(2\pi \cdot \delta / d) / \delta_{\text{ср}}^{-3} \cdot (0.2d - \delta_{\text{ср}}), \quad (2.1)$$

$$\text{причём } \delta_{\text{ср}} = (\sum_i \delta_i r_i^{-3} / \sum_i r_i^{-3}) \quad (\text{суммирование в области } r_i < R)$$

Здесь  $F_{\text{ст}}$  - величина силы притяжения рассматриваемого атома к “своему” узлу решётки, который считается началом координат. При росте отклонения  $\delta$  от узла сила  $F_{\text{ст}}$  притяжения атома к узлу сначала нарастает, потом убывает как  $\sin(2\pi\delta/d)$  и затем, при  $\delta > d/2$ , считается нулевой;  $d$  - период решётки.

Величина  $\delta_{\text{ср}}$  - среднее отклонение частиц в окружающей решетке или сетке от “своих” узлов, складывается из индивидуальных отклонений  $\delta_i$ , причем суммирование ведется до расстояний  $r_i$ , не превышающих радиуса дальнего действия  $R$  стабилизирующих структурных взаимодействий  $F_{\text{ст}}$ ; многочисленные опытные данные и некоторые квантово-механические доводы свидетельствуют о том, что радиус дальнего действия  $R$  стабилизирующих структуру эффектов очень велик и имеет величину порядка коллоидного параметра  $L$ ,  $R \sim L \sim 1$  мкм.

Опытные данные показывают, что затвердевший и упорядоченный участок структуры способствует затвердеванию других соседних участков на весьма больших расстояниях  $r > R$ , причём это влияние слабо убывает с расстоянием  $r$ . Занимая определённый энергетический уровень, данная частица (фермион) “запрещает”, в соответствии с принципом Паули, переход в данное энергетическое состояние для всех других частиц системы; в этом смысле радиус дальнего действия квантовых запретов не ограничен, и это может быть физической причиной того дальнего действия стабилизирующих структуру эффектов, которое проявляется в действительности.

Величина  $\delta_{\text{ср}}$  в (2.1) даёт значение среднего отклонения окружающих атомов от узлов решётки; эта величина характеризует также степень размытия структуры в монокристаллической системе, то есть при отсутствии зёрен другой ориентации, местных разупорядочений и других подобных несовершенств окружающей структуры.

Потенциал подобран так, что участки окружающей структуры, в которых среднее отклонение  $\delta > 0,2d$ , вносят отрицательный вклад в величину  $F_{\text{ст}}$ . Поэтому два монокристаллика, структуры которых не согласованы, будут согласно (2.1) отталкиваться, так как они взаимно уменьшают величину  $F_{\text{ст}}$  друг друга и величину энергии

стабилизирующих структуру взаимодействий  $U_{ст}$ ; между ними возникнут также дальнодействующие ориентирующие взаимодействия, приводящие их к наивыгоднейшей ориентации.

Компьютерным экспериментом можно определить величину таких стабилизирующих структуру сил  $F_{ст}$  с потенциалом (2.1), которая обеспечит реальную стабильность решётки (сетки), например реальную механическую прочность твёрдого тела ( $\sigma$  ( $10^2 - 10^4$ ) кГ/см<sup>2</sup>) или разумные значения энергий активации  $E_V, E_D, E_R$ .

Интенсивность стабилизирующих сил  $F_{ст}$  приближённо оценили по величине энергии активации диффузионного скачка. В основной ячейке убрали один атом и образовали в решётке ГЦК вакансию. Соседнему атому задавали медленное равномерное перемещение в вакансию. Зависимость его энергии взаимодействия от пути по координате перескока выразилась кривой с максимумом (рис. 2.18), выражающей преодоление в ходе скачка энергетического барьера высотой  $E$ , равной энергии активации скачка.

В другом варианте эксперимента перепрыгивающий в вакансию атом совершал свой скачок за счёт энергии исходного импульса. При варьировании интенсивности стабилизирующих структуру сил  $F_{ст}$  энергия активации скачка  $E_{ск}/U_{реш}$  изменялась следующим образом:

$$F_{ст}/f_{ПАРН} \quad 0,10 \quad 0,20 \quad 0,40 \quad 0,60 ;$$

$$E_{ск}/U_{РЕШ} \quad 0,15 \quad 0,27 \quad 0,51 \quad 0,75 .$$

Из этих данных видно, что реальная величина энергии активации скачка в модели  $E_{ск} \approx U_{РЕШ}/4$  получается при величине стабилизирующих сил  $F_{ст} \approx 0,18 * f_{ПАРН}$ , где  $f_{ПАРН}$  - величина обычных парных сил притяжения или отталкивания, действующих на атом от всех соседей при равновесии решётки. Для аргона  $f_{ПАРН} \approx 12 * d\phi/dr \approx 6 * 10^{-4}$  дин при  $r=r_0$ . Следовательно, для создания реальной жёсткости и стабильности решётки в модели требуются стабилизирующие силы, приблизительно на порядок величины меньшие по сравнению с обычными силами связи  $f_{ПАРН}$ .

Это согласуется с тем фактом, что теплота затвердевания и теплота плавления составляет обычно около 1/10 энергии решётки.

Стабилизирующая поправочная добавка  $F_{ст}$  величиной около 1/10 энергии

решётки приводит также к разумным значениям предела прочности твёрдого тела [7]. Можно надеяться, что с помощью подобного потенциала удастся описать и ряд других свойств твёрдых тел \*).

\*) Была сделана также попытка получить подобные (2.1) стабилизирующие взаимодействия как компоненту при квантовом расчете энергии связи, то есть не из атомарных, а из электронных квантовых эффектов [22].

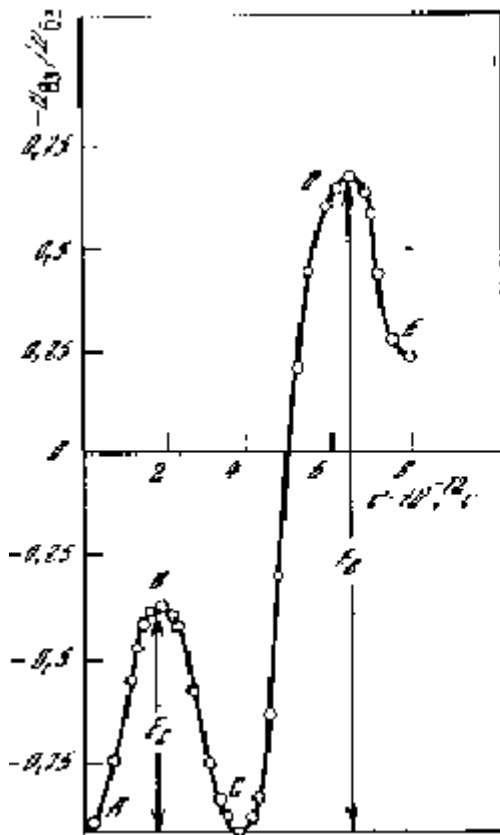


Рис. 2.18. Определение энергии активации диффузионного скачка в компьютерном эксперименте. На интервале АВС атом совершает скачок в вакансию, а на следующем интервале СДЕ - в занятый узел, выталкивая атом, находившийся там ранее. Еа - энергия активации скачка в вакансию, Еб - в занятый узел

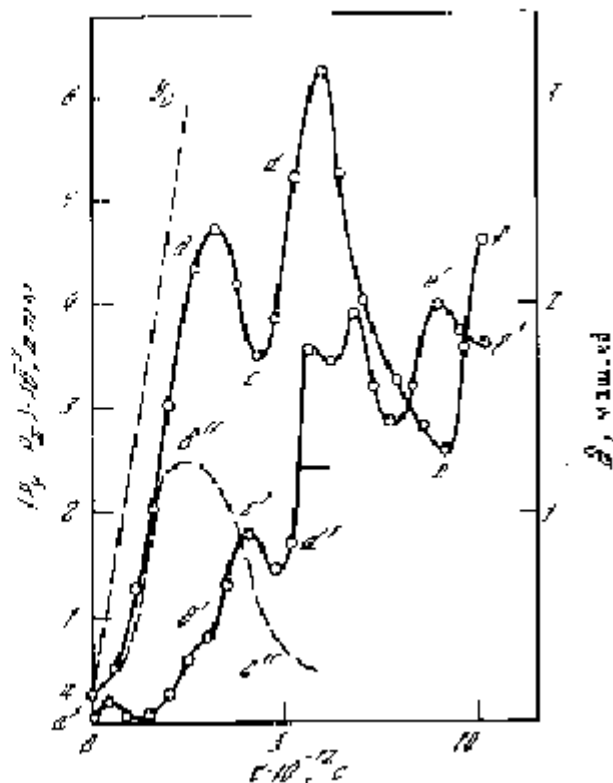


Рис. 2.19. Определение предела прочности в машинном эксперименте. Моделируется сдвиговая деформация с постоянной скоростью  $v=2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ; на участке аб напряжения ( $P_y - P_x$ ) нарастают приблизительно в соответствии с законом Гука (прямая аб), затем наступает релаксация, сопровождаемая ростом диффузионного смещения  $\delta$  атомов (участок вс); кривая авс получена при учёте



### 2.5.5. ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ И КОВАЛЕНТНОСТИ СВЯЗИ

Направленность у нас - как мусорный ящик.  
На неё списывают все наши сложности...

Из дискуссий.

Когда реальная жидкость проявляет отклонения от модели простой жидкости, то часто ссылаются на влияние направленности и ковалентности связи. Так, координационное число жидкого железа, выявляемое рентгенографически, около температуры плавления оказывается заниженным, а вязкость и её температурный коэффициент - завышенными по сравнению с соответствующими величинами модели жёстких сфер. Подобные отклонения обычно связывают с тем, что железо - переходный металл, и на его структуру и свойства влияет взаимодействие шести направленных электронных d-облаков внутренней (третьей) не валентной электронной оболочки атомов железа.

Однако малые отклонения вязкости железа от модели жёстких сфер или от других формул простой жидкости, начинающиеся около  $1640^{\circ}\text{C}$ , соответствуют росту энергии активации при охлаждении пропорционально  $E \sim T^{-n}$ , и экстраполяция этой зависимости приводит в точку стеклования, где вязкость составляет примерно  $10^{12}$  Па\*с при  $600^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, обсуждаемые малые отклонения есть начало затвердевания, которое идёт с той же закономерностью  $E \sim T^{-n}$ , вплоть до состояния аморфного твёрдого тела. Аналогичные закономерности выявляются практически у всех жидкостей [7]. А общую картину затвердевания всех веществ явно не удастся объяснить направленностью и ковалентностью связи.

Действительно, интенсивное нарастание вязкости при охлаждении и затвердевание - это универсальное явление, присущее всем веществам. Все жидкости начинают увеличивать вязкость соответственно формулам  $E \sim T^{-n}$ ,

когда их квантовый параметр  $h\nu/kT$  достигнет величины порядка 0,1, при  $S_{\text{вз}} \sim 3,5R$ ,  $q_c/q \sim 0,3$ . Твёрдое состояние достигается, когда  $h\nu/kT$  возрастёт приблизительно до (0,3 - 1),  $S$  до  $2R$ ,  $S_{\text{вз}}$  до  $4,5R$ , доля свободной координаты или амплитуды колебаний  $q_c/q$  составит 0,2; последняя величина отвечает правилу Линдемана, согласно которому кристаллы плавятся при  $q_c/q \sim 0,2$ , независимо от того, является ли взаимодействие атомов сферически-симметричным или же направленным. Если бы затвердевание определялось направленностью связи, то вообще не затвердевали бы элементы 1-й и 2-й групп, в которых связь осуществляется сферически симметричными s-облаками, а также вещества с чисто металлической и с практически чисто ионной связью; вещества с явно выраженной направленностью связи (p- и d-элементы и др.) затвердевали бы при охлаждении значительно раньше, при меньших значениях  $S_{\text{вз}}$  и  $U_{\text{вз}}/RT$ .

Далее, заранее очевидно, что с помощью направленных взаимодействий не удастся получить реальное соотношение кинетических коэффициентов реальной затвердевающей жидкости или твёрдого тела. В компьютерных экспериментах направленные связи - это потенциалы с энергией взаимодействия, зависящей от угловых координат. Ясно, что если усиливать направленность связи, то мы прежде всего затормозим вращение соответствующих молекул, комплексов, атомных групп и лишь в меньшей степени увеличим вязкость. Между тем при охлаждении или кристаллизации реальных веществ интенсивно нарастает вязкость, но сравнительно мало затрудняется вращение комплексов или молекул. Так, молекулы льда легко вращаются под действием переменного внешнего электрического поля с частотой до  $(10^4 - 10^5) \text{ с}^{-1}$  (см., например, [10, 103]); время ориентационной релаксации льда имеет величину порядка  $10^{-4} \text{ с}$ . В простой жидкости скорость свободного вращения молекул составляет примерно  $10^{11} \text{ с}^{-1}$ . По сравнению с состоянием простой жидкости вращение молекул льда медленнее примерно на 6 порядков величины, тогда как вязкость льда ( $10^{10} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , [9]) повышена по сравнению с простой жидкостью примерно на 14 порядков величины. При нагревании кристаллов “ориентационное плавление”, то есть переход к почти свободному вращению комплексов, наступает значительно раньше обычного кинетического и структурного плавления [10,103]. В таких кристаллах, как  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , как анионный, так и катионный комплексы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  почти свободно вращаются. Реальные эффекты, стабилизирующие структуру кристаллов, таковы, что обеспечивают высокую жёсткость решётки, стабильность её к сдвигу, тогда как вращение комплексов в узлах этой решётки мало затрудняется, остаётся почти свободным.

В модели с направленными связями, наоборот, сильно затрудняется

вращение, но сравнительно мало увеличивается вязкость по сравнению со свободным движением в состоянии простой жидкости.

Молекулярная модель с направленными связями ( а также и со сферически-симметричными связями) не передаёт также реального соотношения между коэффициентами вязкости и самодиффузии. В моделях коэффициенты вязкости  $\eta$  и диффузии  $D$ , электропроводности  $\chi$ , а также время ориентационной релаксации  $t_{op}$  связаны соотношениями типа формул Стокса-Эйнштейна, Дебая, Нернста [103]:

$$D = kT/6\pi r\eta; \quad t_{op} = 4\pi r^3\eta/kT; \quad \eta\chi = const .$$

В моделях скорости вязкого течения, диффузии, ионной электропроводности, а также скорость вращения и др. изменяются примерно пропорционально друг другу. При реальном затвердевании коэффициенты  $D$ ,  $\chi$ ,  $t_{op}$ , характеризующие индивидуальную подвижность частиц, изменяются примерно на 3 - 5 порядков величины, тогда как коэффициент вязкости, характеризующий подвижность частиц в их коллективном движении при деформации, изменяется примерно на 15 порядков. В реальных твёрдых телах высокая стабильность структуры к сдвигу сочетается со сравнительно лёгкими скачками атомов с одного узла решётки в другой при диффузии или ионном электропереносе и с лёгким вращением атомных групп, молекул или комплексов. Такое соотношение кинетических коэффициентов можно получить в модели, если ввести весьма дальнедействующие стабилизирующие структуру эффекты [7].

Необычное соотношение кинетических свойств твёрдого тела, как правило, остаётся незамеченным. Обычно строится теория какого-либо одного кинетического процесса, например, самодиффузии, и остаётся неосознанным тот факт, что если мы достигнем согласия с действительностью по коэффициенту самодиффузии соответствующим подбором параметров, то получим резкое расхождение с действительностью по вязкости, например, на 10 порядков величины. Подобных ошибок не избежал даже сам Я.И.Френкель [105].

Ковалентные связи характеризуются не только направленностью, но и насыщенностью; каждый данный атом может образовать наиболее прочную связь с одним соседом, а взаимодействия со вторым, третьим соседним атомом оказываются уже менее интенсивными. Когда число соседей превысит валентность, то новые связи образуются обычно лишь слабыми дисперсионными эффектами. Подобные условия можно ввести в программу компьютерного моделирования, но достаточно очевидно, что за счёт таких условий невозможно получить затвердевание. Они скорее приводят к

образованию молекул, или комплексов в жидкости, слабо взаимодействующих с окружением, а это ведёт к уменьшению вязкости.

Участники дискуссий иногда соглашались с отсутствием затвердевания при сферически-симметричных взаимодействиях, но переходят к мнению, что затвердевание обусловлено ковалентными направленными связями. Такое изменение подхода представляется им приемлемым, так как не требует “слишком далеко идущих выводов”.

Компьютерных экспериментов с направленными связями выполнено значительно меньше, чем со сферически-симметричными взаимодействиями. Их результаты не подкрепляют мнение о том, что затвердевание обусловлено направленностью связи [106].

Модели со сферически-симметричными межатомными взаимодействиями, подобными гравитационным и кулоновским, разрабатывались в основном в физике, тогда как представление о ковалентных направленных связях сформировалось в химии, в старой химической теории валентных связей. Поэтому направленные взаимодействия с определенными затруднениями и с задержками по времени проникают в компьютерные модели физического моделирования.

С предлагаемой точки зрения большая часть тех явлений в жидкости типа жидкого железа, для объяснения которых ссылаются на направленность связи, в действительности представляет собою первые, ещё малозаметные проявления затвердевания, роста стабильности структуры при вступлении жидкости в интервал затвердевания, первые проявления непростой жидкости. В этом смысле “направленность” - первые проявления стабилизирующих структуру эффектов  $F_{ст}$ , которые в принципе можно наблюдать у всех жидкостей при любом типе связи и которые обычно можно описать стабилизирующими структуру поправками типа (2.1).

#### 2.5.6. ДРУГИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ, НЕ ОБЪЯСНЯЮЩИЕСЯ В РАМКАХ ТРАДИЦИОННОЙ МОДЕЛИ

Из обычных парных потенциалов можно определить, как известно, многие свойства твёрдого тела, в частности, модули упругости и сжимаемость [107], теоретическую прочность твёрдого тела, энергию ионной решётки, а в ряде случаев и энергию решётки металла; часто можно определить тип ионной решётки по правилу радиусов и с определённой точностью рассчитать спектр колебаний решётки [108]. Однако в таких расчётах обычно постулируется пребывание атомов в узлах кристаллической решётки или колебания их около узлов, то есть практически постулируется существование жёсткой кристаллической решётки. Не затрагивается основной для нас вопрос: смогут

ли парные взаимодействия создать жёсткую решётку, стабильную к перегруппировкам частиц? Могут ли они предотвращать перегруппировки?

В то же время имеется ряд фактов, которые практически невозможно истолковать в рамках традиционной молекулярной модели вещества, однако они не сводятся к стабильности структуры, и их нельзя объяснить за счёт стабилизирующей структуру поправки типа (2.1); они свидетельствуют, очевидно, о том, что реальное взаимодействие частиц сильно отличается от центрального парного. Рассмотрим некоторые из этих фактов.

1. Если бы атомы были связаны лишь обычным притяжением и отталкиванием, которые изображаются потенциальной ямой, то все чистые вещества кристаллизовались бы с образованием плотнейшей шаровой упаковки типа ГЦК или ГПУ. Именно такая “кристаллизация” получается в компьютерных экспериментах. Уже простая кубическая, а в большинстве случаев и решётка ОЦК были бы абсолютно неустойчивы не только термодинамически, но и механически. Так, ячейка простой кубической решётки самопроизвольно “складывается” в ячейку ГЦК путём превращения квадратных граней в ромбические с углом 60 градусов. Другие реальные решётки (не плотнейшие) также были бы энергетически не выгодны.

В действительности, однако, существует огромное разнообразие решёток, том числе весьма сложные “ажурные конструкции”, а также сложные большие ячейки, содержащие, например, порядка 100 и даже 1000 атомных плоскостей (у политипических кристаллов).

При охлаждении от точки плавления многие вещества проходят приблизительно одинаковую последовательность фазовых превращений от ОЦК - структуры к ГЦК или ГПУ - плотнейшим упаковкам, затем к сложным низкотемпературным решёткам с малым координационным числом [104]. У полония, например, только при нормальном давлении выявляется 6 различных модификаций, а у многих соединений их десятки.

Достаточно очевидно и без компьютерных экспериментов, что сложные структуры кристаллов и сложные закономерности их изменения невозможно получить из простого короткодействующего притяжения и отталкивания между атомами, которое предполагается в традиционной модели; из таких взаимодействий в лучшем случае можно получить лишь плотнейшую шаровую упаковку. Уже для объяснения кубических ионных решёток типа CsCl требуется вводить какие-то иные взаимодействия; естественно, чаще всего ссылаются на направленные и ковалентные связи. Согласно В.К.Григоровичу, даже если внешние

(валентные) оболочки состоят из одних лишь сферически-симметричных s-электронов, все равно [104] такие ионные решётки “организуются” дополнительными направленными взаимодействиями электронных облаков внутренних оболочек, а основные электростатические силы лишь обеспечивают сближение частиц.

2. При центральных взаимодействиях упругие постоянные решётки связаны соотношениями Коши. Однако эти соотношения между модулями упругости не выполняются у многих веществ, в частности, у металлов. Реальные соотношения нельзя получить добавлением объёмных сил типа фермиевского давления электронного газа.

3. При растяжении реальных кристаллов по одной из осей (x) они сокращаются по двум другим осям (y,z), причём величины вида

$$\mu_y = -(dY/Y)/(dX/X)$$

называются коэффициентами Пуассона и составляют обычно 0,2 - 0,4. При  $\mu = 0,5$  уменьшение объёма за счёт бокового сжатия полностью компенсировало бы его увеличение от растяжения. Атомарная модель кристалла при обычных, например, леннард-джонсовских взаимодействиях 6 - 12 может дать качественно иной результат: так, при растяжении решетки типа простой куб боковое сжатие отсутствует ( $\mu = 0$ ) или даже наблюдается некоторое расширение ( $\mu < 0$ ). Условия равновесия по горизонтальным связям не изменяются вследствие растяжения вертикальных связей в модели, но сильно изменяются в действительности. Реальный результат можно получить, если принять, что значительная часть взаимодействия зависит не от каждого из межатомных расстояний, а лишь от общего объёма, от плотности вещества. Если считать, что вся энергия взаимодействия обусловлена такими объёмными взаимодействиями (примером объёмной энергии может служить фермиевская энергия  $U_F$ , равная  $26 \text{ э.в./см}^2/V^{2/3}$ ), то получится  $\mu = 0,5$ . Допущение об объёмной энергии взаимодействия дало бы согласие с опытом ещё и в том, что энергия связи  $U_{B3}$  обычно почти не изменяется при фазовых переходах, хотя координационное число  $Z$  (число связей) может изменяться, например, от 4 до 6, 8 и 12. При чисто парном взаимодействии энергия взаимодействия изменялась бы пропорционально координационному числу  $Z$ .

Взаимодействие с объёмной энергией  $U_{B3}$  ещё меньше ограничивает возможности перегруппировок атомов, чем парные потенциалы.

Таким образом, центральные парные взаимодействия традиционной молекулярной модели недостаточны и для объяснения многих фактов, не сводящихся к стабильности структуры; достаточно очевидна необходимость введения в модель объёмных взаимодействий, которые вообще не препятствуют перегруппировкам частиц. Вероятно, реальные межатомные взаимодействия еще меньше стесняют перегруппировки и процессы переноса, чем используемые в компьютерных экспериментах парные потенциалы.

## 2.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Глядя на мир, нельзя не удивляться.

Козьма Прутков

Материалы главы наглядно подтверждают эвристическую ценность предлагаемой модели. Этот подход позволяет предвидеть результаты моделирования и, соответственно, планировать и ставить компьютерные эксперименты, которые дают нетривиальные, интересные результаты, неожиданные, даже “парадоксальные” или “абсурдные” с традиционной точки зрения. Моделирование вполне подтверждает основное положение, высказанное первоначально на основе аналитических оценок, - отсутствие в модели затвердевания. Подтверждается, например, что модель стекла, в отличие от реальных стекол, абсолютно неустойчива, и упорядочивается за несколько сотен или тысяч шагов при температурах около абсолютного нуля.

Выявляются искажения и деформации, та “поразительная слепота”, которая проявляется в трактовке данных компьютерного моделирования кинетических свойств реальной жидкости и твердого тела. Действительно, физическая сторона вопроса вполне ясна. Все определения кинетических коэффициентов или времени процессов в компьютерной модели дают “жидкостные” значения кинетических свойств, которые отличаются от “твердотельных” на 5, 10, 20 порядков величины и более. В этом нетрудно убедиться с помощью обычного компьютера. Множество компьютерных экспериментов исследователей разных стран вполне однозначно указывают на “жидкостное” поведение модели ниже  $T_{пл}$ , и нет ни одного убедительного свидетельства “твердотельного” поведения. Ни одно определение не дало “затвердевание” хотя бы до консистенции глицерина при комнатной температуре. Тем не менее, 20 лет дискуссий по затвердеванию мало приблизили к согласию (как и 40 лет дискуссий по “полиморфным превращениям” в жидкости или по микронеоднородности эвтектических расплавов и др.).

В модели характерное время релаксации механических напряжений или вязкого течения, диффузии, электропереноса, кристаллизации-упорядочения, а также расслоения, спекания, упорядочения по сорту и других процессов составляет ( $10^{-13}$  -  $10^{-10}$ ) с; оно примерно соответствует, по порядку величины, периоду теплового колебания атома, что естественно для безактивационных процессов. У реальных веществ характерное время перечисленных процессов соответствует наблюдаемому в модели лишь при температурах перегретой простой жидкости или плотного газа.

Принципиальное различие модели и действительности проявляется при переходе к более низкотемпературным состояниям. В модели нет затвердевания, и характерное время процессов, вплоть до температур около абсолютного нуля, остается порядка периода тепловых колебаний. У

реальных веществ в результате стеклования или кристаллизации жидкости время релаксации напряжений возрастает уже до макроскопических величин, например, до 1 минуты. При дальнейшем охлаждении время релаксации напряжений, кристаллизации и др. быстро возрастает, достигает величины порядка 1 года при температурах около  $T_{пл}/4$ , а затем выходит из пределов измерения; стекла здесь практически не кристаллизуются, напряжения в них и в кристаллах не релаксируют и др.; все рассматриваемые кинетические процессы практически не идут. Расхождение модели и действительности по времени процессов здесь превышает 20 порядков величины (время более одного года в действительности и время порядка периода атомного колебания в модели).

Но при прямом моделировании процессов в твердом состоянии они успевают пройти за время компьютерного эксперимента, составляющее обычно 10 - 100, редко 1000 периодов колебания; само компьютерное моделирование таких кинетических процессов удается провести лишь потому, что модель не соответствует действительности. Реальные процессы в твердых телах слишком медленны, требуют большого времени, намного превышающего возможности компьютерных экспериментов. Уже тот факт, что в моделировании твердых тел сложились и получили распространение данные методики, в принципе пригодные лишь для простой жидкости или плотного газа, - уже этот факт вполне однозначно указывает, что в модели нет затвердевания и не однозначно указывают на “жидкостное” поведение модели ниже  $T_{пл}$ , и нет ни одного убедительного свидетельства “твердотельного” поведения. Ни одно определение не дало “затвердевание” хотя бы до консистенции глицерина при комнатной температуре. Тем не менее, 20 лет дискуссий по затвердеванию мало приблизили к согласию (как и 40 лет дискуссий по “полиморфным превращениям” в жидкости или по микронеоднородности эвтектических расплавов и др.).

В модели характерное время релаксации механических напряжений или вязкого течения, диффузии, электропереноса, кристаллизации-упорядочения, а также расслоения, спекания, упорядочения по сорту и других процессов составляет ( $10^{-13}$  -  $10^{-10}$ ) с; оно примерно соответствует, по порядку величины, периоду теплового колебания атома, что естественно для безактивационных процессов. У реальных веществ характерное время перечисленных процессов соответствует наблюдаемому в модели лишь при температурах перегретой простой жидкости или плотного газа.

Принципиальное различие модели и действительности проявляется при переходе к более низкотемпературным состояниям. В модели нет затвердевания, и характерное время процессов, вплоть до температур около абсолютного нуля, остается порядка периода тепловых колебаний. У реальных



веществ в результате стеклования или кристаллизации жидкости время релаксации напряжений возрастает уже до макроскопических величин, например, до 1 минуты. При дальнейшем охлаждении время релаксации напряжений, кристаллизации и др. быстро возрастает, достигает величины порядка 1 года при температурах около  $T_{пл}/4$ , а затем выходит из пределов измерения; стекла здесь практически не кристаллизуются, напряжения в них и в кристаллах не релаксируют и др.; все рассматриваемые кинетические процессы практически не идут. Расхождение модели и действительности по времени процессов здесь превышает 20 порядков величины (время более одного года в действительности и время порядка периода атомного колебания в модели).

Но при прямом моделировании процессов в твердом состоянии они успевают пройти за время компьютерного эксперимента, составляющее обычно 10 - 100, редко 1000 периодов колебания; само компьютерное моделирование таких кинетических процессов удастся провести лишь потому, что модель не соответствует действительности. Реальные процессы в твердых телах слишком медленны, требуют большого времени, намного превышающего возможности компьютерных экспериментов. Уже тот факт, что в моделировании твердых тел сложились и получили распространение данные методики, в принципе пригодные лишь для простой жидкости или плотного газа, - уже этот факт вполне однозначно указывает, что в модели нет затвердевания и твердого тела.

Обычно исследования с традиционной моделью выполняются в убеждении, что она не только передаёт основные параметры затвердевания, но и тонкие особенности изменений, например, пластичности, прочности, деформируемости при легировании и обработке, особенности пластического и хрупкого разрушения, жаропрочности и др. Выполняются компьютерные эксперименты с целью предшествующего расчёта свойств при создании материалов с особыми заранее заданными механическими свойствами, для расчёта изменения свойств при радиационных повреждениях кристаллов и др. Если же проявляются те расхождения модели с действительностью, которые представляют для нас основную ценность, то считается обычно, что моделирование почему-то не удалось, и результат бракуется.

Хотя это трудно представить, тем не менее это факт: мы настолько верим в традиционную модель, что можем обсуждать, например, спекание сверхтвёрдых материалов, или моделирование прочности алмазов по данным атомарной компьютерной модели и др., не замечая, что в нашей модели не сверхпрочные кристаллы, а “вещество”, более жидкотекучее и менее вязкое, чем вода, практически плотный газ. Нас не удивляет тот факт, что моделирование твердого металла около абсолютного нуля (5К) дает вязкость примерно такую же, как у воды. Нам удаётся увидеть в модели стекла удовлетворительное согласие с действительностью и не заметить, что

“вещество” в модели не только не твердое, но абсолютно неустойчиво, что некоторое удлинение компьютерного эксперимента (например, до времени 100 - 1000 периодов колебания) приведёт к переходу его в кристаллическое состояние. Нам удаётся даже “увидеть” у этого плотного газа в модели и хрупкое разрушение, и распространение трещины при таком разрушении, и многие другие особенности твердых материалов; удастся объяснить особенностями парных потенциалов множество характеристик твердых веществ.

Здесь ярко проявляются психологические защитные механизмы, предохраняющие устоявшуюся идеологию от болезненной ломки, от “кризиса” (глава 1), а также “всегда присущая забота <теории> доказать справедливость своего основного постулата” [61], в данном случае - доказать справедливость традиционной модели.

В целом рассмотренные данные отчетливо показывают те искажения и деформации в трактовке результатов компьютерного моделирования, к которым приводит приверженность к традиционной идеологии, и возможности устранения этих искажений на основе предлагаемой молекулярной модели.

## Глава 3. Квазикристаллические свойства жидкостей

### 3.1. ТРАДИЦИОННАЯ МОДЕЛЬ И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

#### 3.1.1. ВВЕДЕНИЕ

... положение это никак не доказывается: 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 традиционным взглядам, твёрдое кристаллическое вещество качественно отличается от жидкости, то есть имеет ряд таких свойств, которых у жидкости вообще нет. К числу таких свойств относятся:

- 1) механическая прочность ;
- 2) дальний порядок, симметричная форма, огранка кристаллов;
- 3) способность к изменениям дальнего порядка, то есть фазовым переходам или к структурным перестройкам в сравнительно узком интервале температур (или давлений, концентраций);
- 4) большие времена релаксации и соответственно длительная "память" об электромагнитных, механических и других воздействиях;
- 5) способность к образованию зернистых поликристаллических структур, микронеоднородность и др.

В жидкости получается структура жидкости в виде неупорядоченной шаровой упаковки. Уравнения Перкуса-Йевики, Боголюбова, Борна-Грина позволяют связать это положение очень "устоялось", представляется обычно настолько очевидным и привычным, что оно не требует не только обоснования, но и упоминания.

Действительно, в традиционной модели жидкости нельзя получить такие свойства даже в очень ослабленном, зачаточном виде. Не видно, например, возможностей получить в модели хотя бы очень малый предел прочности; жидкость в модели течёт, очевидно, при сколь угодно малых нагрузках. Вязкость  $\eta = \tau/V$  остаётся почти постоянной, и скорость течения  $V$  становится равной нулю лишь при нулевом напряжении сдвига,  $\tau = 0$ .

В традиционной модели жидкости невозможны и структурные фазовые переходы или почти точечные перестройки структуры. При обычных парных потенциалах получается структура жидкости в виде неупорядоченной шаровой упаковки. Уравнения Перкуса-Йевики, Боголюбова, Борна-Грина позволяют

связать Это положение очень "устоялось", представляется обычно настолько очевидным и привычным, что оно не требует не только обоснования, но и упоминания.

структуру и взаимодействия, получить потенциал  $\phi(r)$  по дифракционным данным из радиальной функции распределения  $g(r)$ . При охлаждении происходит структура и взаимодействия, получить потенциал  $\phi(r)$  по дифракционным данным из радиальной функции распределения  $g(r)$ . При охлаждении происходит лишь некоторое уплотнение неупорядоченной структуры, уменьшается размытость ближнего порядка, несколько возрастают максимумы радиальной функции распределения  $g(r)$ . Плотность, вязкость и другие свойства изменяются медленно и монотонно, структурных перестроек и особенностей на политемах нет.

В простейшем случае системы жёстких сфер эти изменения описываются компактными аналитическими уравнениями [51, 56]. К аналогичным результатам приводят физические модели, например, неупорядоченная шаровая упаковка Бернала; пузырьковые модели; структуры, получаемые как результат насыпания, например, 1000 шариков в какую-то емкость, и др. К таким же выводам приводит и более строгое исследование вопроса методом компьютерного моделирования [2].

Как отмечено выше, представления о противоположности или качественном различии свойств жидкости и кристалла установились в физике очень давно. Соответствующие положения можно найти ещё у Декарта, Ньютона, Ломоносова и др. [1, 17]. Считается, что жидкость в принципе не имеет определённых свойств, присущих кристаллическим телам. Эти свойства появляются скачком при кристаллизации вместе с дальним порядком и являются его следствием. До появления рентгеноструктурного анализа отличие кристаллов от жидкости связывали с симметричной формой, огранкой кристаллов ( Сам термин "кристалл" происходит, очевидно, от названия горного хрусталя, дающего множество образцов с ярко выраженной правильной огранкой; по первоначальному смыслу слово "кристалл" значит "ограниченный". До рентгеноструктурного анализа огранка была ведущим признаком кристаллического состояния. ), с тем, что "каждая молекула кубического тела есть куб, ромбоэдрическое тело состоит из ромбов..." и т.д. Поэтому кристаллы имеют прочность, а жидкость, наоборот, согласно Ньютону, "есть такое тело, коего части уступают всякой силе и свободно движутся друг относительно друга" [17]. Отметим, что при последовательном развитии этого традиционного подхода следовало бы считать, что стёкла, не имеющие дальнего порядка, не имеют и обсуждаемых квазикристаллических свойств, в частности, прочности; ясно, однако, что такой вывод неверен. Имеются теории, сглаживающие это противоречие, например, микрокристаллитная теория стекла [30],

приписывающая стеклам некоторые элементы дальнего порядка и, соответственно, объясняющая их прочность.

Таким образом, согласно традиционной модели, жидкость не имеет квазикристаллических или "твёрдоподобных" свойств; исследователи, исходящие из теории, из моделей, отрицают эти свойства. Но, с другой стороны, исследователи, обобщающие опытные данные, снова и снова констатируют у жидкостей (и стекол) эти свойства; по ним накоплен уже обширный экспериментальный материал. Так, многократно выявлены структурные перестройки в расплавах, особенности на политермах вязкости и других свойств, признаки сохранения элементов эвтектической структуры и после расплавления, "память" жидкостей и др. С 30-х годов известна способность жидкости к хрупкому разрушению [80].

Приведенные выше компьютерные эксперименты и аналитические оценки приносят следующее новое обстоятельство в эти взаимоотношения теории и эксперимента: полученные в главе 2 результаты показали, что обсуждаемых свойств, отличающих реальный кристалл от жидкости, нет не только в традиционной молекулярной модели жидкости, но их нет также и в традиционной молекулярной модели кристалла. Они не появляются в компьютерной модели в результате "кристаллизации", то есть упорядочения, понижения температуры и соответствующего уплотнения структуры. Если мы отрицаем квазикристаллические свойства жидкости, исходя из традиционной модели, то мы должны, очевидно, на том же основании отрицать наличие таких свойств и у кристаллического вещества.

Действительно, "кристаллизация" в модели не приводит к появлению прочности, малой подвижности частиц, высокой вязкости и др.; это основной результат главы 2. Не появляется такой правильный дальний порядок, как в реальных монокристаллах, появляется лишь "ближний кристаллический порядок". Вместо почти точечных фазовых переходов возможны лишь очень размытые превращения. Чтобы получить все эти свойства в модели, нужно придать структуре высокую стабильность, устойчивость к перегруппировкам атомов, к нарушениям порядка и изменениям его типа. Другими словами, нужно ввести стабилизирующие структуру дальнедействующие эффекты, например, потенциал типа (2.1). Перечисленные свойства, отличающие кристалл от жидкости, являются следствием не упорядочения (или не только упорядочения), но и появления стабилизирующих структуру эффектов. Конечно, в настоящее время распространено глубокое убеждение в том, что основные свойства кристалла можно и нужно объяснить в рамках его традиционной молекулярной модели, рассматривая вещество, например, как систему шариков с пружинками. Однако это - лишь одно из проявлений нашей мировоззренческой чрезмерной, "упрямой и бескомпромиссной" веры в традиционную модель.

Обычно считается, что в кристаллическом состоянии обсуждаемые свойства (прочность, фазовые переходы, и др.) вполне понятны. Между тем трудности построения молекулярной теории таких свойств кристалла и жидкости практически одни и те же, если не считать тривиального различия в том, что к этим свойствам кристалла мы давно привыкли и что структуру жидкости труднее изобразить в пространстве и описать. В традиционной модели не получаются эти свойства как в кристаллическом, так и в жидком состоянии; в предлагаемой дополненной модели, при надлежащем задании структурных сил  $F_{ст}$ , такие свойства появляются как в кристалле, так и в жидкости.

При охлаждении свойства жидкости уже при температуре  $T_{п}$  обычно много выше температуры плавления, начинают уклоняться от величин, характерных для простой жидкости; появляются истинные энергии активации  $E$ , то есть определённая стабильность, жёсткость структуры. Чтобы получить такое изменение свойств в модели, нужно предусмотреть появление при  $T=T_{п}$  стабилизирующих структуру взаимодействий, например, типа (2.1) с энергией  $U_{ст}$  порядка  $(10^{-1}-10^{-2})RT_{п}$  и нарастание  $U_{ст}$  при дальнейшем охлаждении пропорционально  $T^{-n}$ . Но при этом жидкость приобретет в модели, очевидно, уже и полный комплект квазикристаллических свойств, хотя бы и слабо выраженных из-за малости  $U_{ст}$ . Вводя в модель поправку, обеспечивающую согласие с действительностью по кинетическим свойствам, мы получаем обсуждаемые свойства как в модели жидкости, так и в модели кристалла.

### 3.1.2. РАСХОЖДЕНИЕ ТЕОРИИ И ЭКСПЕРИМЕНТА, ТЕОРЕТИКОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАТОРОВ

- Нет, свободную дискуссию нельзя открывать. Ни в коем случае Тут такая рубка начнётся ! Мужики же в топоры кинутся !

(Из обсуждения регламента на оргкомитете конференции)

В связи с "твёрдоподобными" свойствами нередко возникают ожесточённые дискуссии; очень важно понять общую психологическую атмосферу этих дискуссий. Одни участники исходят, явно или неявно, из опытных данных, а другие - из теории, что нередко ведёт к взаимному непониманию, и дискуссия приобретает курьёзный характер. Здесь уже явно обнаруживается одно из тех противоречий с опытом, к которым ведёт традиционная модель жидкостей. Противоречие теории и опыта проявляется как несогласие экспериментаторов и теоретиков, причём экспериментаторами в данном случае называют обычно исследователей, обобщающих опытные данные. Об этих дискуссиях говорят так же, как о спорах металлургов с физиками. В 70-е и 80-е годы часто такие дискуссии велись между представителями университетов и технических вузов.

Исследователи университетов лучше владели традиционной теорией и исходили из нее; исследователи технических вузов, обычно связанные с промышленностью, часто имели более мощные экспериментальные установки и обобщали актуальные для практики опытные данные. Это приводило к противоположным позициям в обсуждаемых вопросах.

Руководители исследовательских коллективов, организаторы конференций нередко прилагают усилия для того, чтобы добиться совместной работы теоретиков и экспериментаторов, взаимообогащения теории и практики. Но традиционная теория оказывается малопригодной для таких целей. Если, например, теоретик включается в коллектив экспериментаторов, изучающих твёрдоподобные свойства, то он нередко стремится получить в модели активационные скачки, кластеры, квазикристалличность и др., но такие усилия оказываются малопродуктивными. Если теоретиков и экспериментаторов собирают на одной конференции, то они обычно сразу же распределяются на разные секции, причём лишь очень немногие участники желают и могут одновременно принимать квалифицированное участие в работе как теоретической, так и экспериментальной секций.

Нередко экспериментаторы (или "металлурги" ) в большинстве докладов сообщают новые данные, например, об особенностях политерм и изотерм, тогда как в теоретической секции одно упоминание о таких свойствах вызывает недоумение, резкое неодобрение или же "длительное трудное замешательство". Экспериментатор, если он "по наивности" попадает в теоретическую секцию, выходит оттуда в недоумении: почему-то теоретики принципиально игнорируют все актуальные, животрепещущие, интересные для него вопросы, и непонятно, для чего стремятся обсуждать в основном свойства какого-то экзотического аргона; очевидно, они оторваны от реальности, не знают обширную совокупность интересных и актуальных опытных фактов, не знают действительности, причем почему-то принципиально и агрессивно не хотят ее знать...

В свою очередь, теоретик, который по каким-то причинам попадает в экспериментальную секцию, остаётся в убеждении, что участники пребывают в заблуждениях вследствие недостаточной физико-математической грамотности и почему-то упорно вновь и вновь обсуждают нефизические, нереальные модели и представления, и странные, вероятно, ошибочные или плохо понятые опытные данные; им "явно необходим ликбез по азам молекулярной теории"...

Экспериментаторы конструируют всё новые модели кластеров, тогда как теоретики приводят всё новые доводы, обосновывающие невозможность кластерообразования. Разрабатываются и новые квазикристаллические модели; различают 10 - 20 таких моделей [24, 25]. Теоретики охотно отмечают непоследовательность этих построений, недостаточную строгость (или

"малограмотность"), несоответствие таких моделей результатам, полученным строгими методами или компьютерным моделированием.

Например, на 1V 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. Хорьков). 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, приближающиеся к фазовым переходам, особенности политерм, изотерм и др. Однако теоретики предпочитают обычно считать, что подобные особенности объясняются, вероятно, какой-то ошибкой экспериментов или их истолкований. При нашей "упрямой и бескомпромиссной" вере в традиционную модель нам легче считать ошибочными очень многие эксперименты, чем сомневаться в правильности модели. Если же отказаться от этой чрезмерной веры, то обсуждаемые противоречия объясняются весьма просто, и отпадает необходимость опровергать экспериментаторов.

### 3.1.3. ВОПРОС О СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЙКАХ В ЖИДКОСТИ

- Наши физики как маркитанки. Едут в обозе армии, любезничают с нашими генералами, спекулируют трофеями ...
- Metallурги, как известно, мыслят болванками. Физикам не стоит вникать в их малограмотные модели.

Из споров физиков с металлургами.

Для нашей темы квазикристаллические свойства интересны также и потому, что здесь прошло множество дискуссий экспериментаторов и теоретиков, причем отчетливо проявилась особая психология этих дискуссий и столкновений. Имеется много материалов для выяснения отношений традиционной молекулярной модели вещества и новых опытных данных. Если дискуссии по отсутствию затвердевания в традиционной модели в основном велись в рамках конференций по свойствам и структуре расплавов, то дискуссии по квазикристаллическим свойствам имели "всесоюзный" характер с участием центральных журналов; аналогичные дискуссии прослеживаются и в мировой литературе.

Рассмотрим подробнее, в качестве примера, историю взаимоотношений теории и опыта в вопросе о "структурных перестройках" или "полиморфных превращениях" в жидкостях.



В 50-е и 60-е годы, когда данные об особенностях политерма лишь появились, типичное отношение теории и опыта сводилось к тому, что экспериментаторы "открывали" эти особенности, теоретики их "закрывали". На этой стадии дискуссии еще не приобрели всесоюзный или международный характер, и были сильны региональные особенности.

Характерна известная в Свердловске дискуссия 50-х годов по работам И.М.Кочнева, заведующего лабораторией цветной металлургии Института металлургии Уральского филиала АН СССР. В 1954-1960 годах он опубликовал ряд статей (в основном в сборниках трудов ИМ УФАИ) с особенностями на политермах, в том числе на политермах свойств соединений при температурах плавления компонентов. Добился обсуждения этого вопроса на физическом семинаре ИФМ УФАИ, руководимом академиком С.В. Вонсовским, и был раскритикован. Отмечалось, в частности, что такие политермы ведут к неестественным значениям теплоемкостей, связанным со вторыми производными констант равновесия или кинетических коэффициентов. В дальнейшем И. М. Кочнев почти не возвращался к этим вопросам. К настоящему времени получено много политерма с подобными особенностями, а необычные значения теплоемкостей часто рассматриваются как аргумент в пользу структурной перестройки.

В других случаях особенности политерма не связывались со структурными перестройками и не вызывали таких споров; их противоречие с теорией оставалось незамеченным. Гистерезис политерма вязкости жидкого олова еще в 50-е годы отмечал Е. Г. Швидковский.

Определенный прорыв в этой области был достигнут примерно к 1970 году. Много данных по особенностям и ветвлению политерма получили Б.А. Баум и сотрудники [24, 25], а также группа И. А. Новохатского и В. И. Архарова и другие исследователи. Успеху способствовало то, что на основе обсуждаемых превращений в расплавах был разработан важный технологический прием - термовременная обработка жидкого металла [24]. Ряд исследователей, к счастью, не осознавали принципиальное значение получаемых данных для молекулярной теории жидкостей, поэтому они не втянулись в теоретические споры и переповерки эффекта, подобно И.М. Кочневу, но получали все новые многочисленные данные и применяли их в промышленности.

Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов и другие обнаружили в ряде расплавов изменение дифрактограмм, то есть интенсивную перестройку структуры в сравнительно узком интервале температур порядка нескольких десятков градусов [111]. Столкновения экспериментаторов с теоретиками продолжались и даже усиливались; дискуссии из местных и региональных превратились во всесоюзные. Но теперь обсуждаемое явление уже нельзя было просто "закрывать"; оно подтверждалось слишком многими работами и имело важное

прикладное значение. К настоящему времени термовременная обработка жидкого металла применяется, по данным Б.А. Баума, при выплавке 70 марок стали на десятках заводов, 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. На основе концепций квазикристалличности и кластерообразования разрабатывается теоретическое обоснование структурных перестроек (или "фазовых переходов") в жидкости.

Тем не менее и до настоящего времени не прекращаются попытки "закрыть" обсуждаемое явление с позиций традиционной теории, или же, по крайней мере, представить его как малопонятный технологический приём, не имеющий ясного физического смысла, не связанный со структурной перестройкой в жидком железе. Идут также поиски компромиссных толкований, сглаживающие противоречие теории и опыта. Подчёркивается, например, что обсуждаемые данные относятся к весьма сложным многокомпонентным системам, трудным для теоретического анализа; что это данные технологические, прикладные, с точки зрения теоретика неточные и грубые. Они относятся к неравновесным состояниям и поэтому несопоставимы с теорией, и т.д. Вообще для теоретика интереснее данные по чистым металлам, лучше непереходным, а ещё лучше - по жидкому аргону. Здесь политермы монотонные, поддаются описанию на основе строгих теорий, даже из первых принципов; этим и должен заниматься квалифицированный теоретик и т.д.

В 70-е годы, чтобы не согласиться со структурной перестройкой в жидком железе, гистерезис политерм часто объясняли влиянием каких-то неконтролируемых примесей [24, 25], которые, возможно, улетучиваются или разлагаются при нагреве жидкого металла. Этот довод принадлежит к числу тех аргументов (подобных концепции флогистона), которые практически невозможно ни исчерпывающе обосновать, ни опровергнуть; в подобных случаях дискуссии не могут закончиться победой одной из сторон; к счастью, внимание постепенно переключается на другие проблемы. К настоящему времени спор о неконтролируемых примесях в основном забыт, и в современных дискуссиях на ту же тему эти примеси обычно не упоминаются.

Следует также отметить, что спорам способствовала неполная воспроизводимость опытных данных по особенностям политерм и расхождение данных разных групп исследователей. В настоящее время становится ясно, что такие расхождения могут получиться вследствие "застудневания" расплава при достаточно малых действующих силах и малых скоростях течения. Результат измерения вязкости расплава сильно зависит от величины применяемых механических воздействий [113].

Очевидно, что особенности выявляются при одних значениях параметров измерений и не выявляются при других; причём в настоящее время эти "критические" значения параметров неизвестны, что усиливает непонимание в этом вопросе. Не привела к согласию и обширная дискуссия по этой проблеме, проведённая в течение 1985 года журналом "Известия вузов. Чёрная металлургия". Авторы [114] приводят 7 групп исследователей, обнаруживающих аномалии на политермах вязкости железа и 8 групп - не находящих аномалий (включая собственные данные).

При измерении вязкости студня в определённые моменты он разрушается в разных сечениях; в эти моменты усилия в вискозиметре и мгновенные значения вязкости скачкообразно уменьшаются. Похожую зависимость вязкости от времени с "временными осцилляциями" дают и измерения вязкости расплавов, в частности, сплавов на основе железа [24, 25].

Отметим также, что некоторые исследователи водных растворов и органических жидкостей довольно широко и свободно применяют такие термины, как "структурные фазовые переходы в жидкостях" [115], "полиморфизм жидкостей" [116]. Считается, что здесь, в отличие от металлов, можно представить переходы по механизму изомеризации, или изменениям ориентационного порядка, особенно в жидкостях с молекулами-диполями, и др; подобные переходы нельзя признать в металлах, особенно в непереходных и в "хороших", но допустимо их обсуждение в молекулярных жидкостях.

Исследователями металлургических расплавов такая терминология не применяется или же встречает возражения. В своё время попытка говорить о фазовых переходах в расплавах ( И. А. Новохатский и др.) встретила такое ожесточённое сопротивление, что термин последовательно смягчался от "фазовых переходов" к "структурным перестройкам", "превращениям" затем к "аномалиям политерм", "ветвлению" и "особенностям" политерм. Однако это чисто словесные смягчения. В настоящее время даже исследователи кристаллического состояния понимают под фазовым переходом "изменение характера температурной зависимости любого измеряемого свойства" в сочетании с изменениями структуры (дифрактограмм) [28]. Под это определение вполне подходят и обсуждаемые превращения в жидкости; в принципе их можно называть фазовыми переходами.

Правда, прочность структуры в жидкости, энергия стабилизирующих структуру эффектов Уст и энергетические барьеры, преодолеваемые при перегруппировках ( $E_v$ ,  $E_D$  и др.) могут быть на 1- 2 порядка величины меньше, чем в кристаллическом состоянии; соответственно, в 10 -100 раз меньше и тепловой эффект перестройки структуры при переходе. Теплоту превращения  $\Delta H$  или изменение объёма  $\Delta V$  часто не удаётся обнаружить. Вследствие этого

превращение воспринимается как что-то меньшее, чем фазовый переход в кристалле, хотя природа его, очевидно, та же самая.

Теоретики и экспериментаторы часто не могут ни согласиться, ни убедить или опровергнуть друг друга. На конференции по свойствам расплавов нередко обсуждается порядка 100 докладов с особенностями политерм и изотерм; в то же время в теоретической секции той же конференции, как уже отмечалось, одно упоминание об особенностях политерм вызывает резкое неодобрение.

Таким образом, в вопросе об особенностях политерм и структурных перестройках в расплаве имеется явное противоречие традиционной теории с опытом, которое десятилетиями вызывает столкновения теоретиков и экспериментаторов. Чтобы снять это противоречие, нужно лишь признать, что традиционная модель недостаточна в области реальной жидкости, поэтому нельзя "запрещать" на её основе структурные перестройки (или "фазовые переходы") в жидкости, а также особенности на политермах её свойств. В этом случае сразу же отпадает необходимость опровергать экспериментаторов. Однако наша вера в традиционную модель столь бескомпромисна, что нас не убеждают ни сотни экспериментальных работ, в которых получаются эти особенности, ни эффективные технологические приёмы, разработанные на их основе.

### 3.1.4. ТЕОРИЯ ФРЕНКЕЛЯ, КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ

Теоретической основой при обобщении данных по квазикристаллическим свойствам жидкостей часто служила кинетическая теория Я.И.Френкеля [5]. Френкель известен как выдающийся теоретик, однако его квазикристаллическая теория жидкости создана как результат широкого обобщения опытных данных; в этом смысле он работал здесь как "экспериментатор". Как и концепции других экспериментаторов, теория Френкеля в дальнейшем, естественно, пришла в противоречие с теоретическими построениями исследователей, исходивших из традиционной модели при использовании строгих методов, и к настоящему времени значительно потеснена ими.

В теории Френкеля, как известно, подчёркивается близость термодинамических свойств жидкости и кристаллического вещества около точки плавления - теплоёмкости, энергии взаимодействия атомов, энтропии, плотности и др., а также определённое сходство дифрактограмм жидкости и кристаллического, особенно мелкокристаллического вещества. Энергия связи и плотность в жидкости лишь на несколько процентов меньше, чем в кристалле. Близость рентгенограмм реальной жидкости и кристалла позволяет заключить, что ближний порядок в размещении частиц близок к кристаллическому и

отличается от порядка в простой (перегретой) жидкости, а также от порядка в традиционных молекулярных моделях, таких, как модель жестких сфер. Отсюда делается вывод о близости структуры и характера движения атомов в жидкости и кристалле. В последующем было построено много квазикристаллических, решёточных, ячеечных, дырочных (Сам термин "дырка" был введён в употребление именно Я.И.Френкелем [117] и получил очень широкое распространение в литературе на русском языке: это весьма показательный пример влияния одного исследователя на физическое мышление в широкой области. За рубежом обычно используют термин "вакансия".) моделей разных жидкостей с движением атомов или молекул в виде активационных скачков.

Подчёркивалось также, что, с одной стороны, возможно хрупкое разрушение жидкости, а с другой стороны, возможно пластическое течение кристалла. Это были шаги в сторону преодоления традиционных представлений о противоположности, качественном различии свойств жидкости и кристалла. Однако их механические свойства не были выражены в одних единицах, например, в единицах вязкости; Френкель допускал большие ошибки при оценке скорости течения кристалла (например, 6 - 8 порядков величины, по оценке Я. Е. Гегузина [105, 118]), так как считал, что соотношения типа формулы Стокса-Эйнштейна ( $D = kT/6\pi\eta r$ ) справедливы и для кристалла.

В целом представляется вполне правильной и очень ценной основная мысль Френкеля о том, что реальная жидкость, в отличие от плотного газа, имеет некоторые свойства кристалла, хотя и в весьма ослабленном виде. При дальнейшем развитии теории жидкости эта мысль ослаблялась или полностью исчезала, и это было шагом назад, несмотря на привлечение более строгих и изящных математических методов, компьютерного моделирования, несмотря на развитие статистической физики жидкостей, квантовой теории связи в жидкостях, и др.

Эти современные методы не приводят, как известно, ни к квазикристаллической структуре жидкости, ни к движению атомов в виде активационных скачков. Структура получается скорее подобной неупорядоченной плотной шаровой упаковке, а движение частиц ближе к дрейфовому. Поэтому квазикристалличность была отнесена к числу неоправдавшихся построений "блестящей фантазии Я. И. Френкеля" [38,62].

Отдавая должное современной теории, следует всё же помнить, что её методы (часто строгие, красивые, изящные) применяются как математическая надстройка на основе всё той же традиционной молекулярной модели жидкости с центральными потенциалами и классическим движением атомов. Вполне естественно поэтому, что в результате получаются лишь структура и свойства простой квазигазовой жидкости. Реальные активационные скачки не удастся,

очевидно, получить в этой модели и для кристаллического состояния, хотя в действительности их существование не вызывает сомнений.

Недостатком квазикристаллических, решёточных и других структурных моделей является то, что в них, как и в теории Френкеля, остаётся неясным и не обсуждается характер межатомного взаимодействия, хотя бы эффективного, то есть остаются неясными физические причины самой квазикристаллическости. Эти теории можно рассматривать как частичные и половинчатые уступки давлению опытных данных. Обычно в таких теориях жидкости постулируется структура, которая включает какие-то элементы структуры кристалла; в представлениях о структуре осуществляется смещение, сдвиг, от жидкостных к кристаллическим; предполагается, что тем самым объяснены квазикристаллические свойства. Сохраняется традиционное представление о том, что причиной перехода в кристаллическое состояние является изменение структуры при неизменных взаимодействиях.

Правда, структура и взаимодействие связаны, и, задавая структуру, мы, в принципе, задаём и определённое взаимодействие. В частности, чтобы получить в компьютерной модели квази-кристаллическую структуру, потребовалось бы добавить какие-то взаимодействия, стабилизирующие упорядочение; например, пришлось бы ввести добавку типа потенциала (2.1). Но обычно считается, что в квазикристаллической структуре действуют лишь центральные взаимодействия, лишь обычные химические связи. Это делает модель внутренне противоречивой. Считается, что молекулярную теорию твёрдых тел и реальных жидкостей следует строить на основе той же традиционной модели, блестяще оправдавшейся в теории газов. Выясняется, однако, что в конденсированных состояниях необходимо принять во внимание качественно иные эффекты - видимо, атомарные квантовые эффекты.

Вывод о наличии у непростой жидкости всех квазикристаллических свойств является значительно более "радикальным" по сравнению с концепцией Френкеля, которая объясняла в основном сходство ближнего порядка у жидкости и кристалла.

### 3.1.5. КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ И НЕОДНОРОДНОСТЬ ЖИДКОСТИ

Но я уже не верю ни во что ... Они не примут!  
У них найдется множество причин...

В. Высоцкий

В предлагаемой модели с потенциалом типа (2.1) твёрдоподобные свойства распределены по всему объёму жидкости; в кластерных моделях эти свойства сконцентрированы на определённых участках структуры - кластерах. В

простейшем случае кластеры считают подобными кусочкам кристалла, взвешенным в неупорядоченной жидкости. Такое представление сразу же вступает в противоречие со статистической физикой, так как приводит к слишком большой величине флюктуаций плотности, энергии, концентрации и других свойств. Жидкость с кластерами получается слишком неоднородной.

Оценим флюктуации плотности. Упорядоченная структура примерно на 10 % плотнее разупорядоченной. Если малый объём  $V$  в жидкости будет занят сначала кластером, а потом разупорядоченной зоной, то плотность и число частиц будет сначала примерно на 5 % выше, а потом на 5 % ниже среднего;  $(\Delta N/N) = 5\%$ . Флюктуации плотности будут иметь величину порядка 5%. Согласно известной формуле [77]

$$(\Delta N)^2/N = kT/v\chi,$$

где  $\chi \sim 10^{-6}$  атм. - сжимаемость. Отсюда получится  $v \sim 10^{-23}$  см<sup>3</sup>, объём кластера по порядку величины близок к объёму атома. Если же образуются кластеры, содержащие  $10^4 - 10^6$  атомов, как это часто предполагается, то величина флюктуаций в  $10^4 - 10^6$  раз превысит статистически допустимую. Такая жидкость слишком неоднородна; она неустойчива и распадается на две фазы: упорядоченную и неупорядоченную.

Подобный результат даёт и статистическая оценка флюктуаций концентрации в растворе. Если увеличивать тенденцию к расслоению, уменьшая энергию взаимодействия разноимённых частиц, то жидкость в модели раньше распадётся на два почти чистых вещества, чем в ней образуются крупные кластеры соответственно первого и второго компонентов. Такой расчёт можно провести по формулам квазихимического приближения или регулярных растворов. Соответствующие аргументы используют теоретики, опровергая кластерные модели.

Резюмируя сказанное в данном параграфе, можем заключить, что квазикристаллических свойств нет у реальной жидкости, согласно традиционным взглядам, но они есть в соответствии с предлагаемой моделью. Такие свойства не выявляются или остаются незамеченными лишь по психологическим причинам. Практический вывод из этого состоит в том, что целенаправленный поиск квази-кристаллических свойств жидкости даст, очевидно, обильные новые результаты. Это предположение было движущей силой ряда экспериментальных работ и обобщений литературных данных; в основном оно оправдалось.

## 3.2. МОДУЛЬ СДВИГА И ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ ЖИДКОСТИ

### 3.2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно традиционной молекулярной модели, 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 дополненной молекулярной моделью, предлагаемой в данной работе, реальная жидкость имеет некоторый предел прочности. Совместно с Р.А. Апакашевым были поставлены эксперименты [119] с целью выяснить: какое из двух высказанных положений справедливо.

Изучали затухающее вращательное течение жидкости по инерции в цилиндрическом сосуде. По традиционным представлениям, должно наблюдаться лишь экспоненциальное затухание скорости вращения:

$$J \cdot (d\omega / dt) = -M = -\pi r^2 b \eta \omega; \quad \omega = \omega_0 \cdot \exp(-\pi r^2 b \eta t / J).$$

Здесь  $M$ ,  $J$  - момент сил вязкого трения и момент инерции вращающейся массы;  $r$ ,  $b$  - её радиус и высота (трение на торцевой поверхности не учитывается). В координатах  $\ln(\omega) - t$  должна получиться прямая с угловым коэффициентом, пропорциональным вязкости.

Но если справедливо не первое, а второе предположение, и жидкость имеет некоторый предел прочности  $\sigma_{пч}$ , то затухающее вращение после достижения достаточно малой скорости должно перейти во вращательные колебания под действием упругости самой жидкости, когда возникающие вязкие силы  $\tau = \eta \omega$  станут меньше  $\sigma_{пч}$ . Колебания описываются следующими уравнениями:

$$\Theta = \Theta_0 \cdot \sin(2\pi \cdot (t/T));$$

$$J \cdot (d^2\Theta / dt^2) = -\pi r^2 b G \Theta = -M G = -4\pi J / (T^2 \cdot r^2 \cdot b).$$

Здесь  $G$  - модуль сдвиговой упругости жидкости,  $M$  - возвращающий момент сил упругости,  $T$  - период колебаний,  $\Theta$  - текущий угол отклонения.

Основной результат экспериментов состоял в том, что затухающее вращение жидкости при достижении достаточно малой скорости действительно переходило в упругие вращательные колебания, что соответствует предсказаниям предлагаемой модели. Такие колебания наблюдали даже в обычном сосуде с водой диаметром 40 см, когда скорость течения  $\omega = d\Theta/dt$  станет меньше  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; их период имеет величину порядка 10 мин. Скорость движения можно определять по смещениям какой-либо метки, взвешенной в объёме жидкости или на её поверхности. В качестве такой метки использовали поплавки с почти нулевой плавучестью. Часто скорость движения жидкости удобнее фиксировать по вращению шпинделя или диска, погружённого в неё. Диск подвешивали на небольшом поплавке в его центре или на нити. При исследовании оксидного расплава или глицерина шпиндель имел диаметр 1 см, а сосуд (тигель) - 5 см. Чтобы изучаемые вращательные колебания имели



период порядка 1 мин (рис. 3.1) и были удобны для измерений, к шпинделю присоединяли ещё диск (вне печи) со значительным моментом инерции  $5 \cdot 10^4 \text{ г} \cdot \text{см}^2$ .

Важно подвесить шпиндель с диском на достаточно совершенном подшипнике. Наилучшим оказался “водный подшипник”, то есть подвеска шпинделя на поплавке. Установка становится похожей на обычный вискозиметр с определением вязкости по затуханию вращательных колебаний шпинделя, однако здесь нет упругой нити, а колебания идут под действием упругости сдвига

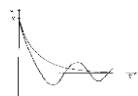


Рис. 3.1 Зависимость скорости движения жидкости по инерции от времени:  
1 - теория, затухающее вращение; 2 - эксперимент, вращательные колебания

самой жидкости; возвращающей упругой силой колебаний служат напряжения сдвига, возникающие в самой жидкости. Эксперимент становится похожим на определение коэффициента внутреннего трения твердого тела по методу затухающих крутильных (или торсионных) колебаний.

Основная трудность, особенно при работе с водой, состоит в том, что систему необходимо уберечь от случайных толчков, вибраций и других случайных воздействий, интенсивность которых может превысить малую измеряемую величину. Если это удаётся, то можно наблюдать, например, 6 полувольтных колебаний в течение получаса. В противном случае может наблюдаться лишь одна полуволна (“отдача”) или ни одной. При работе с расплавом  $\text{В}_2\text{О}_3$  упругость жидкости велика, и определение прочности жидкости и её модуля сдвига не труднее, чем обычное измерение вязкости.

Ряд экспериментов был поставлен с целью убедиться в отсутствии или незначительном влиянии возможных поверхностных пленок на воде. В наших условиях образующиеся пленки начинали заметно влиять на результат по прошествии примерно 10 часов после начала работы со свежеприготовленной дистиллированной водой.

Очень важно также задать исходное движение в виде “чистого” вращения без посторонних компонент. Обычно задавали его мягкими струями воздуха. Период вращательных упругих колебаний составлял в случае  $\text{В}_2\text{О}_3$  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  $\Theta_{\text{max}} = A/2$  составляла, соответственно, примерно единицу, или 100%. Так как  $\sigma = G \cdot \Theta_{\text{max}}$ , то предел прочности  $\sigma$  по порядку величины равен модулю  $G$ .

Отметим, что типичные твёрдые тела, стёкла и кристаллы имеют небольшую предельную величину упругой деформации  $\Theta_{\text{max}}$ , например,  $10^{-4}$ ;  $\Theta_{\text{max}}$

называют также пределом пропорциональности. Большие значения предельной деформации порядка единицы характерны для студней [120]. Жидкости в изучаемой области упругих колебаний сдвига в этом отношении подобны студням; у них тоже  $\Theta_{\max} \approx 1$  при очень небольшой прочности.

Можно сказать, что исследуемые жидкости в покое (если достигается достаточная степень изоляции от внешних воздействий) застудневают, и в этом состоянии выдерживают упругую деформацию сдвига порядка 100%, а при  $\Theta > 100\%$  “разрушаются”, то есть выходят из области упругих колебаний в область вязкого течения.

Здесь для сравнения приведены также эти характеристики для обычного желатинового студня [120] и для веществ в точке стеклования [10].

Целесообразно определить 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. В сосуд 5 (см. рис 3.2) медленно капает вода.

Таблица 3.1. Предел прочности  $\sigma_{пч}$ , модуль сдвига  $G$  и время релаксации напряжений сдвига  $T_p = \eta/G$  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	$10^{-3}$	$10^{12}$	$10^4$
$T_p = \eta / G, \text{с}$	1	0,9	3,3	10	1

Давление в сосуде 2 увеличивается. Движущая сила течения 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  $V = 0$ . В действительности течение прекращается раньше, чем движущая сила примет нулевое значение. Возобновляется движение лишь после того, как возрастающее давление станет способно преодолеть прочность  $\sigma$  “застудневшей” жидкости. В значительном интервале  $\Delta P$  течения нет, фиксируется его задержка. При этом  $\Delta P = 2\pi \cdot r \cdot l \cdot \sigma$ . Получается  $\sigma$  порядка 10 Па, что качественно согласуется с результатом определения  $\sigma$  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.



Рис.3.2а) Схема установки для изучения “застудневания” жидкости в капилляре: 1 - капилляр; 2, 3 -сообщающиеся сосуды; 4 микроскоп для наблюдения течения; 5 - капельница



Рис. 3.2б) Зависимость скорости V течения раствора в капилляре от движущего перепада давлений  $\Delta P$

### 3.2.2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

- Вы что же, считаете, что прочность жидкости можно наблюдать в любом тазике с водой ? Почему же тогда её никто не видел ? Почему прочность не нашли виртуозы-вискозиметристы с их тонкими измерениями ? Со сложной аппаратурой ?

Из дискуссий.

Эксперименты приводят к вполне однозначному выводу: жидкости различной природы имеют некоторую небольшую прочность, то есть “застудневают”, если внешние воздействия достаточно малы. При повышенной вязкости выявление и измерение прочности жидкости представляет не большую трудность, чем обычное измерение вязкости. Когда обсуждение предлагаемой молекулярной

модели привело к выводу, что жидкости застудневают, и их прочность в этом состоянии можно и нужно измерить, это воспринималось как очень нетривиальное и ответственное утверждение, а последующие эксперименты рассматривались как весьма жёсткое испытание предлагаемой модели. Однако задача измерения  $G$ , ряда жидкостей решилась довольно легко и быстро; предположения в основном оправдались.

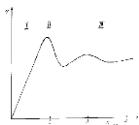
Требуется лишь поставить эксперимент именно на выявление прочности и перейти в область весьма малых скоростей течения. Мы до сих пор не замечали этого лишь из-за обычной нашей чрезмерной, “упрямой и бескомпромиссной” веры в традиционную модель, в которой прочность жидкости невозможна.

Ротационные вискозиметры обычно работают при скоростях течения жидкости порядка  $\omega = d\Theta/dt = (10^0 - 10^2) \text{ с}^{-1}$ , вибрационные и капиллярные вискозиметры - при больших скоростях, например,  $(10^0 - 10^3) \text{ с}^{-1}$ . Наименьшие скорости течения  $(10^{-1} - 10^0) \text{ с}^{-1}$  имеют вискозиметры Швидковского; здесь больше вероятность выявления обсуждаемых эффектов, связанных с “застудневанием”. Вероятно, именно поэтому известные особенности политерм вязкости железа выявляются лишь при измерениях методом Швидковского.

При наблюдении затухающего вращательного движения воды можно измерить смещение метки, например, на 0,3 мм в час, что при радиусе  $r = 10 \text{ см}$  соответствует угловой скорости  $\omega$  порядка  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ; это на 5-8 порядков величины меньше, чем в обычных вискозиметрах; для наших целей этот метод более удобен. При затухающем вращении воды уже около  $\omega = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  линейная зависимость  $\ln\omega - t$  становится более крутой, кажущаяся вязкость  $\eta = k \cdot d(\ln\omega) / dt$  возрастает и затем уходит, формально, в бесконечность при  $\omega = 0$ , то есть в тот момент “отдачи”, когда изменяется направление движения. Если в настоящее время обычно считается, что у жидкости есть лишь одна механическая характеристика - вязкость, то с выявлением застудневания появляется возможность определять много новых механических свойств жидкости. После того, как затухающее вращение перейдёт во вращательные колебания, эксперимент с инерционным вискозиметром рис. 3.1. становится похож на опыты по изучению внутреннего трения в твёрдых металлах. Можно определять декремент затухания колебаний и соответственно “вторую” вязкость жидкости, относящуюся к застудневшему состоянию. По предварительным оценкам, она оказывается меньше обычной вязкости и убывает по мере уменьшения амплитуды колебаний  $\Theta$ . С уменьшением исходной деформации  $\Theta$  растёт также время  $\tau$  релаксации механических напряжений. Если в традиционной молекулярной модели жидкость имеет лишь одно максвелловское время релаксации  $T_p = \eta/G$  порядка  $10^{-13} \text{ с}$ , то здесь выявляется целый спектр времён до 1 мин и более. В соответствии с временным

масштабом экспериментов в основном выявляется прочность, отвечающая временам релаксации порядка  $T_p = 10^1$  с.

Рис.3.3. Зависимость усилие-деформация ( $t - \Theta$ ) для "застудневшей" воды



В принципе можно ставить задачу определения у застудневшей жидкости всех тех механических характеристик, которые определяют у твёрдых тел. В частности, можно измерять пределы прочности, пропорциональности, релаксации, усталости, эффекты неупругости и др.

На рис. 3.3 представлены результаты следующего эксперимента. В начальный момент вода в инерционном вискозиметре была в застудневшем состоянии; шпинделю с маховиком сообщили небольшую скорость вращательного движения, при  $\omega = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; сопротивление воды деформации определяли по замедлению вращения шпинделя. Из рисунка видно, что график усилие-деформация имеет “твёрдоподобный” вид и содержит участок 1 упругой деформации до  $\Theta = 0.9$ , затем максимум 2, отвечающий началу разрушения “студня”, и примерно постоянный участок 3, на котором происходили, судя по движению меток, как процессы разрушения, так и восстановления “студня” на отдельных участках. График имеет такой же вид, как и при испытании обычных студней, для которых падение сопротивления при разрушении называют тиксотропией [120]. Часто качественно такой же вид имеет исследуемая зависимость  $\sigma - \Theta$  или  $\sigma - \epsilon$  и для металлических образцов, причем максимум называют в этом случае “зуб текучести” [33]. Для твёрдого состояния часто характерно подобное уменьшение прочности в результате деформации, разрушающей или ослабляющей определенные атомарные структуры, которые обеспечивают прочность и жесткость всей атомарной решетки или сетки образца. Подобная закономерность для трения твёрдых тел выражается правилом “трение покоя больше трения скольжения” [121].

### 3.2.3. ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ

Величина предела прочности воды  $\sigma = 3 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ , определённая здесь в инерционном вискозиметре рис. 3.1, по порядку величины согласуется со значениями  $\sigma$ , определёнными в плёнке на поверхности кристалла пьезокварца

в /130/; там  $\sigma = 10^{-2}$  дин/см<sup>2</sup> или  $10^{-3}$  Па. Прочность жидкости в плёнке, вероятно, нарастает с приближением к границе твёрдого тела.

Физическая природа выявляемой прочности и сдвиговой упругости жидкостей, очевидно, такая же, как у обычных студней. Действительно, время  $T_p$  релаксации механических напряжений (или формы)  $T_p = \eta/G$  трёх изученных жидкостей оказывается почти одинаковым, причём по порядку величины примерно таким же, как у реальных студней (например, желатиновых) или у веществ с “последствием” [32]; для обсуждаемого времени релаксации получились значения от 0.9 до 10 с.

“Последствие” часто демонстрируют следующим образом: если бразец такого вещества быстро растянуть в несколько раз, то он затем медленно сокращается в течение, например, одной минуты, причем полурелаксация формы занимает примерно 10 с ( $T_p = 10$  с). Последствие изучено на примере ряда сплавов [32].

В качестве общеизвестного бытового примера вещества с последствием обычно приводят мучное тесто. Действительно, кусочек теста, растянутый в 3-4 раза, затем медленно сокращается за время порядка минуты.

Кусочек теста, замороженный в растянутом состоянии, “помнит” о своей исходной форме; после оттаивания возобновляется то же сокращение.

Если растянутый образец такого вещества быстро охладить и перевести в область твёрдого состояния, то он сохраняет измененную форму, но при нагреве до прежней температуры опять начинает сокращаться например, вдвое за 10 секунд. Ряд применений нашли металлические сплавы с подобным последствием, образцы которых “помнят” бывшую ранее форму.

Если вязкость мала и вещество растекается, то последствие можно наблюдать в описанном инерционном вискозиметре. При значительном сопротивлении и малой инерционной массе затухающие колебания переходили в аperiодическое движение; после быстрого поворота шпинделя он медленно, например, в течение минуты, возвращается к исходному положению. Деформированная застудневшая жидкость медленно восстанавливает исходную форму. Как по скорости процесса (полурелаксация примерно за 10 с,  $T_p = 10$  с), так и по его физической сути это восстановление исходной конфигурации системы подобно последствию в упоминавшихся сплавах и в коллоидных системах. В каждом из подобных процессов проявляется упругость сдвига, модуль которой много меньше “нормального” модуля, характеризующего упругость межатомных или межмолекулярных взаимодействий.

В настоящее время из межатомных потенциалов достаточно точно рассчитываются напряжения сдвига, возникающие при деформации атомарной решётки кристалла или сетки стекла и жидкости, то есть модуль сдвига  $G$  по

межатомным или межмолекулярным взаимодействиям [107]. Этот модуль обычно имеет величину порядка  $10^{11}$  Па, не зависит от вязкости, мало изменяется при нагреве и плавлении; соответствующее ему время релаксации при малой вязкости имеет “микроскопическую” величину, например, порядка времени атомарных колебаний,  $T_p=10^{-11}$  с.

Сдвиговая упругость жидкости, измеряемая в инерционном вискозиметре, имеет много меньшую, а время релаксации - много большую величину (например, на 10-15 порядков величины). У жидкостей и студней мы наблюдаем, очевидно, не “межмолекулярную”, но качественно иную, меньшую, упругость сдвига, быстро убывающую при нагреве (наклонная зависимость на рис 3.4.) и подобную упругости последействия. Здесь наблюдается не межмолекулярная, а какая-то качественно иная, и много меньшая, упругость сдвига. Можно предполагать, что это упругость не по межмолекулярным, но по стабилизирующим структуру взаимодействиям  $F_{ст}$ .

В интервале затвердевания модуль сдвига жидкости пропорционален вязкости, и в точке стеклования достигает постоянной величины, нормальной для твёрдых тел.

В координатах  $lgG - lg\eta$  обсуждаемые значения сдвиговой упругости жидкостей и студней ложатся практически на одну прямую с угловым коэффициентом, равным единице, причем корреляция охватывает интервал длиной 15 порядков величины по вязкости, (см. рис. 3.4); “межмолекулярной” упругости сдвига здесь соответствует горизонталь. Зависимость  $lgG - lg\eta$  на рис. 3.4 даёт излом в точке стеклования, как и многие другие зависимости. Точку  $T_{ст}$  можно определить как температуру, при которой наблюдаемая упругость сдвига достигает “межмолекулярной” величины, то есть значений, рассчитываемых из потенциалов  $\phi(r)$  межчастичного взаимодействия. При более высоких температурах упругость сдвига жидкости меньше этого значения.

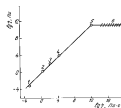


Рис. 3.4 Зависимость модуля сдвига застудневшей жидкости от её вязкости (схема): 1 - вода, 2 - глицерин, 3 - В2О3, 4 - желатиновый студень, 5 - жидкость в точке стеклования, 6 - кристаллы

### 3.3. ОСОБЕННОСТИ НА ПОЛИТЕРМАХ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В ЖИДКОСТИ

#### 3.3.1. ПРЕВРАЩЕНИЕ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ ОКОЛО 1640 °С КАК ПЕРЕХОД ОТ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ К РЕАЛЬНОЙ (ЗАТВЕРДЕВАЮЩЕЙ)

К настоящему времени получено очень много данных по особенностям или аномалиям политерм вязкости сплавов на основе железа [24, 25, 112]. Часто ветвление политерм вязкости сопровождается также особенностями политерм поверхностного натяжения, магнитной восприимчивости, электросопротивления, плотности и других свойств. Неоднократно показано, что особенности политерм сопровождаются интенсивным изменением дифрактограмм расплава в том же сравнительно узком интервале температур шириной порядка нескольких десятков градусов (например, 30 К). Изменение рентгенограмм в ряде случаев истолковывается как переход при нагреве от ОЦК - подобной структуры, унаследованной от кристаллического состояния, к ГЦК - подобной, характерной для многих перегретых жидкостей. Имеются, таким образом все те признаки, по которым исследователи кристаллического состояния определяют фазовый переход в твёрдом теле [28].

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.

По мнению одних авторов, превращение в жидком железе при 1640 °С сопровождается скачком вязкости; по мнению других, здесь наблюдается лишь излом политермы; в то же время ряд авторов вообще не находят каких-либо аномалий.

Ясно, однако, что отрицательное отношение теоретиков к этим данным связано с тем, что подобные "полиморфные превращения" в жидкости невозможны в рамках традиционной теории и поэтому воспринимаются как "противоречащие физике". Но теперь мы знаем, что в рамках этой теории вообще невозможно затвердевание; в этих вопросах традиционная модель неадекватна, поэтому нельзя на ее основе "запрещать" или "не признавать" обсуждаемые данные.



Рассмотрение с позиций предлагаемой молекулярной модели жидкости позволяет также добавить следующие аргументы в пользу обсуждаемых структурных перестроек в этих сплавах:

- 1) Обсуждаемые аномалии политерм и перестройки совпадают с переходом от состояния простой жидкости к непростой, то есть со вступлением расплава в интервал затвердевания.
- 2) Данные особенности политерм, как и многие другие, значительно яснее видны в дифференциальных координатах  $d \ln \eta / d \ln T - \ln \eta$ .
- 3) Вполне понятным становится расхождение данных различных измерений, выполненных при различных скоростях течения, так как при достаточно малых скоростях течения возможно "застуднение" жидкости и переход к качественно иным зависимостям.

Если перенести обсуждаемые политермы (неветвящиеся) в дифференциальные координаты  $d \ln \eta / d \ln T - \ln \eta$ , то вполне отчётливо выясняется различие высокотемпературных и низкотемпературных участков политермы, соответственно выше и ниже области аномалий ( $\sim 1640^\circ\text{C}$ ).

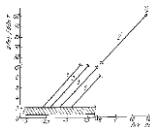


Рис. 3.5 Схема политерм вязкости сплавов на основе железа. Высокотемпературный отрезок (выше  $\sim 1650^\circ\text{C}$ ) укладывается в полосу данных простой жидкости (1), низкотемпературный соответствует наклонным прямым интервала затвердевания (2-5), экстраполяция которых приводит в точку стеклования

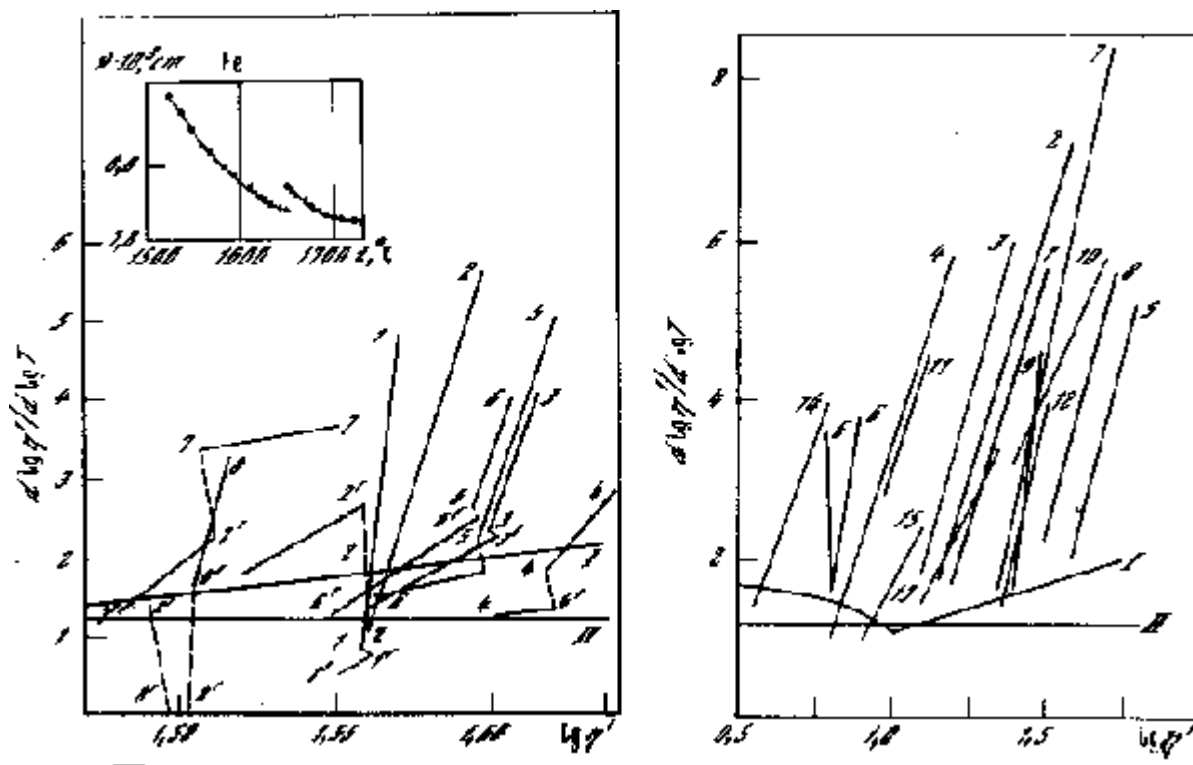


Рис. 3.6 Политермы вязкости в дифференциальных координатах для чистого железа (1,1') и с добавками 1% ат. кремния (2), хрома (3), ванадия (4), титана (5), никеля (6), углерода (7), и 10% никеля (8), [7]. Высокотемпературные участки близки к линиям простой жидкости 1,11, низкотемпературные - к наклонным прямым интервала затвердевания.

Рис.3.7 Политермы вязкости в дифференциальных координатах для расплавов железа с германием, кремнием, хромом, сурьмой .

Высокотемпературный участок кривой укладывается в полосу политерм простых жидкостей, низкотемпературный - в полосу политерм интервала затвердевания (рис.3.5, 3.6, 3.7, подробнее см. [7], а также ниже).

Обычно так же выглядят в этих координатах и политермы с ветвлением, за исключением самой области аномалий (ветвления).

На высокотемпературном участке абсолютные значения вязкости с точностью 20% совпадают с компьютерными определениями и с результатами расчёта вязкости по формулам теории простой жидкости, например, по простой формуле  $\eta/\sigma \approx (m/kT)^{1/2}$ ,  $\sigma$  - поверхностное натяжение. Первая производная или температурный коэффициент вязкости  $d\ln \eta / d\ln T$  не превышает 2. Вторая производная  $d^2 \ln \eta / d\ln T * d\ln \eta$ , то есть кривизна политермы, невелика, например, 0.2 - 0.5. При переходе на низкотемпературный участок (ниже области аномалий) вторая производная возрастает приблизительно на порядок величины и достигает обычных для интервала затвердевания значений около 2 - 4 или больше. Повышенное значение второй производной (то есть кривизны) на низкотемпературном участке нередко хорошо заметно и в обычных координатах  $\eta - T$ , однако изменение кривизны обычно не считается аномалией и не отмечается.

Многократное возрастание второй производной  $d\ln \eta / d\ln T * d\ln \eta$  в результате превращения выявляется практически во всех случаях, когда политерма достаточно длинная, и, следовательно, определение второй производной на обоих участках становится достаточно надёжным, тенденция превышает разброс экспериментальных точек. Температурный коэффициент  $d\ln \eta / d\ln T$  к концу низкотемпературного участка достигает 4, 6-и, даже 8-и, если этот участок достаточно длинен, вместо 1-2 на высокотемпературном участке (значения меньше 2 соответствуют формулам теории простой жидкости).

Отклонение абсолютных значений вязкости  $\eta$  от величины простой жидкости приблизительно пропорционально длине  $\Delta T$  низкотемпературного участка в квадрате и достигает заметных значений при больших  $\Delta T$ .

В дифференциальных координатах низкотемпературный отрезок политермы выражается, согласно теории, наклонной прямой, которая "направляется" в точку стеклования (см. рис.3.5). Экспериментальные данные в целом (или в среднем) согласуются с этой зависимостью. Экстраполяция такого отрезка даёт

приблизительно координаты точки стеклования; это ещё раз показывает, что ниже 1640 °С расплав вступил уже в интервал затвердевания.

Чтобы не получить чрезмерный разброс точек, в дифференциальных координатах, как обычно, важно выбрать оптимальный шаг (интервал) дифференцирования  $\Delta T$ . В ряде случаев целесообразно перейти к сглаженным экспериментальным зависимостям и принять во внимание тенденции изменения вязкости на более широких интервалах температуры  $\Delta T$ , или усреднить группу политерм, иначе может получиться слишком большой разброс точек, намного превышающий величину выявляемых тенденций.

Часто трудно выявить изменение характера политермы около 1640 °С из-за того, что политермы сплавов короткие по вязкости, невелик исследуемый интервал  $\Delta \eta$ . Качественное различие характера температурной зависимости в интервалах выше и ниже области аномалий (около 1640 °С) выявляется более убедительно, если не ограничиваться рассмотрением сравнительно коротких политерм, снимаемых в одном эксперименте, а принять во внимание известные тенденции изменения вязкости в широком интервале, например, на 1000 К выше и ниже области аномалий. Известно, что понижение температуры от 1640 °С примерно на 1000 °С приводит в точку стеклования сплавов, то есть изменяет вязкость приблизительно на 15 порядков величины. Однако повышение температуры на те же 1000 °С изменяет вязкость всего лишь на несколько десятков процентов, вместо 15 порядков на низкотемпературном участке. Хотя опытные данные высокотемпературных измерений (до 2600 °С) довольно скудные, уже из общих соображений ясно, что вязкость при нагреве здесь изменяется мало, в противном случае вязкость жидкого железа стала бы меньше вязкости плотного газа. Таким образом, температурная зависимость вязкости выше и ниже области аномалий действительно качественно различны (изменения вязкости - десятки процентов на интервале 1000 К выше  $T_n$  и 15 порядков величины ниже  $T_n$ ).

Если измерения вязкости ведут при сравнительно больших скоростях течения, например, в вибрационном вискозиметре, то получается политерма с одним лишь скачком второй производной, то есть кривизны. Но в обычных координатах кривая со скачком кривизны воспринимается на глаз как зависимость без особенностей; даже и скачок первой производной часто не замечается визуально, если отрезки до и после скачка нелинейны. Обычно в таких случаях констатируют отсутствие особенностей; это является причиной большого числа споров о том, есть или нет особенность (аномалия) на политерме.

В целом скачок второй производной  $d \ln \eta / d \ln T * d \ln \eta$  и переход от закономерностей простой жидкости к закономерностям интервала затвердевания на политермах, видимо, можно выявить всегда, если политерма

достаточно длинная и точная. Скачок первой производной и самой вязкости, ветвление политерм выявляются, видимо, при определённых режимах измерений, нагрева и охлаждения, предыстории расплава.

При достаточно малых воздействиях на расплав он, очевидно, будет "застудневать", подобно воде, глицерину, жидкому  $B_2O_3$  в экспериментах [119]. Можно ожидать, что при малых скоростях течения и на политермах вязкости выявится больше особенностей. Это подтверждается следующим фактом: особенностей не находят исследователи, работающие вибрационным методом, для которого характерны интенсивные механические воздействия на расплав. Такие данные получили Авалиани М. И., Каплун А. Б. [114], Гладкий В. М. [122]. Наблюдают особенности лишь исследователи, работающие методом крутильных колебаний, то есть при минимальных воздействиях и скоростях течения жидкости ( $V \sim 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). При этом вероятность выявления особенностей больше при малых значениях  $V$ , то есть при малых частотах, амплитуде колебаний и малом радиусе тигля. Понижая  $V$  за счёт соответствующей перенастройки прибора, можно, очевидно, обнаружить больше особенностей. Наоборот, повышая  $V$ , можно, вероятно, уменьшить, а затем свести к нулю ветвление политерм, приближаясь к данным, которые дают измерения вибрационным методом.

Не дали результата неоднократные попытки обнаружить тепловой эффект предполагаемого превращения в жидком железе около  $1640 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это, однако, вполне понятно с точки зрения предлагаемой модели. Действительно, энергия стабилизирующих структуру эффектов в модели пропорциональна энергии активации,  $U_{\text{ст}} \approx E$ , а теплота превращения  $\Delta U$  пропорциональна  $\Delta E$  или  $\Delta \ln \eta$ . Если плавление имеет теплоту около  $RT$  и скачок вязкости около 15 порядков величины, то обсуждаемое превращение даже при большом изменении вязкости на 30 % должно сопровождаться тепловым эффектом порядка  $10^{-2} RT$ , что вряд ли доступно для измерений.

Есть мнение, что на политермах вязкости жидкого железа или алюминия на несколько сотен градусов выше обсуждаемой области аномалий выявляется ещё один скачок (или скачки) вязкости меньшей величины.

### 3.3.2. ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Силикатные расплавы сравнительно хорошо изучены, так как они составляют основу металлургических шлаков, стёкол, эмалей, многих горных пород в расплавленном состоянии (магм). Их кинетические свойства, в частности, вязкость и ионную электропроводность, нетрудно проследить на очень широком интервале температур, например, от  $2000 \text{ K}$  до  $500 \text{ K}$  или даже до комнатных температур. При этом вязкость может изменяться, например, от  $10^{-2}$  до  $10^{12}$ , затем до  $10^{19} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , после чего выходит за пределы измерения.

Возможность получать столь длинные политермы позволяет удобно выявлять особенности и аномалии. Большая часть сложностей выявления аномалий у сплавов на основе железа связана именно с малой длиной политерм.

В соответствии с представлением о "твёрдоподобных" или квазикристаллических свойствах жидкостей предположили, что на таких длинных политермах, вероятно, можно выявить особенности; это предположение оправдалось. Измерения вязкости, электропроводности и других свойств силикатных расплавов выполнили Апакашев Р.А. [123] и Донцов В.И. [124]. Для выявления особенностей на политермах оказалось достаточно перейти к графическому изображению политерм в дифференциальных координатах. Особенности выявлялись более чётко, если экспериментальные точки снимали с малым шагом по температуре (через 5 -10 К) в режиме непрерывного охлаждения или нагрева.

Аномалии или особенности на политермах вязкости и электропроводности силикатных расплавов имели обычно вид минимумов на кривых  $d\ln\eta/d\ln T - T$ ,  $d\ln\chi/d\ln T - T$ ; их можно изобразить также усредняющей площадкой на политерме (рис.3.8-3.15). В области аномалий часто отмечалось увеличение осцилляций политермы.

Особенности располагаются около температур, соответствующих полиморфным превращениям в кристаллическом кремнезёме  $\text{SiO}_2$ : около 1470 °С, где проходит переход кристобалит - тридимит; около 867 °С соответственно переходу тридимит -  $\alpha$  - кварц; при 573°С ( $\alpha$  - кварц -  $\beta$  - 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).

Производная  $d\ln\eta /d\ln T$ , равная приведённой энергии активации  $E_v/RT$ , характеризует скорость нарастания вязкости или скорость затвердевания при охлаждении. Минимум на политерме  $d\ln\eta/d\ln T - T$  показывает, что в данном интервале температур нарастание вязкости при охлаждении аномально замедляется, например, в два-три раза. В результате появления такой аномалии определённое повышение вязкости (например, на порядок величины) занимает на 50 -100 К больший температурный интервал, чем в "нормальном" случае. Аномалия приводит к "задержке" затвердевания при охлаждении на 50 -100 К. Не обнаружены противоположные особенности, которые приводили бы не к задержке, но к ускорению затвердевания, к сокращению температурных интервалов, дающих определённое повышение вязкости.

Наиболее удобна для экспериментального исследования аномалия политерм около 867 °С, 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  $E_v$ ,  $E_r$  и др., то есть разрыхлением структуры, несмотря на охлаждение. В кристаллах подобное разрыхление структуры наблюдается при полиморфных превращениях.

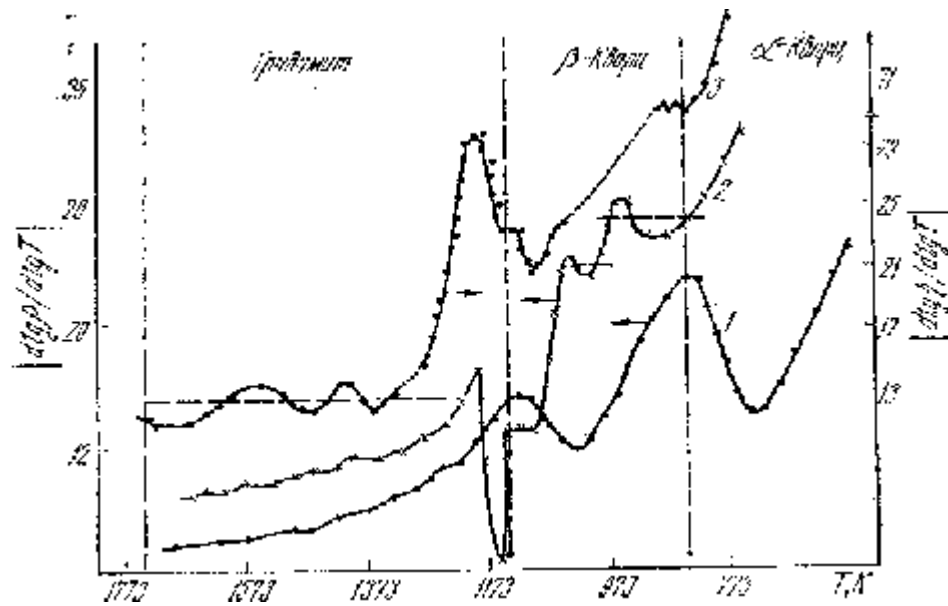


Рис.3.8 Политермы вязкости и электропроводности силикатных расплавов в дифференциальных координатах [113]. Около температур фазовых переходов в кремнезёме выявляются минимумы

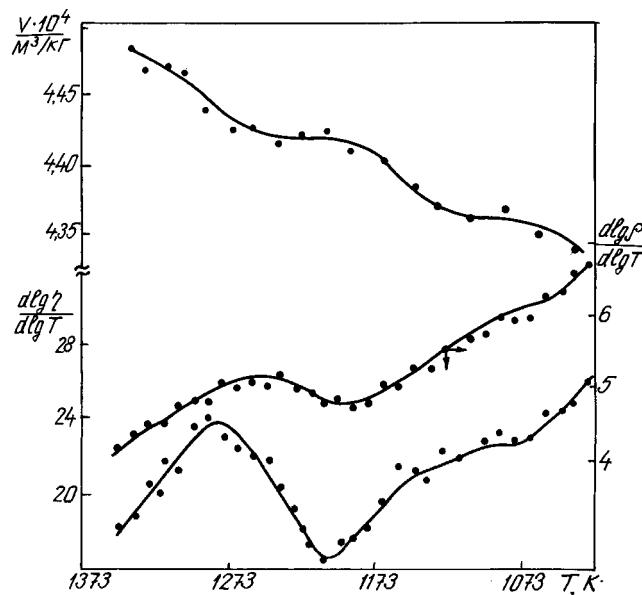


Рис.3.9. Политермы температурных коэффициентов вязкости, электропроводности, мольного объёма  $V$  бисиликата натрия. Около 1200 К выявляются минимумы температурных коэффициентов и плотности (максимум  $V$ )

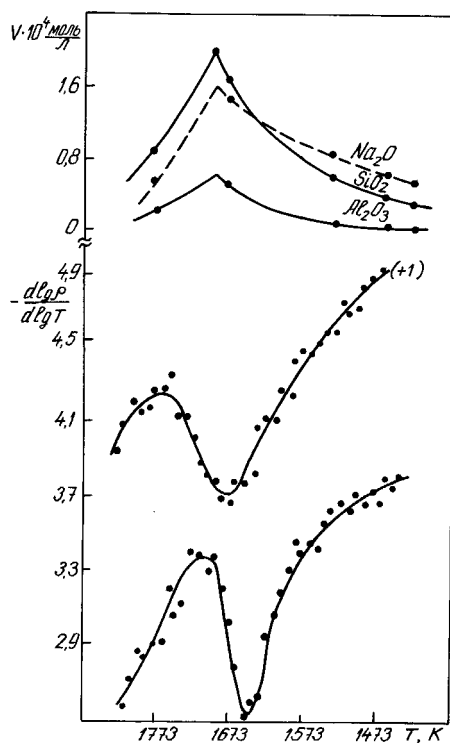


Рис.3.10. Политермы температурных коэффициентов вязкости, электропроводности и скорости выщелачивания  $V$  эмали, закалённой от соответствующих температур [123]. Структурной перестройке около 1600 К отвечают минимумы температурных коэффициентов и коррозионной стойкости (максимум  $V$ )

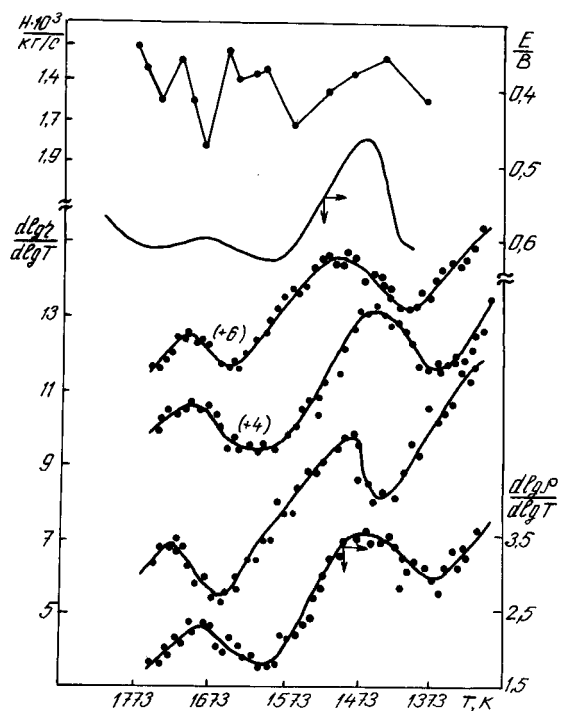


Рис.3.11. Политермы растворимости  $H$  паров воды, термоэдс  $E$ , электропроводности и вязкости в дифференциальных координатах для расплава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Около 1470 К на всех политермах выявляется максимум. Политерму вязкости снимали трижды для определения её воспроизводимости [123]

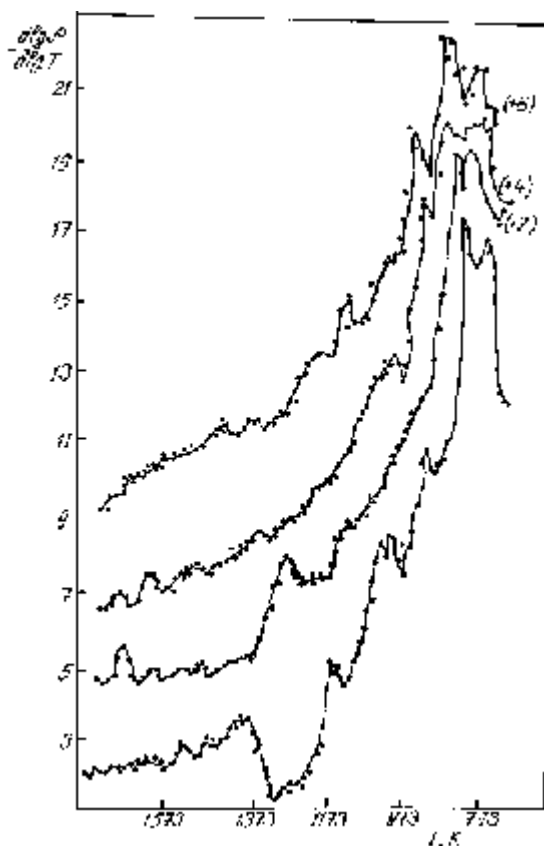


Рис.3.12. Длинные политермы электропроводности в дифференциальных координатах для расплавов  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  [124]. Около  $870^\circ\text{C}$  ( $1140\text{ K}$ ), что соответствует переходу тридимита в кварц, выявляется минимум, который исчезает при переходе к более вязким состояниям (вверху). Около  $770\text{ K}$  видны максимумы стеклования

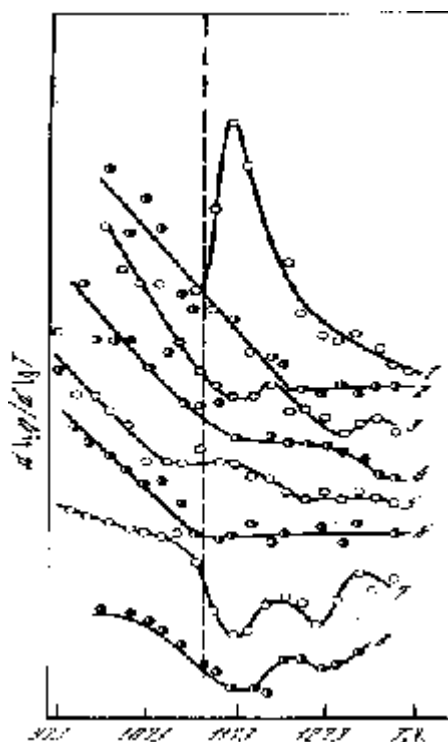




Рис.3.13. Выявление особенностей на политермах вязкости по литературным данным [10], перенесённым в дифференциальные координаты. На всех политермах расплавов PbO-SiO<sub>2</sub> различного состава выявляется особенность около температуры 870 оС, соответствующей переходу кварца в тримит

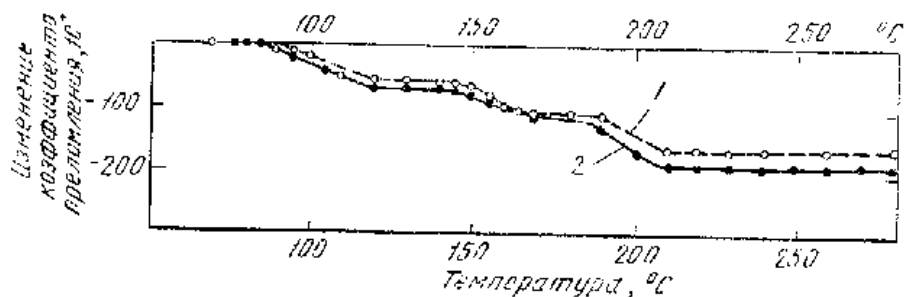


Рис.3.14 Температурная зависимость показателя преломления n двух сортов стекла [30]. В кристаллическом кремнеземе выше 1170 - область γ - тримита, выше 1630 - β - тримита, выше 2250 - область - α - тримита

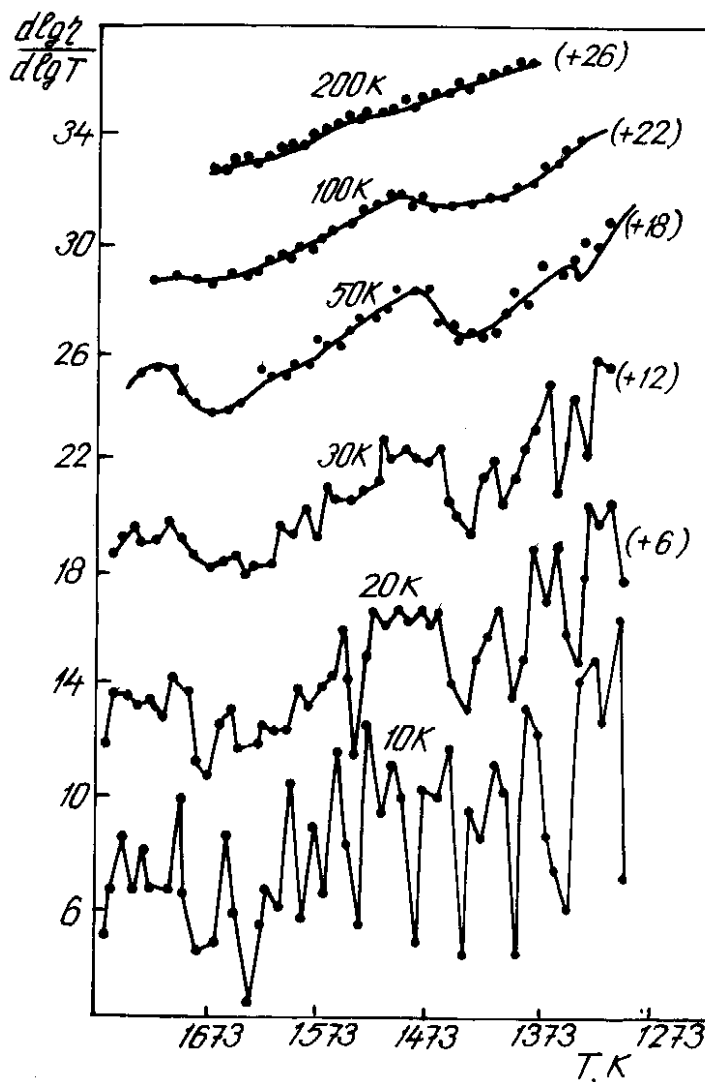


Рис.3.15а) Вид политермы вязкости бисиликата натрия в дифференциальных координатах при различной величине температурного интервала Δ T определения производной  $\ln\eta / \ln T$

[124]. При малом шаге  $\Delta T$  (10-20 К) велики ошибки и разброс точек; при слишком большом (200 К) особенности сглаживаются. При  $\Delta T=50$  К отчётливо выявляются особенности при умеренном разбросе точек

Из рис. 3.8 видно, что на политермах вязкости и электропроводности расплавов отчётливо выявляются особенности (минимумы) около температур, соответствующих превращениям тридимит -  $\alpha$  - кварц и  $\alpha$  - кварц -  $\beta$  - кварц в кристаллическом кремнезёме (см. рис. 3.14.). Между этими аномалиями на некоторых политермах появляется ещё одна небольшая особенность (кривая 2, см. рис.3.8). Вообще особенностей на политермах кинетических свойств расплавов часто выявляется больше, чем известно полиморфных превращений у растворителя или сеткообразователя данного расплава. Вероятно, такие данные могут указать на новые, еще не исследованные полиморфные превращения.

Высокотемпературное превращение около 1470 °С проявляется не всегда, но лишь при не слишком малых значениях вязкости.

Рис. 3.9 показывает, что минимуму на политермах  $d \ln \eta / d \ln T - T$ ,  $d \ln \chi / d \ln T - T$  соответствует и минимум плотности расплава или максимум его мольного объёма. Разрыхление структуры в форме понижения энергий активации сопровождается и разрыхлением в виде понижения плотности.

Измерения плотности выполнены прецизионной методикой по ослаблению интенсивности проникающего  $\gamma$  - излучения.

Разрыхление структуры в области аномалий политерм проявляется также в том, что образцы расплава, закалённые от этих температур, показывают большую реакционную способность, большую скорость растворения (рис. 3.10). Эмаль, перегретая выше области аномалий, показывает большую устойчивость к химически активной среде. Возможна своего рода "термовременная обработка" эмали или стекла. Графики термоэдс и растворимости паров воды в расплаве в области аномалий осциллируют приблизительно так же, как и политермы температурных коэффициентов вязкости и электросопротивления (рис. 3.11).

На рис. 3.12 приведены длинные политермы температурного коэффициента электропроводности с аномалиями. Второй расплав, имеющий большую концентрацию кремнезёма и большую вязкость, даёт менее чётко выраженные аномалии. Последние максимумы здесь соответствуют стеклованию. Обсуждаемые особенности или аномалии политерм можно выявить и по литературным или справочным данным, если политермы достаточно длинные и имеют много точек. На рис.3.13 представлены политермы температурного коэффициента вязкости расплавов системы PbO - SiO<sub>2</sub> (данные Евстропьева [10]), перенесённые в дифференциальные координаты. Около температуры 867

°C выявляется характерный минимум или площадка (задержка роста  $d \ln \eta / d \ln T$ ).

Обычно считается, что для констатации 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  $870^\circ\text{C}$  происходит интенсивное изменение спектра в сравнительно узком температурном интервале; в частности, максимум поглощения полосы, соответствующий связи Si - O, смещается от  $900\text{ см}$  до  $870\text{ см}$ . Структурная перестройка расплава подтверждается, следовательно, прямыми дифракционными данными [123] (рис. 3.15(б)).

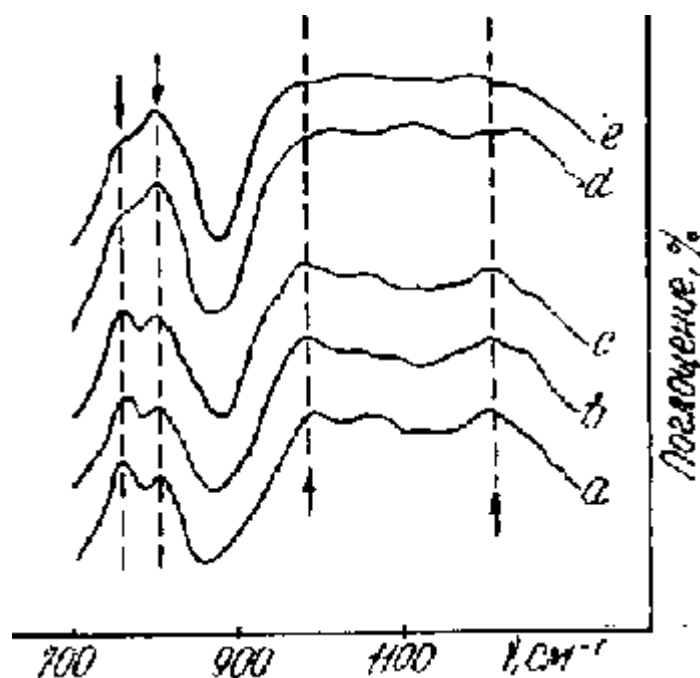


Рис.3.15б). ИК-спектры закалённых образцов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; а, b, с - в нормальной области политермы вязкости; d, e - в аномальной. Видно изменение ИК-спектра

В связи с дискуссиями было выполнено также много экспериментов по проверке воспроизводимости и достоверности обсуждаемых аномалий, по соотношению их с ошибками эксперимента и др. [123, 124]. В частности, политерму вязкости для рис 3.11 снимали трижды, что позволило убедиться в удовлетворительной воспроизводимости данных. Эти контрольные или проверочные эксперименты подтвердили реальность аномалий на политермах.

В частности, из рис. 3.15а) ([124]) видно, что неудачи выявления аномалий на политермах могут быть следствием неправильного выбора шага дифференцировании  $\Delta T$  в дифференциальных координатах: при слишком большом шаге аномалии сглаживаются; при слишком малом шаге наблюдается чрезмерный разброс точек, так как переход к дифференциальным координатам зрительно увеличивает не только особенности кривых, но и ошибки эксперимента. Однако удается определить оптимальное значение шага, при котором отчетливо выявляются аномалии; на рис. 3.15а) такими оптимальными значениями оказываются величины 50 или 100 К.

При низких температурах, в области твердого стекла нередко затруднены или невозможны измерения вязкости, а часто и ионной электропроводности. Однако в этой области известны изменения показателя преломления стекла около температур полиморфных превращений в кремнеземе, рис. 3.14., которые также указывают, очевидно, на аналогичные квазикристаллические структурные перестройки.

Подобные аномалии или особенности были найдены также и на политермах расплавов другой природы, в частности, у боратов, фосфатов, нитратов [123]. Количество аномалий на политерме и у этих расплавов нередко превышает число известных полиморфных превращений в чистых компонентах; вероятно, по этим аномалиям можно определять ещё неизвестные превращения и модификации веществ.

### 3.3.3. ПОЛИТЕРМЫ ВЯЗКОСТИ ВОДЫ

У воды известны особенности на политермах ряда свойств около 4 °С. В частности, здесь проходит через максимум плотность воды. Предполагается, однако, что политерма вязкости воды не имеет особенностей. Чтобы проверить это положение, справочные данные по вязкости воды [9] представили в дифференциальных координатах  $d \ln \eta / d \ln T - T$  (Апакашев). 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.3.16. В Национальном бюро стандартов США (NBS) приняты несколько иные значения вязкости воды [9], однако отмеченная особенность выявляется и по этим данным.

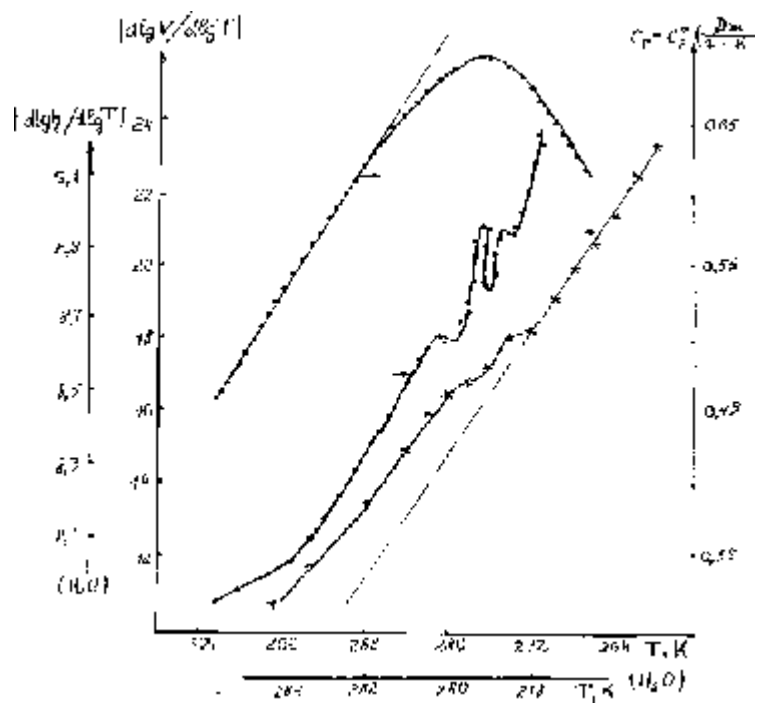


Рис.3.16 Выявление особенности на политерме вязкости воды (звездочки) по справочным данным. При добавке 7,4% третбутилового спирта особенность становится значительно больше, появляется и максимум теплоёмкости [115]

Возникает вопрос: не является ли эта особенность следствием ошибок эксперимента или же каких-то приёмов представления, сглаживания опытных данных и др.? 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. 3.16). 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 °С) 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.

Измерения вязкости раствора третбутанола были выполнены Апакашевым Р.А. с помощью капиллярного вискозиметра в жидкостном термостате. Расчётная суммарная погрешность измерений составляла 1,2 %. Аномалия на

экспериментальной политерме имеет качественно такой же вид, как и особенности политерм силикатных расплавов (см. рис.3.16). Её можно представить в виде трёх осцилляций. Как обычно, в области аномалии увеличен разброс точек.

Таким образом, достаточно представить справочные данные по вязкости воды в дифференциальных координатах, чтобы обнаружить особенность или аномалию на её политерме. При добавке третбутилового спирта эта аномалия увеличивается и переходит в превращение, фиксируемое многими методами. В других случаях обычно не удаётся обнаружить тепловой эффект превращения, соответствующего аномалии политерм и структурной перестройке; нередко это служит аргументом против существования фазовых переходов в жидкости вообще. В данном случае обнаруживается значительный максимум теплоёмкости, характерная её " $\lambda$ -аномалия", которую часто считают универсальным признаком фазового перехода второго рода.

### 3.3.4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ

Получать особенности на политермах за счёт перехода к специально выдуманным хитрым координатам - это математическое фокусничество!

Из дискуссий.

При переходе к дифференциальным координатам типа  $d \ln \eta / d \ln T - \ln \eta$  становятся заметными многие особенности политерм, не заметные в обычных координатах. Так, отчётливо выявляется качественное изменение характера температурной зависимости вязкости при переходе из интервала простой жидкости в область реальной или затвердевающей жидкости [7] (см. рис. 3.5). Становятся отчётливо видными особенности на политермах вязкости или электропроводности силикатных расплавов, соответствующие полиморфным превращениям в кремнезёме (см. рис. 3.8 - 3.15); эти особенности имеют вид минимумов или площадок. Вполне заметными становятся осцилляции на политермах и др.

Нередко, и, в частности, при обсуждении диссертаций [123, 124], высказывалось предположение, что это нефизические особенности, что они получаются за счёт каких-то математических эффектов при обработке данных: именно поэтому особенности заметны в дифференциальных координатах, но незаметны в обычных. Высказывалось мнение, что особенности нужно выявлять на зависимостях, связывающих "первичные" измеряемые величины, например, вязкость и температуру, не подвергнутых сложной обработке, или выявлять их в "естественных" (практически - в привычных) координатах и др. Здесь проявляется, видимо, существующая общая "повышенная подозрительность" к данным о любых квазикристаллических свойствах жидкостей и к методикам, позволяющим выявлять эти свойства.

Выясняется, что мы не замечаем многие особенности лишь потому, что пользуемся координатами, в которых эти особенности незаметны визуально, "на глаз", то есть из-за специфики зрительных восприятий. Многие зависимости, которые приводятся в справочниках в виде таблиц данных, мы считаем простыми и монотонными; переход к дифференциальным координатам показывает, что они содержат особенности, свидетельствующие, очевидно, об определённых структурных перестройках. Так выявляются особенности в справочных данных по вязкости воды около 4°C (см. рис. 3.16 ) или в справочных данных Евстропова по вязкости силикатов (рис. 3.13). Часто это воспринимается как неожиданный или интересный, но дискуссионный факт.

Понятно, что особенности очень хорошо заметны в таких координатах, в которых основная зависимость близка к горизонтальной прямой, и вследствие этого можно перейти к крупному масштабу по вертикали. Почти всё изменение функции по вертикали в таких координатах отражает лишь особенности, не затемнённые основной зависимостью. Излом зависимости на рис. 3.5, соответствующий переходу от состояния простой жидкости к реальной, отчётливо выявляется, в частности, потому, что основная зависимость для простой жидкости близка к горизонтальной прямой. Особенности заметны также в таких координатах, в которых основная зависимость изображается наклонной прямой.

Как известно, на графиках хорошо заметен скачок самой изображаемой величины; обычно заметен также скачок её первой производной, который выглядит как излом зависимости. Графики со скачком второй и более высоких производных воспринимаются как зависимости без особенностей, как плавные кривые. Экспериментаторы, получающие около 1640 °C явное увеличение кривизны (второй производной) политермы  $\eta$ -T, считают обычно, что их данные не имеют особенностей. Чтобы сделать такие особенности заметными "на глаз", нужно переходить к дифференциальным координатам, дифференцировать зависимость один или несколько раз.

Практически невозможно заметить обсуждаемые особенности на крутой и сильно искривлённой экспоненциальной зависимости, изображающей, например, функцию  $\eta$ - $T$ , когда график охватывает изменение на несколько порядков величины. Конечно, в таких случаях следует работать не с вязкостью, а с её логарифмом, так как при этом получаются зависимости, более близкие к линейным.

Если на обсуждаемой экспериментальной кривой имеются особенности типа синусоидальных осцилляций наибольшего периода (то есть повышенной частоты  $k$ ), то при дифференцировании они возрастают в  $k$  раз:

$$d(\sin(kx))/dx = -k \cdot \cos(kx).$$

Дифференциальные координаты удобны для выявления осцилляций также и вследствие такого увеличения осцилляций и других особенностей.

Производные вида  $d \ln \eta / d \ln T$  в ряде случаев воспринимались как сложные искусственные математические конструкции. Между тем это обычный безразмерный температурный коэффициент:

$$d \ln \eta / d \ln T = \ln(\eta_1/\eta_2) / \ln(T_1/T_2) = m.$$

Подобный вид имеют справочные коэффициенты теплового расширения  $\alpha = dv/(v \cdot dT)$  или барического сжатия, сжимаемости  $\beta = dv/(v \cdot dp)$ .

Коэффициент  $m$  удобен ещё тем, что его можно рассматривать как показатель степени в зависимости  $\eta = \eta_0 T^{-m}$  или как приведённую величину кажущейся энергии активации процесса,  $m = E_v/RT$ .

В координатах  $d \ln \eta / d \ln T - \ln \eta$  одной кривой выражаются политермы вязкости различных веществ, если они одинаковы в зависимости от некоторой приведённой температуры  $T/T_0$ , причём для приведения политерм к одной кривой не требуется определять "характеристические" температуры  $T_0$  различных веществ. Так, точки жидкого железа и жидкого аргона на графике рис. 3.5 ложатся практически на одну кривую, хотя энергии взаимодействия железа и аргона отличаются примерно в 100 раз, температуры плавления - более чем в 20 раз и др.

Например, температурная зависимость дебаевской теплоёмкости  $C$  различных веществ также укладывается на одну кривую в подобных координатах  $d \ln C / d \ln T - \ln C$ .

Много внимания было уделено достоверности и воспроизводимости выявляемых особенностей. Особенности, соответствующие фазовым переходам в кристаллических веществах, а также крупные осцилляции воспроизводятся с удовлетворительной точностью, хотя и не во всех деталях. Величина особенности в этих случаях превышает возможную ошибку эксперимента. Однако в ряде случаев воспроизводились и такие особенности, которые были



меньше расчётной ошибки определения, например, вязкости. При непрерывном охлаждении изменение вязкости от одной точки до другой измеряется значительно точнее, чем абсолютное значение самой вязкости.

Практически производную  $d\ln \eta/d\ln T$  оценивали по разности вязкости в двух точках:

$$d\ln \eta /d\ln T = \Delta \ln \eta / \Delta \ln T = (\ln \eta_1 / \eta_2) / (\ln T_1 / T_2) .$$

В ряде случаев особенность становится визуально более заметна, если рассматривать график не первой, а второй производной

$$d^2 \ln \eta / (d\ln T * d\ln \eta) .$$

Каждое значение её рассчитывается по трём значениям вязкости  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  при  $T_1, T_2, T_3$ .

К сожалению, нередко в экспериментальных работах и особенно в справочниках приводятся сглаженные зависимости. При "сглаживании" устраняются и особенности политерм.

Таким образом, в дифференциальных координатах часто видны особенности зависимостей, не заметные в обычных координатах. Справочные зависимости представляются нам обычно в виде плавных кривых без особенностей нередко лишь потому, что такова специфика зрительного восприятия кривых в обычно применяемых координатах.

## 3.4. О ДАЛЬНОМ ПОРЯДКЕ В ЖИДКОСТИ

### 3.4.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Одно из основных, "краеугольных" положений традиционной теории состоит в том, что в кристалле имеется дальний порядок в размещении атомов, а в жидкости - лишь ближний порядок; поэтому от кристалла можно получить дифракционную картину рассеяния в виде лауэграммы с рефлексами, каждый из которых соответствует определенной кристаллографической плоскости. На аналогичной дифрактограмме жидкости имеются не рефлессы, а лишь кольца или размытое "гало"; следовательно, у жидкости нет "кристаллографических плоскостей" и дальнего порядка, выявляются лишь несколько характерных межчастичных расстояний, соответствующих максимумам на радиальной функции распределения (РФР) и характеризующих ближний порядок.

Даже в наиболее радикальных квазикристаллических молекулярных концепциях дальний порядок обычно не постулируется. При традиционных представлениях дальний порядок может быть лишь следствием, развитием, продолжением ближнего порядка; дальний порядок появляется вследствие роста размеров упорядоченных областей до макроскопических величин. Но в жидкостях и ближний порядок является весьма нестрогим; даже первое координационное число  $Z$  составляет, например, 8-10 вместо полной величины  $Z=12$ ; при этом  $Z$  сильно флюктуирует. Флюктуации второго координационного числа по порядку величины приближаются уже к самому этому числу.

Согласно предлагаемой модели, структура непростой жидкости (ниже  $T_n$ ) стабилизируется и упорядочивается качественно таким же упорядочивающим полем сил  $F_{ст}$ , как и структура кристалла. Дальний порядок в этой модели устанавливается иными взаимодействиями по сравнению с ближним порядком и может существовать без строгого ближнего порядка, независимо от него. Поэтому непростая жидкость, которая имеет определенную жесткость структуры, ненулевые энергии активации, некоторую прочность, способна к застудневанию и др. - имеет полный комплекс квазикристаллических свойств, включая дальний порядок и способность образовывать зернистые "поликристаллические" структуры. При этом размер зерен  $d$  может иметь величину порядка радиуса дальнего действия  $R$  стабилизирующих структуру эффектов, то есть порядка коллоидного параметра  $L$ ,  $d \approx R \approx L \approx 1 \mu\text{м}$ . Можно надеяться получить от жидкости "кристаллическую" дифрактограмму, если пользоваться достаточно узким пучком излучения с поперечником меньше размера зерна и получить всю дифрактограмму от одного такого зерна жидкости.

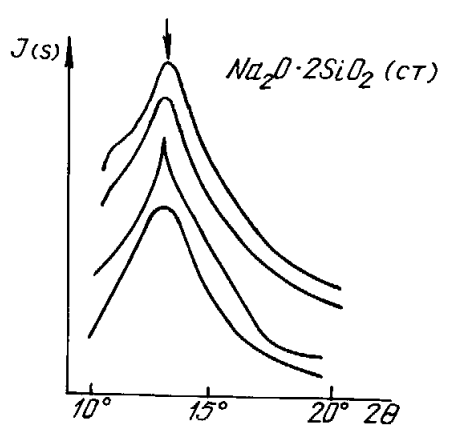
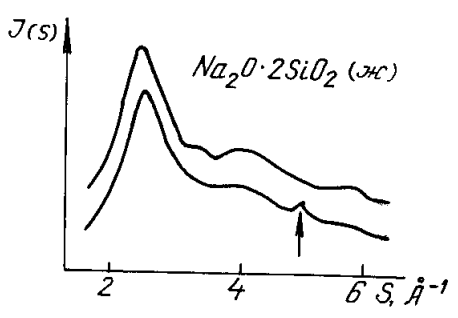
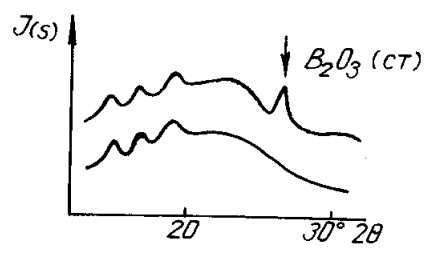


Рис. 3.17а). Дифрактограммы стеклообразного борного ангидрида при различной ориентации образца

Рис. 3.17б). Дифрактограммы закаленного расплава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  при различной ориентации "капли". В результате поворота на 90 о дифрактограмма несколько изменяется при  $S = 5.7 \text{ \AA}^{-1}$

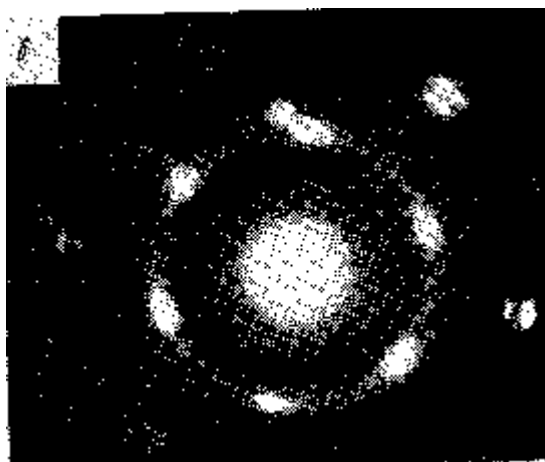
Рис.3.17в). Дифрактограммы застеклованного образца  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , полученные при последовательных поворотах на 45о вокруг вертикальной оси. Неполное совпадение дифрактограмм свидетельствует об анизотропии стекла

В традиционной молекулярной модели появление дальнего порядка связывается с кристаллизацией, а в предлагаемой модели - с переходом от лишь к увеличению интенсивности стабилизирующих структуру эффектов,  $U_{ст}$  и  $E_V$ , например, в 10 раз, и, соответственно, к менее размытому дальнему порядку.

Для проверки этих следствий предлагаемой модели жидкости в нашей лаборатории были поставлены эксперименты и выполнен соответствующий анализ литературных данных.

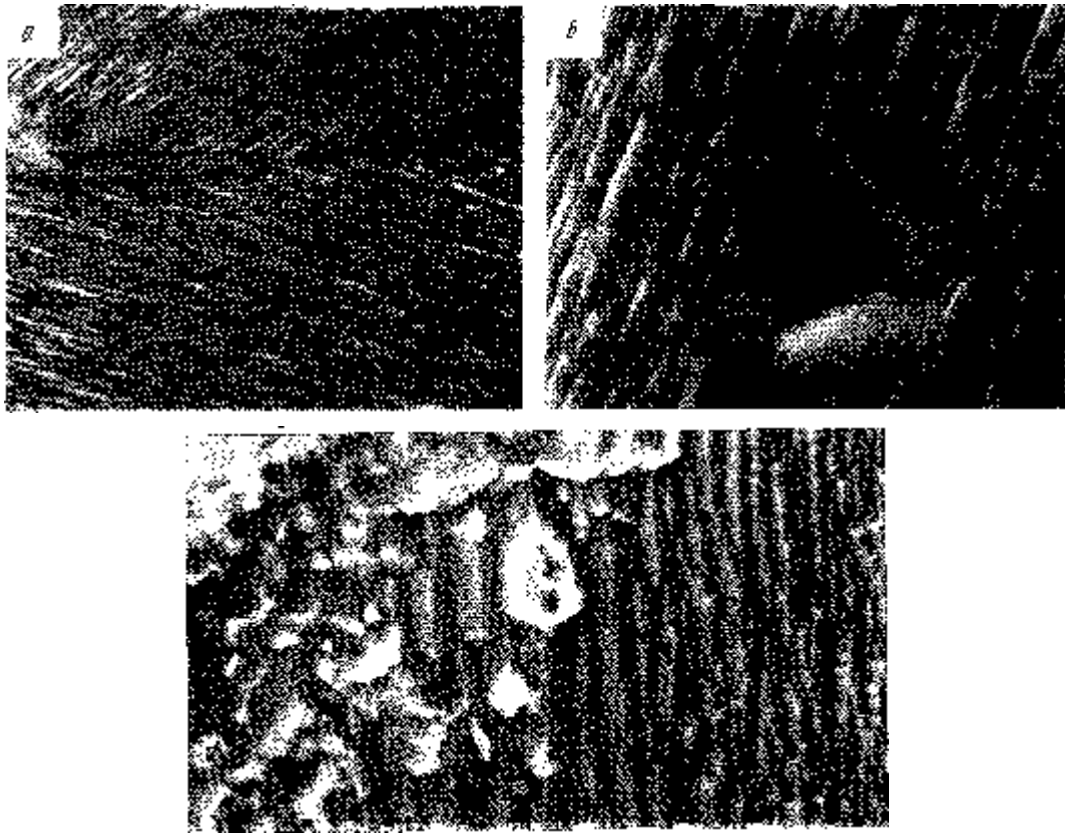
1. Совместно с Р.А. Апакашевым изучали [119] изменение дебаеграммы при изменении ориентации образца, закаленного из расплава или застеклованного обычным охлаждением. Дебаеграмма, как известно, выражает зависимость интенсивности рассеяния вдоль одного из радиусов лауэграммы. Если на лауэграмме имеется не обычное гало, а  $N$  рефлексов по кольцу, то каждый поворот образца на угол  $2\pi/N$  может привести поочередно к появлению и исчезновению дифракционных максимумов в зависимости от того, проходит ли соответствующий радиус лауэграммы через рефлекс или же между рефлексами. Снять саму лауэграмму не позволяли технические условия.

По стандартной методике на рентгеновском дифрактометре от расплава или образца стекла снимали дифрактограмму в излучении  $MoK$  (расплав) или  $CoK, CuK$  (стёкла), затем образец поворачивали на определённый угол вокруг вертикальной оси (или нормали к поверхности) и получали повторную дифрактограмму. Чтобы исследуемые вещества имели более равновесную структуру, их предварительно выдерживали при повышенной температуре, а затем медленно охлаждали до температуры эксперимента.



[Рис.3.18. "Монокристаллическая" лауэграмма от плёнки жидкого индия, температура 350 оС, \[ 29 \].](#)

На рис.3.17 в) представлены две такие дифрактограммы расплава  $Na_2O \cdot 2SiO_2$ , закаленного от температуры 1170 К, что выше точки плавления ( $T=1149$  К). Имеется небольшое, однако превышающее погрешность эксперимента отличие дифрактограмм при  $S = 5.7$  А . Подобное отличие должно получаться, если один из радиусов на лауэграмме задевает определённый рефлекс (неглавный), а второй исследуемый радиус проходит между рефлексами.



[Рис.3.19](#) Текстуры, полученные с помощью "поточковой обработки" жидкого металла [ 29 ]

Различия дифрактограмм усиливаются при переходе к застеклованным образцам. Так, у стеклообразного бисиликата  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  на одной из дифрактограмм выявляется довольно высокий максимум или рефлекс при  $12 \text{ \AA}^{-1}$ , слабо выраженный при других ориентациях образца (см. рис.3.17, в кривая 3). Такой высокий всплеск на дифрактограмме может соответствовать прохождению исследуемого радиуса лауэграммы через один из главных рефлексов.

Представленные результаты для стеклообразного бисиликата натрия повторялись на разных дифрактометрах с различным излучением (CoK, CuK) и при различном приготовлении образцов; результаты качественно получались такими же. Установлено также, что результаты не изменяются при снятии шлифовании верхнего слоя образца толщиной 1-3 мм и не могут быть объяснены начинающейся кристаллизацией или взаимодействием с парами воды(рис.3.17, а).

На дифрактограммах стеклообразного борного ангидрида также выявлены изменения при повороте образца (см. рис.3.17 а); первая дифрактограмма отличается рефлексом при  $27^\circ$ . Этот пик не связан с поглощением воды; при переходе ко второй дифрактограмме время выдержки и количество

поглощённой воды увеличилось, и соответствующие рефлексы возросли, тогда как обсуждаемый пик исчез.

Подобные изменения дифрактограмм наблюдали и другие авторы (например [125]). Однако при современном состоянии теории эти явления, естественно, истолковываются иначе: как признаки начинающейся кристаллизации, проявления неоднородности стекла, или полей нерелаксированных механических напряжений стеклования, наконец, как ошибки эксперимента и др.

2. Если жидкость, подобно поликристаллу, состоит из малых зёрен или блоков, то для выявления признаков дальнего порядка важно уменьшить поперечник пучка излучения, чтобы, по возможности, вся дифракционная картина получалась от одного блока структуры. В этом отношении имеет преимущество электронография, позволяющая снимать дифрактограммы от участков поверхности образца размером 1 мкм и меньше.

Ряд электронограмм с рефлексами получил Ю.И. Масленников от расплавов систем Pb - Sn и Bi - Sb [126].

3. Значительно более убедительные результаты по дальнему порядку в жидких металлах получили в последнее время В.П. Майборода и сотрудники [29, 127]. Островная плёнка олова на углероде давала в их экспериментах ниже точки плавления (232 °C) обычную для кристаллического тетрагонального олова электронограмму с рефлексами. Плавление приводило к появлению обычного для жидкости гало. Интересный и необычный результат получается при нагреве до 450 °C; здесь, при высоком перегреве на 220° над точкой плавления, плёнка опять даёт электронограмму с рефлексами, характерную для кристаллического олова! Но если электронограмма здесь изменяется при нагреве от жидкостной к кристаллической, то текучесть, наоборот, становится "жидкостной": островки плёнки, сохранявшие до 450 °C овальную или остроугольную форму, при этой температуре сливаются в капли, лишь при высоком перегреве до 700 °C на электронограмме снова появляется "гало".

Обсуждаемая электронограмма в интервале от 450 до 700 °C 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. Если ниже 450 °C каждый островок плёнки размером 250 нм /155/ рассеивал бы как одно зерно, и под пучок попали бы десятки зёрен, то они и дали бы "гало". Появление выше 450 °C "монокристаллической" электронограммы в этом случае было бы следствием слияния островков в каплю.

4. Майборода В.П. и соавторы получили в целом достаточно большой материал по "кристаллическим" дифрактограммам от жидких пленок, доказывающий возможность дальнего порядка в жидкости и ее зернистой структуры [29].

Такую зернистую или блоковую структуру жидкости непосредственно наблюдали на растровых электронных фотографиях свежеобразованной поверхности жидкого галлия. Поверхность капли имела вид зернистого "поликристаллического" излома. В результате облучения или окисления поверхности сглаживались ее неровности, соответствующие зернам (блокам).

Если жидкий металл перед кристаллизацией втекал в тонкую трубку так, что его микрообъемы претерпевали, например, 10-кратную деформацию растяжения, то на полученном затем в трубке поликристаллическом образце выявлялись, соответственно, 10-кратно вытянутые зерна. Это наглядно демонстрирует как зернистую структуру жидкого металла, так и наследование зерен при кристаллизации.

5. Отметим также, что некоторые исследователи в прикладных работах под давлением опытных данных просто постулировали иногда дальний порядок в расплавах, не обсуждая его связь с молекулярными моделями (например, [128]).

Резюмируя сказанное, отметим, что полученный нами экспериментальный материал (а также собранный в литературе материал по дальнему порядку в жидкости) ещё невелик по сравнению с имеющимся объемом данных, например, по структурным перестройкам в жидкости. О структурных перестройках писали многие исследователи, а вывод о существовании дальнего порядка в жидкости представлялся, видимо, слишком экзотическим. Однако целенаправленный эксперимент позволяет легко увеличивать опытный материал, а целенаправленный поиск в литературе позволяет быстро формировать значительный массив надежных данных. Поэтому вывод о существовании дальнего порядка в жидкости (наряду с другими квазикристаллическими свойствами) представляется вполне надежным. Прямое и исчерпывающее доказательство дальнего порядка и зернистой структуры жидкости содержат работы Майбороды В. П. и соавторов [29]. Показательны лауэграммы с рефлексами, полученные от пленки жидкости и подобные соответствующим лауэграммам правильного монокристалла. Далее, на дифрактограммах пленки жидкого олова наблюдаются такие же изменения структуры, как при фазовых переходах в кристаллическом олове, например, тетрагонального олова в кубическое. Наблюдается и переход к "бесструктурной жидкости", когда рефлекссы на электронограмме сливаются в гало; имеются, следовательно, прямые дифракционные наблюдения "квазикристаллического" дальнего порядка и фазовых переходов в жидкости.

Отметим, что 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. Показательно, что зерна или блоки удается непосредственно

наблюдать на растровой фотографии свежеобразованной поверхности расплавленного галлия; поверхность расплава имеет примерно такой же вид, как и у зернистого излома поликристаллического вещества [29]. Если перемешиванием, течением, ультразвуком и другими методами изменять зерно в жидкости, то после кристаллизации получается соответственно измененная зернистая структура поликристаллического образца. Имеются, таким образом, прямые доказательства зернистой или блоковой структуры жидкости, наследуемой при кристаллизации, а также дальнего порядка в жидкости в пределах одного зерна.

Данным о зернистой (или блоковой) структуре жидкости посвящена следующая глава 4.

### 3.4.2. ОГРАНКА

До открытия рентгеновского анализа роль ведущего признака кристалла выполнял не дальний порядок, но огранка кристалла. Считается, что огранка обусловлена обычными химическими связями с радиусом дальнего действия  $R$  порядка нанометра, и, следовательно, изменения в огранке, вызванные малым размером микрокристаллика, следует ожидать в области размеров порядка 1 нм. В предлагаемой модели дальний порядок и огранка обусловлены дальнедействующими стабилизирующими структуру эффектами  $F_{ст}$ , для которых  $R \approx L \approx (10^0 - 10^1)$  мкм, поэтому изменения огранки можно ожидать при размерах, соответствующих коллоидному параметру  $L$ , примерно в 1000 раз больших, чем по традиционным взглядам. Действительно, уже при размерах около 30 мкм отмечается тенденция к "глобуляции" или сфероидизации кристалликов, то есть сдвиг их формы от правильно ограненной к эллипсоидальной или к сферической; этот факт отмечен еще в 30-е годы Даниловым В.И., а к настоящему времени вошел уже в обобщающие работы по минералогии [136].

С другой стороны, микрокапельки могут, вероятно, проявлять тенденцию к огранке, подобно наблюдаемым в [29] зернам жидкости. Если форма малых кристалликов сдвигается от ограненной к сферической, то форма малых капель при достаточной интенсивности  $F_{ст}$  может сдвигаться от сферической к ограненной. Обычно несферичны и микрокапельки в островковых пленках.

### 3.4.3. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ТРАДИЦИОННЫМ ПОДХОДОМ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

-Все это надо проверять... перепроверять..

(Из обсуждения данных по дальнему порядку).



Структуру простой жидкости, как и её кинетические свойства, можно определить по формулам теории жёстких сфер или по результатам компьютерного моделирования с обычными сферически-симметричными потенциалами (например, Леннард-Джонса, Морзе, осциллирующем и др. ).

Подобная структура получается также в случайных неупорядоченных шаровых упаковках, которые получают в лабораторных моделях из насыпанных шариков (модель Бернала и др.). В целом эту структуру, которую дают перечисленные аналитические методы, а также лабораторное и компьютерное моделирование, можно считать "идеальной", "стандартной" или исходной структурой простой жидкости, и от нее отсчитывать отклонения реальных структур.

Такая "идеальная" структура в основном определяется, как известно, межчастичным отталкиванием, "жёсткой сердцевиной" частиц. Радиальная функция распределения мало изменяется, если варьировать силы притяжения или вообще убрать их из программы компьютерного моделирования, или даже перейти к потенциалу жёстких сфер при сохранении плотности упаковки, или энтропии, давления отталкивания и др.

Физически обоснованные парные потенциалы в кристаллическом состоянии дают обычно лишь плотнейшие шаровые упаковки ГЦК и ГПУ с координационным числом 12 (без полиморфных превращений). Структуру простой жидкости при небольших перегревах над точкой плавления можно рассматривать как результат размытия плотнейшей шаровой упаковки; это неупорядоченная шаровая упаковка с координационным числом примерно 10-11. При дальнейшем пегреве до  $T \approx 1,5T_{пл}$  и дальнейшем размытии структуры координационное число  $Z$  в простой жидкости уменьшается с 10-11 до 8-9 (рис. 3.20, кривая 1). Отклонения от этой кривой 1 можно рассматривать как вклад иных компонент взаимодействия; в настоящее время, естественно, эти отклонения мы связываем обычно с проявлением направленности и ковалентности связи. В предлагаемой модели такие отклонения следует связывать с проявлением стабилизирующих структуру (или структурных) взаимодействий  $F_{ст}$ .

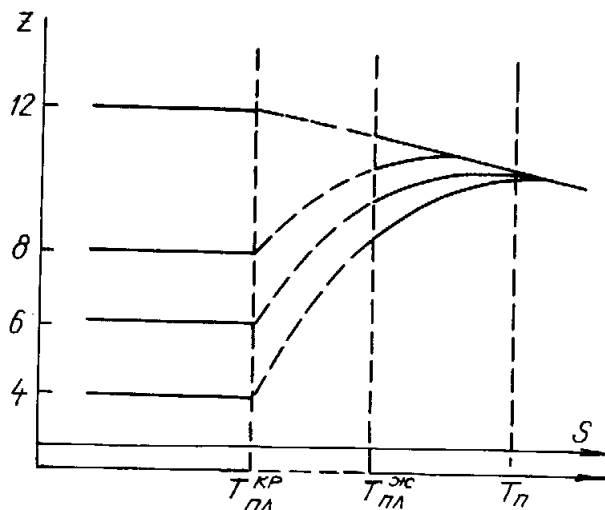


Рис.3.20. Схема изменения координационных чисел при плавлении и перегреве расплава. При температуре  $T_{п}$  перехода в состояние простой жидкости теряются особенности структур предплавления

Отклонения от структуры простой жидкости (или от жидкости жёстких сфер) удобно проследить по известной [125] схеме (см. рис. 3. 20), выражающей зависимость координационного числа  $Z$  от температуры для элементов с плотной ( $Z=12$ ) и рыхлой ( $Z=4, 6, 8$ ) упаковкой в твёрдом состоянии около точки плавления. Зависимость  $Z - T$  для элементов с "рыхлой" упаковкой при высоких температурах практически совпадает с "идеальной" зависимостью простой жидкости. Однако при определённом понижении температуры вместо естественного роста  $Z$  (в результате уплотнения структуры) наступает его понижение. Кривые  $Z - T$  отклоняются от линии простой жидкости и "направляются" соответственно к точкам  $Z=4, Z=6, Z=8$ . Здесь в жидкости уже проявляются, по выражению Данилова В.И. [127], те взаимодействия, которые при более низких температурах "скрепят" атомы в соответствующую кристаллическую решётку. На дифрактограммах и радиальной функции распределения жидкости здесь уже проявляются признаки максимумов, характерных для соответствующих кристаллических решёток. Структуру жидкости в этой области нередко описывают как размытую "рыхлую" решётку кристалла с  $Z=4, 6, 8$  и др.

Сходство рентгенограмм органических жидкостей и кристаллов констатировал, как известно, ещё Г. Стюарт . Возникло представление о сиботаксисах, то есть о динамических группах молекул с некоторым ориентационным и позиционным упорядочением. Так как анализировали органические жидкости, то в духе традиционного подхода представлялось естественным объяснить появление сиботаксисов несферичностью молекул и направленностью связи. Однако В.И. Данилов констатировал затем сходство рентгенограмм жидкости и кристалла и для металлов [127]; к настоящему времени накоплено много таких данных, в том числе и для таких веществ, которым мы не можем приписать направленной

связи или несферичность частиц. Если рассматривать более широкий круг взаимосвязанных явлений по изменению структуры и кинетических свойств в жидком и твёрдом состоянии, то недостаточность ссылок на направленность связи становится уже вполне очевидной. Так, мы не можем приписать направленность связи 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 другие.

На примере хорошо изученных превращений в твёрдом состоянии видно, что действительные структуры и их перестройки значительно сложнее тех превращений, которые можно получить в модели с направленными связями. Так, у полония насчитывается шесть полиморфных модификаций, у многих соединений их больше 10. Имеются весьма сложные структуры с десятками атомов в элементарной ячейке. Если учесть политипические превращения, то число модификаций, сложность и размер элементарных ячеек ещё многократно возрастут [128]. В решётках политипических кристаллов период решетки  $d$  может достигать сотен и даже тысячи атомных диаметров ( $d \sim 1$  мкм). Нет надежды адекватно объяснить такие факты на основе ковалентности и направленности обычных короткодействующих связей; для адекватного объяснения необходимы дальнего действия с радиусом порядка коллоидного параметра ( $d \approx R \approx L \approx 1$  мкм).

Выявлены сложные закономерности и определённое единообразие в изменении кристаллической структуры элементов [104]. При низких температурах многие элементы образуют сложные решётки с низким координационным числом, которые объясняют обычно направленностью связи. Повышение температуры приводит к плотным ГЦК и ГПУ, характерным

для сферически - симметричных парных взаимодействий. Дальнейший нагрев приводит, однако, к решётке ОЦК, для объяснения которой снова приходится прибегать к направленным взаимодействиям [104]. Железо - единственный элемент, у которого решётка ОЦК реализуется ещё и перед структурой ГЦК ( $\delta$ -железо). В аморфном и жидком состояниях проходят, вероятно подобные же превращения, но в более размытом виде; так, превращения в жидких силикатах повторяют переходы в кристаллическом кремнезёме. Такие перестройки структуры продолжаются, видимо, и после расплавления основного вещества (сеткообразователя), например  $\text{SiO}_2$  при  $1710^\circ\text{C}$ . И в этой области выявляются особенности политерм и другие признаки превращений. По особенностям политерм выявляется значительно больше превращений, чем было известно в твёрдом состоянии.

Следует отметить, что число вновь обнаруживаемых структур (стабильных и метастабильных) и полиморфных превращений резко выросло в связи с освоением методов глубокого переохлаждения и стеклования металлов. Выявлены, в частности, очень необычные "квазикристаллы" без периодической структуры, хотя и с дальним порядком. Нет надежды объяснить все эти факты на основе той же ковалентности и направленности связи. Огромное разнообразие, "прихотливость", сложность кристаллических структур и переходов между ними не удастся свести к влиянию направленных электронных облаков, вытянутых по координатным осям под прямыми углами друг к другу. Здесь, как и при объяснении кинетического затвердевания (глава 2), требуется введение более сложных и далекодействующих эффектов.

### 3.5. 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.3.21, а) [129].

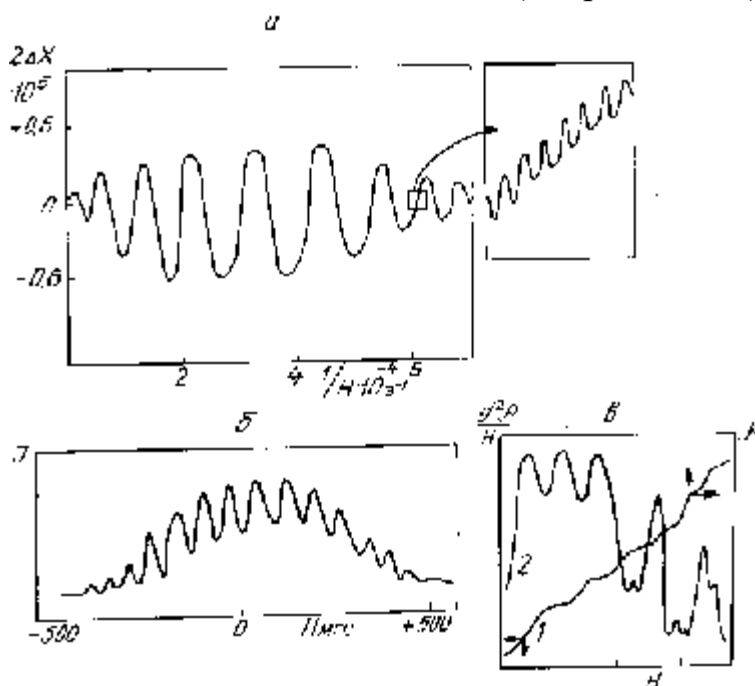


Рис. 3.21 Квантовые осцилляции электронных свойств твёрдого тела: а -кривая намагничивания [129], б-зависимость тока через переход Джозефсона от магнитного поля [12]; в - зависимость холловского сопротивления в магнитном поле (1) и магнитосопротивления в солях Бенгарда (2) [129,28]

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.3.21, в, кривая 1) и изменение электросопротивления в солях Бенгарда [130] (см. рис.3.22, 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 углеводородов в зависимости от длины цепи [131].

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, не приводят их в итоговых данных, трактуют их 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.

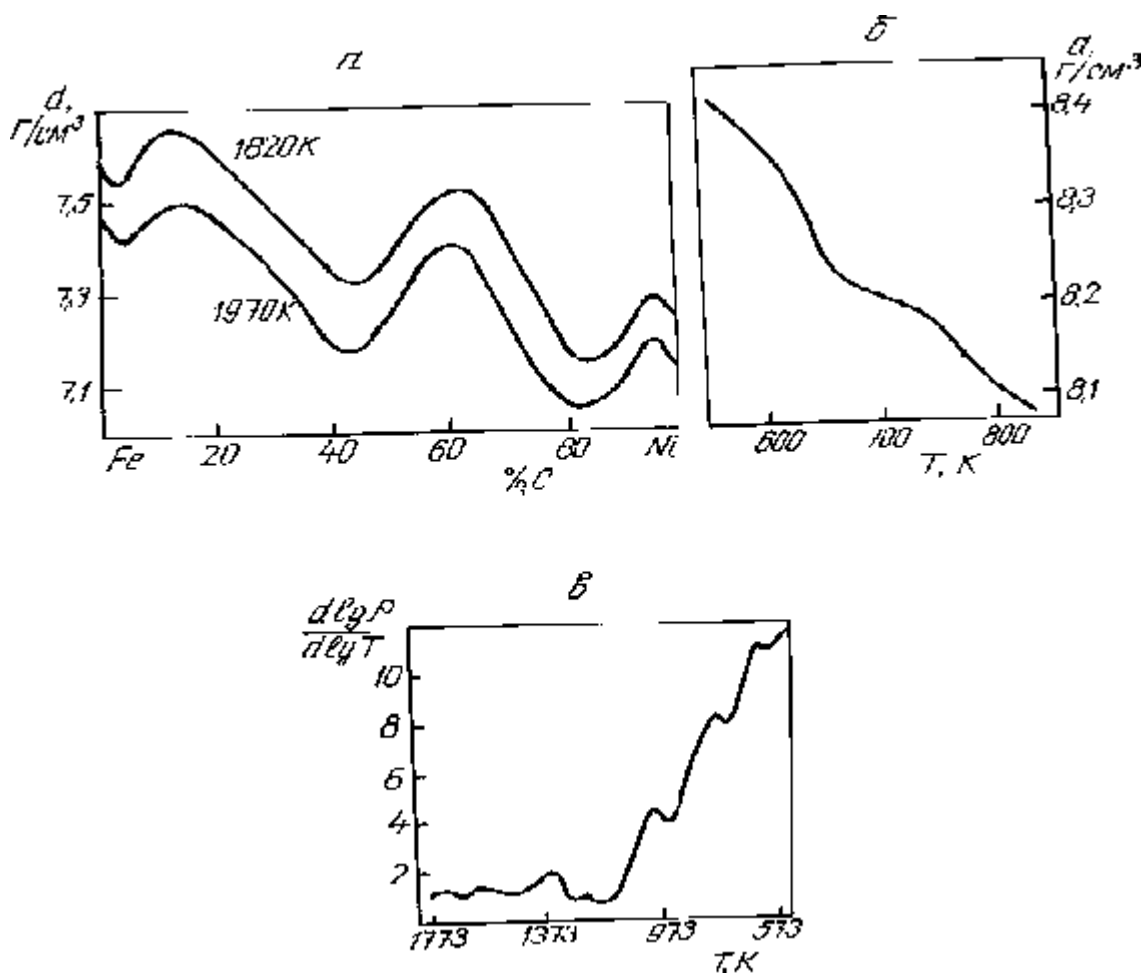


Рис. 3.22. Примеры осцилляций атомарных свойств расплавов: а - изотермы плотности расплавов системы Fe-Ni, б - политерма плотности эвтектического сплава Pb - Sn [132], в - политерма электропроводности бисиликата натрия [124]

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 "держатся" на квантовых запретах. 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  $S$ .

В 70-е годы нами было отмечено [21,22], 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 (см. рис. 3.10, 3.11), а также прецизионные измерения плотности расплавов по поглощению излучения [132] (рис. 3.22, 3.23, 3.24).

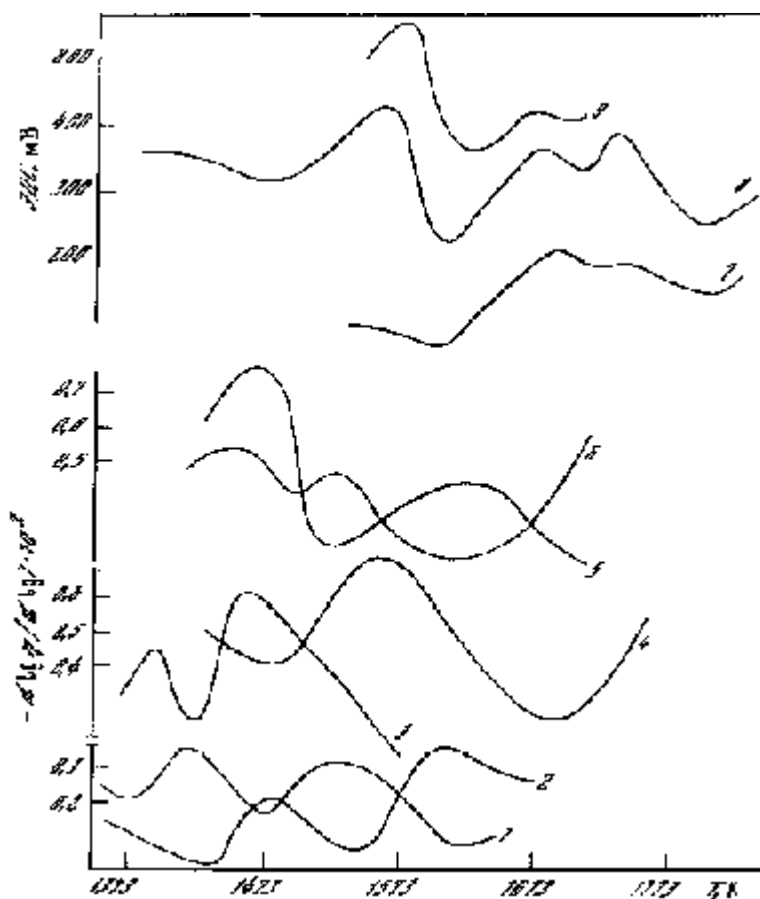


Рис.3.23. Осцилляции термоэдс и политерм вязкости силикатных расплавов [123]

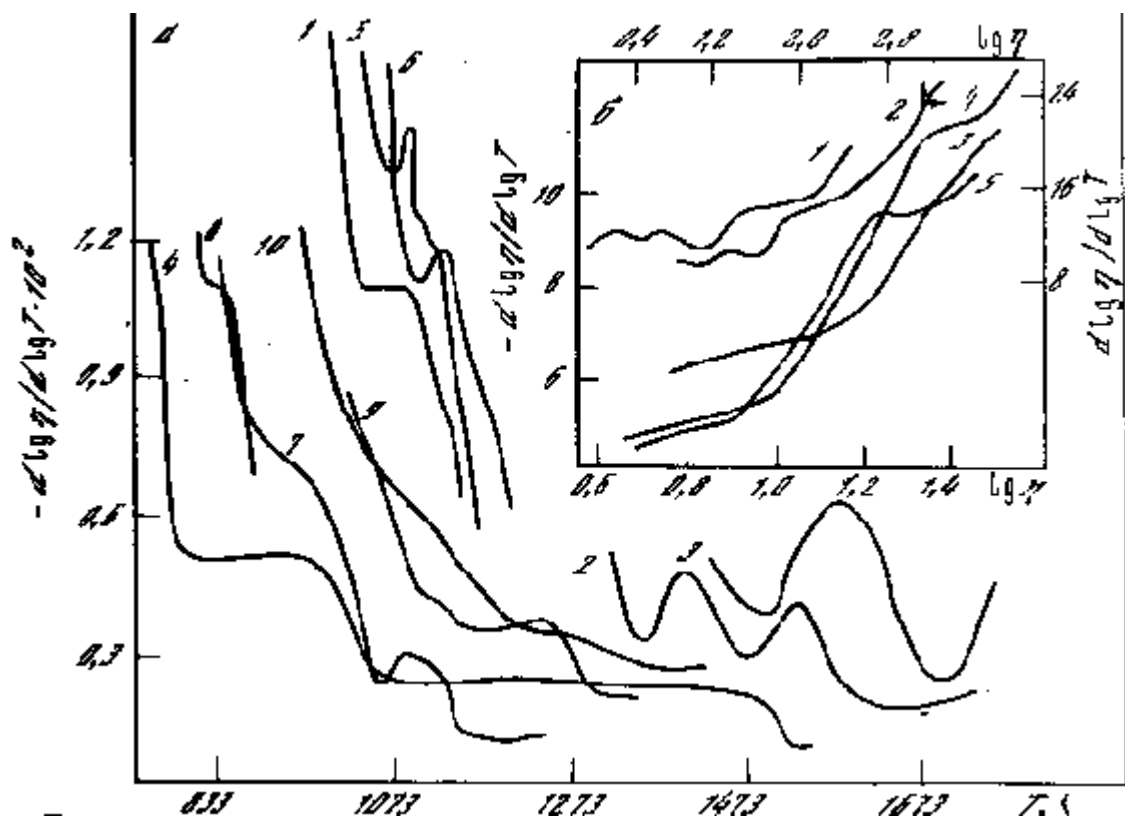


Рис. 3.24. Политермы температурного коэффициента вязкости оксидно-солевых расплавов [123]

Много осцилляций выявляется на политермах и изотермах вязкости и других свойств расплавов на основе железа, а также на основе других переходных металлов [24, 25]. Отмечены осцилляции на политермах скорости звука в полупроводниковых расплавах, термоэдс и растворимости в ионных. 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.



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  $\Delta S$  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. 4.17); в среднем волна приходится на интервал  $\Delta S \approx 0,3R$ . В системах Fe - Cr, Fe - C, Al - Ti разность свойств и  $\Delta S$  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  $\Delta T$  несколько превышает 10%, а изменение энтропии  $\Delta S \approx 0,3R$ . Осцилляции на политермах вязкости силикатных расплавов при 1500 - 2000 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  $\Delta S \approx 0,3R$  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.

Таким образом, 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 квантовой природе затвердевания.

### 3. 6. КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ И ГЕНЕРАЦИЯ ТУРБУЛЕНТНЫХ ПУЛЬСАЦИЙ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОТОКЕ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

#### 3.6.1. ВВЕДЕНИЕ

Эта статья - в лучшем случае недоразумение. Весь этот вздор, вероятно, навеян некритическим восприятием популярной литературы... и отражает особенности научной биографии автора.

( Из рецензии в журнале "Расплавы" )

Основные результаты гидродинамики получены в предположении, что текущая жидкость является простой ньютоновской жидкостью, не имеющей квазикристаллических или твердоподобных свойств. Считается, что сопротивление  $\tau$  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. Физической основой этого представления о простой ньютоновской жидкости, на котором строится основная часть гидродинамики, является теория простой жидкости, то есть, в конечном счёте, традиционная молекулярная модель жидкости.

Но реальные жидкости, в частности, вода, имеют, очевидно, зернистую структуру, склонны к застудневанию и др.; их сопротивление течению содержит, очевидно, элементы твердopodobного сопротивления и не сводится к одним лишь вязким силам  $\tau = V \cdot \eta$ . Поэтому можно ожидать проявления в гидродинамике тех же трудностей, как и в современном истолковании квазикристаллических свойств, тот же разрыв теории и эксперимента, математизацию 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. Такие предположения были здесь исходными при рассмотрении гидродинамической теории турбулизации потока или теории генерации турбулентных пульсаций и, по нашему мнению, в основном оправдались.

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. Но если теория позволяет убедительно получить лишь стационарные или ламинарные течения, то реальные потоки при больших  $Re$  являются турбулентными. Это противоречие, видимо, еще недостаточно осознано и обычно воспринимается в смягченной форме как некоторая неясность теории, вызванная несовершенством математического аппарата.

Считается, что более совершенная математика позволит получить из гидродинамических уравнений реальную турбулизацию потока; видимо, это аналогично обсуждавшемуся в параграфе 1.3 предположению о том, что более совершенная математика позволит получить затвердевание в молекулярной модели, даже при потенциале жестких сфер и что качественно иной подход свидетельствует лишь о "неграмотности" исследователя. Психологической основой таких мнений является тот факт, что нам легче примириться с несовершенством используемого математического аппарата и труднее принять

необходимость изменений в устоявшихся привычных физических основах теории. В результате обсуждений этих материалов со специалистами современной теории турбулентности сложилось впечатление, что для достижения понимания и согласия с "квазикристаллическим" подходом здесь потребуется не менее трудная психологическая ломка, чем в описанных выше дискуссиях по самим квазикристаллическим свойствам или при обсуждении отсутствия затвердевания в традиционной молекулярной модели (см., например, выдержку из рецензии, вынесенную в эпиграф).

### 3.6.2. ИСТОРИЯ ВОПРОСА (по работам [12, 53, 133, 134])

Предположение о простой ньютоновской жидкости, на котором строится основная часть гидродинамики, является очень давней и очень устоявшейся традицией. Еще Ньютон анализировал вязкое сопротивление течению; 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 нулевой вязкости, то есть для случая идеальной жидкости; " во времена наибольшего расцвета гидродинамики, то есть 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 вращающегося цилиндра или крыла. Разрабатывался мощный математический аппарат.

Переход к более практическим задачам потребовал, однако, анализа турбулентности. Расчёты сопротивления турбулентных потоков, скорости процессов переноса в них вышли на первый план в связи с практическими задачами движения подводных и надводных аппаратов, реакторов с интенсивными потоками, в связи с авиацией и др. На этой стадии проблеме турбулентности посвящаются многие работы выдающихся физиков и математиков, выполненные на очень высоком математическом уровне.

В прошлом веке, во времена Рейнольдса, вопрос о турбулизации 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 ?

При малых числах Рейнольдса реальные течения соответствуют стационарным решениям теории  $V_0$ ; скорость движения в каждой точке постоянна во времени. При больших  $Re$  такое течение становится неустойчивым; возбуждаются колебания скорости; появляются объёмы жидкости различного масштаба, движущиеся со своими скоростями, отличными от средней скорости потока. Их называют турбулентными пульсациями. Наступает пространственно - временной хаос, поток турбулизуется. Практически важные большие потоки обычно турбулентные, и почти вся энергия их расходуется именно на возбуждение турбулентных пульсаций. Так, для движения большого корабля необходима мощность порядка  $10^7$  ватт, тогда как при ламинарном стоксовском обтекании его (или при обтекании эквивалентного шара) достаточна была бы мощность порядка  $10^1$  ватт, на 6 порядков величины меньше.

При анализе устойчивости стационарного (ламинарного) течения обычно берётся стационарное распределение скоростей  $V_0$  и на него накладывается малое возмущение, например, синусоидальное,  $V_1(r,t)=A*\sin(\omega t+kr)$ , и выясняется, при каких условиях это возмущение будет не затухать, но возрастать со временем ?

Решение этой основной исходной задачи дало бы ответ на главные вопросы: какие характеристики жидкости и потока ответственны за возбуждение колебаний скорости и турбулизацию ? Каков механизм процесса ? и др.

Основной и очень интересный для нас факт состоит в том, что такая задача легко и сразу решается, если принять во внимание твердоподобное сопротивление (см. ниже); однако при современном подходе такой вариант остается психологически неприемлемым (или не замечается), а обсуждаемую основную задачу обычно стремятся решить при традиционном допущении о простой ньютоновской жидкости [133, 134], что приводит к большим сложностям. Чтобы приблизиться к решению, часто исследователи идут по пути усложнения математики. Часто исследование становится "крайне сложным" [53], а получаемые уравнения - труднообозримыми. В этом смысле физические причины турбулизации остаются невыясненными, и "последовательная теория турбулентности принадлежит ещё будущему" [133].

В динамических моделях получают (обычно с помощью компьютера) пульсации и вихри, близкие к реальным, но для этого приходится использовать системы дифференциальных уравнений, довольно далёкие от реальных гидродинамических уравнений [133]. В других случаях система, эволюционирующая в соответствии с обычными гидродинамическим уравнением Навье-Стокса, возмущается соответствующими внешними силами.

Рассмотрено, например, течение жидкости с отрицательной вязкостью (без анализа возможных физических причин появления отрицательной вязкости у реального вещества). Гидродинамические структуры сближаются также с самоорганизующимися структурами сильно неравновесных систем или систем нелинейной динамики, или со структурами, полученными в синергетике, например, на основе формальной кинетики типа "хищники - жертвы" [133].

Предлагаются, получают определенное распространение, а затем сменяются другими математические модели турбулизации. Так, к настоящему времени почти общепризнанной стала неадекватность модели Ландау. Однако возможные будущие успехи теории представляются обычно именно на этом пути, подобно тому, как будущие успехи молекулярной теории затвердевания представляется обычно в виде все более математически совершенных определений парных потенциалов методами квантовой теории связи и все более точных расчетов кинетических коэффициентов из этих потенциалов.

Здесь не ставится цель дать какой-то обзор предлагавшихся математических моделей турбулентности; приведем лишь авторитетные итоговые оценки их результатов. Так, согласно [53], стремление решить задачу математическими средствами, не затрагивая физических основ, приводит к "чисто математической" теории, которая "пока мало что даёт". Распространено также мнение, что все результаты, полученные в этом вопросе за последнее столетие (со времен Рейнольдса), не столь существенны. Так, по выражению Р. Фейнмана, этот вопрос "свыше ста лет назад отставлен наукой в сторону", так как не удастся "математически безупречно проанализировать его" [12]. В то же время сохраняется убеждение, что более совершенная математика дала бы всё, что нужно; описала бы основные особенности течения в предположении  $\eta = \text{const}$ , без каких-либо добавок или поправок на твёрдоподобные свойства, что "... в одном простом наборе уравнений ... скрывается огромное разнообразие поведений. Все это решения одного и того же уравнения при различных значениях  $Re$ . 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, за исключением очень малых чисел Рейнольдса ..." [12].

Известно также следующее противоречие теории турбулизации с опытом. Так как  $Re = VL/\nu$ , то приближение к идеальной жидкости, то есть к нулевой вязкости, соответствует переходу к очень большим значениям  $Re$ . Между тем теория идеальной жидкости (то есть при нулевой вязкости) дает простейшие решения; в частности, здесь должно выполняться сохранение ротора, не должны образовываться вихри. В то же время эксперимент дает при наибольших  $Re$  сложнейшие течения с максимальной хаотичностью и

наибольшим вихреобразованием; такие течения "меньше всего похожи на простейшие решения для идеальной жидкости" [12].

Разрабатывается и гидродинамика жидкостей с переменной вязкостью, с пределом прочности ( жидкость Бингама, суспензии, студни, коллоиды и др.). Но рассматриваются в основном ламинарные течения таких жидкостей. Обычно считается также, что подобные неньютоновские свойства присущи лишь некоторым экзотическим жидкостям; это исключения из общего правила. Основные объекты гидродинамики, например, вода, считаются обычно простыми ньютоновскими жидкостями.

При решении практических задач, при описании реальных турбулентных потоков, приходится обычно не рассчитывать на современную "чисто математическую" теорию турбулентности, которая "пока мало что дает", но анализировать эмпирические и полуэмпирические закономерности, прибегать к соображениям размерностей, теории подобия, вести анализ безразмерных критериев и др.

Накоплен обширный экспериментальный материал по турбулентным потокам. Исследованы спектры пульсаций, возмущений, а также автокорреляционные функции скоростей, статистика вихрей и др. Интересные результаты даёт изучение гидродинамических структур - регулярных образований в потоке. В частности, экспериментаторы различают подковообразные, шпилькообразные, спиральные вихри; линейные, плоские, объёмные решётки вихрей и других структур, в том числе с дефектами, дислокациями, модулирующими волнами; структуры Тейлора, Куэтте и др. Найдены интересные закономерности эволюции таких структур и усложнения их с ростом  $Re$  ( удвоение периода колебаний, синхронизация частот, бифуркации и т.д.). Развитая турбулентность представляется как пространственно - временной хаос взаимодействующих структур, обычно вихрей или пульсаций [133], с сохранением в спектре возмущений соответствующих выделенных частот.

Однако этот богатый экспериментальный материал по нестационарным течениям почти не поддается анализу в рамках существующей "математизированной" теории турбулентности, подобно тому, как обширный материал по механическим свойствам и прочности металлов практически не поддается обобщению в рамках традиционной молекулярной теории. Было бы очень интересно проанализировать этот богатый материал с учётом новых данных о твёрдоподобном сопротивлении течению.

### 3.6.3. МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ ПУЛЬСАЦИЙ В ПОТОКЕ ПРИ ТВЕРДОПОДОБНОМ СОПРОТИВЛЕНИИ ТЕЧЕНИЮ

Из приведенного обзора видно, что задачу о генерации пульсаций или о самопроизвольном нарастании возмущений практически не удастся решить при

традиционном подходе. Между тем эта задача решается легко, в рамках простейших уравнений для колебаний, если учесть твердоподобные свойства жидкости, в частности, выявленные в параграфе 3.2. Генерацию колебаний при этом можно проследить даже на простейших примерах течения и на общеизвестных "популярных" аналогиях.

Как отмечено в параграфе 2, твердоподобное сопротивление застудневшей жидкости  $f$ , в отличие от обычного вязкого, убывает, но не возрастает с ростом скорости сдвига  $v$ :  $f = kv + c$ , причём в случае вязкого сопротивления  $c = 0$ , а коэффициент  $k$  пропорционален или равен вязкости. Равенство  $k = \eta$  выполняется, в частности, если угловая скорость течения  $V = d\Theta/dt$  численно равна линейной скорости течения, а площадь равна единице. Будем далее предполагать этот случай,  $k = \eta$ . В "твёрдоподобном" случае  $k < 0$ , "с" велико. Для малых колебаний, развивающихся в узком интервале скорости  $V$ , коэффициент  $k$  можно заменить производной  $df/dV$ .

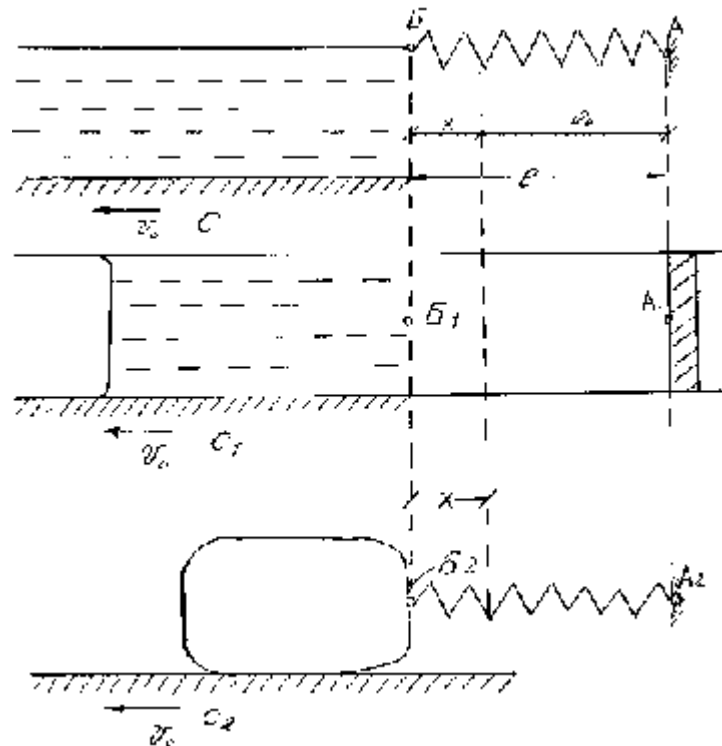


Рис. 3. 26. Схема к выводу уравнений усиления колебаний скорости течения при твёрдоподобном сопротивлении. Концы пружинок А, А1 и поршень А2 неподвижны, опоры С, С1 и трубка С2 равномерно движутся влево. 2-стационарное растяжение пружинок и газа, Х- добавочное колеблющееся удлинение

Для простоты рассмотрим примеры течения, соответствующие одномерной динамике материальной точки, а не трёхмерной динамике сплошной среды. Пусть опорные плоскости С, С1 с трубкой С2 (рис. 3.26) равномерно движутся

влево со скоростью  $V_0$ . Идёт течение, так как рассматриваемый объём жидкости удерживается упругим элементом - пружинкой с закреплённым концом А или объёмом газа под закреплённым поршнем А<sub>1</sub> (Рассматриваемые объёмы жидкости (см. рис. 3.26) можно считать микрообъёмами в потоке; внутри самих микрообъёмов течение считается ламинарным. ). Как всегда, имеется стационарное решение, в данном случае очевидное: течение идёт со скоростью  $V_0$ ; точки Б, Б<sub>1</sub>, Б<sub>2</sub> неподвижны; силы инерции  $f_{in} = m \cdot d^2x/dt^2$  равны нулю; пружинки (или газ в случае "б") растянуты до такой длины  $l_0$ , что сила упругости  $f_y = K_2 \cdot l$  компенсирует силу вязкости  $f = \eta V$ .

Добавим к стационарному течению  $V_0$  малое возмущение; для этого дополнительно растянем пружинку на  $x$  ( $l = l_0 + x$ ) и придадим течению (смещению  $x$  точек Б, Б<sub>1</sub>, Б<sub>2</sub>) дополнительную скорость  $V_1 = dx/dt$ . Сила упругости возрастает на  $f_y = K_2 x$ , вязкое сопротивление на  $f = k V_1$ . Получится обычное [135] уравнение колебательного движения:

$f_{in} + f + f_y = 0$  или  $m \cdot d^2x/dt^2 + k \cdot dx/dt + k_2 x = 0$  с решением [135]:

$$x = A \cdot \exp(-k/2m) \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi) \quad (2.2)$$

Частота колебаний  $\omega$  равна  $\omega = (k_2/m)^{1/2}$ .

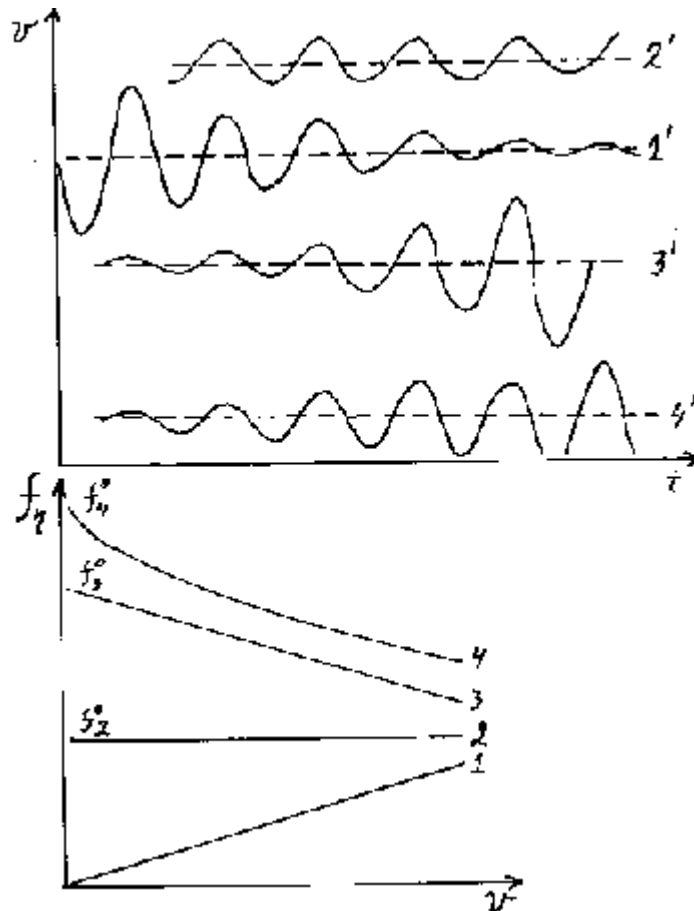




Рис. 3.27. Усиление колебаний скорости течения. При вязком сопротивлении(1) колебания затухают; при постоянном сопротивлении (коэффициенте трения) (2) колебания неизменны (2); при "твёрдоподобном" сопротивлении (3,4) колебания усиливаются и переходят в движение скачками (3I,4I)

Интересно следующее: в показателе экспоненты в (2.2) стоит угловой коэффициент "k" зависимости  $f = kV + c$  или производная  $df/dv$ . При вязком сопротивлении  $f = kV$ ,  $k = \eta > 0$  и, естественно, колебания затухают, причем скорость затухания пропорциональна вязкости. Но в "твёрдоподобном" случае  $k < 0$  и получается не затухание, но экспоненциальное усиление колебаний. При этом по абсолютной величине  $k$  обычно много больше  $\eta$ ,  $abs(k) \gg \eta$ , поэтому колебания усиливаются быстрее, чем затухают.

Это соответствует следующему реальному случаю: поток может быстро турбулизироваться при прохождении какого-либо сопротивления, затем медленно успокаиваться. Турбулентный "след" после прохождения корабля может быть заметен, например, в течение часа.

В неподвижной жидкости затухание колебаний определялось бы величиной полного сопротивления  $f = kv + c$ . При рассматриваемом вынужденном течении в случае  $k < 0$  происходит усиление колебаний, несмотря на то, что полное сопротивление  $f$ , конечно, положительно, и обычно велико по сравнению с вязким. Полное сопротивление  $f$  в среднем компенсировано внешней движущей силой и затухание или усиление колебаний определяется производной  $df/dv$ . Если колебания усилятся настолько, что полная скорость  $V = V_0 + V_1$  в какой-то момент станет нулевой, усиление прекратится (кривая 4, на рис.3.27). Эксперимент также свидетельствует о том, что отрицательные абсолютные скорости пульсаций ( $V_0 + V_1 < 0$ ) не появляются даже при очень интенсивной турбулентности; другими словами, скорости пульсаций относительно потока  $V_1$  не превышают скорости самого потока  $V_0$ .

Физически усиление колебаний можно пояснить так: дополнительная сила, возникающая из-за колебательного движения (или приращение силы сопротивления  $\Delta f = f(V_0 + V_1) - f(V_0)$  всегда направлена по скорости колебательного движения и усиливает его, если  $f = kV + c$  и  $k < 0$  (кривые 1, 1', 3,3', на рис. 3.27). В ньютоновском случае дополнительная сила направлена против скорости и тормозит колебания. Постоянная часть сопротивления "с", не зависящая от  $V$ , не влияет на колебания. Увеличение "с" лишь увеличивает стационарное растяжение пружинки  $l$  и общее сопротивление движению; при постоянном сопротивлении  $f = const = c$  колебания остаются свободными незатухающими (кривые 2, 2', на рис. 3.27). Полное сопротивление движению в твёрдоподобном варианте 3 (см. рис. 3.27) равно сумме большого постоянного сопротивления  $f_3$ , не влияющего на колебания, и отрицательной квазивязкости

$\eta' = df/dv < 0$ , усиливающей колебания. Отметим, что динамику гипотетической жидкости с отрицательной вязкостью рассматривали Яненко Н.Н. и Маслова А.Б.

Работа  $A$  усиления колебаний при  $\eta < 0$  ( или работа их торможения при  $\eta > 0$  ) выразится интегралом:  $A = \int f dx = - \int \eta V dt$ , а полное сопротивление течению возрастет из-за возмущения и генерации колебаний на величину  $F = A/Vt$ .

Если в схему рис. 3.26 ввести вместо одной две или несколько пружинок различной жесткости, то получаются, соответственно, суперпозиции двух или нескольких колебаний с разными частотами. В реальных системах, в отличие от простых случаев (см. рис. 3.27,а,б,в) , имеется множество упругих элементов с различной жёсткостью и, соответственно, не одна собственная частота колебаний, а целый спектр их. Так, собственная частота сжатия-растяжения  $\omega$  для столба воды длиной 1 м составляет примерно 2000 герц, так как сжимаемость воды  $\chi = 5 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$  . Таким же колебаниям металлической трубы соответствуют более высокие ультразвуковые частоты, а воде с 10 % пузырьков газа - низкие звуковые ; такой поток "журчит". Согласно формуле (2.2) твердоподобные сопротивления одинаково усиливают колебания по всем собственным частотам, не изменяя распределение энергии колебаний в спектре.

В реальных потоках возбуждается множество колебаний от ультразвуковых микропульсаций с частотой больше  $10^4$  герц до медленных крупномасштабных автоколебаний с частотами, например,  $(10^0 - 10^{-2})$  герц.

### 3.6.4. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ИЗВЕСТНЫМИ ПРИМЕРАМИ ГЕНЕРАЦИИ КОЛЕБАНИЙ.

#### БИЕНИЯ ПРИ СУХОМ ТРЕНИИ. АВТОКОЛЕБАНИЯ

Возмущения в потоке растут, согласно предлагаемой схеме, по тому же механизму, как известные биения при сухом трении или автоколебания. Рассмотрим грузик, который тянут по твёрдой поверхности пружиной (см. рис. 3.26). Результат зависит от свойств поверхностей и жёсткости пружинки, но обычно грузик движется неравномерно, скачками. Если даже задать сначала равномерное движение, то быстро вырастут колебания скорости, переходящие в скачки. Как известно, "трение покоя больше трения скольжения", коэффициент трения  $K = f/P$  (  $P$ -вес) может составлять, например 0,5 в покое (  $V = 0$  ),  $K = 0,3$  при медленном движении со скоростью  $V = 1 \text{ см/с}$  и 0,25 при  $V = 10 \text{ см/с}$  [121]. Кривая  $f - v$  естественно имеет "твёрдоподобный" характер типа кривой 4 (см. рис. 3.27). Поэтому численное интегрирование уравнений движения даёт нарастание колебаний скорости, а затем переход к движению скачками ( кривая 4 на рис. 3.27). После этого в согласии с действительностью всё движение состоит из "прилипаний", когда скорость равна нулю, и скачков. "Прилипший"

( $V = 0$ ) грузик через определённое время срывается нарастающим натяжением пружинки; трение убывает и происходит разгон грузика, пока он не догонит пружинку и не "прилипнет" к поверхности снова из-за падения движущей силы - натяжения пружинки.

Движение скачками возможно и в том случае, когда трение скольжения постоянно, не зависит от скорости,  $K = \text{const}$ , но имеется лишь одно повышенное значение  $K$  при  $V = 0$ , увеличенное трение покоя. Правда, при этом отсутствует усиление колебаний (нет участка кривой  $f(V)$ , где  $df/dv < 0$ ), но движение скачками сохраняется, если оно вызвано начальными условиями. Этот случай приводится иногда в учебниках механики для объяснения таких явлений, как скрип передвигаемого стула, открываемой двери и др. Характерный скрип, возникающий при трении таких твёрдых поверхностей, имеет частоту, например, порядка 100 герц, а движение идёт скачками величиной 0,1 - 1 мм при полной скорости 1 - 10 см/с. Введение жидкой смазки может устранить скачки и скрип, так как твердоподобное сопротивление сменяется жидкостным.

При обработке металла резанием в определённых режимах резец идет скачками, оставляет волнистый след и создаёт нежелательные вибрации; они также устраняются смазкой.

При резании (или разламывании) студня нож или трещина обычно продвигаются скачками и оставляют характерный волнистый рельеф с длиной волны (скачка), например, 10 - 100 микрон [120]. Подобные колебания генерируются, очевидно, и при сдвиге в застудневшей жидкости.

Другой широко известный пример генерации колебаний дают автоколебания, то есть 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.

Так, один из "классических" примеров хорошо изученного потока - это обтекание цилиндра; при увеличении  $Re$  примерно до 200 поток переходит в "периодический" и направление основной струи за цилиндром начинает колебаться с периодом порядка 1 с [12]. При уклонении струи от оси потока сопротивление возрастает, и возникающее добавочное сопротивление может служить здесь квазиупругой возвращающей силой.

Иногда увеличение скорости потока приводит к резкому изменению характера течения или режима обтекания таким образом, что сила сопротивления потоку уменьшается,  $dF/dV < 0$  для потока в целом. Так, при обтекании цилиндра, если  $Re$  возрастает от  $2 \cdot 10^5$  до  $3 \cdot 10^5$ , то "периодический турбулентный" режим обтекания переходит в "отграниченный" и сила сопротивления  $F$  падает в 1,8 раза [12], несмотря на ускорение течения в 1,5 раза. Так как  $dF/dV < 0$ , то сопротивление такого потока способно усиливать колебания и действительно раскачивает цилиндр в целом, например, перископ, в соответствии с формулой (2.2), подобно тому, как трение усиливает колебание грузика в случае 2 (рис. 3.26), хотя причина падения сопротивления здесь сложнее и связана не с твердоподобным сопротивлением непосредственно, но через изменение режима обтекания. Здесь уменьшение сопротивления при ускорении потока прямо выявляется на опыте, и его признание не связано с психологическими трудностями; генерация автоколебаний широко изучается, в частности, методами теории подобия; для их анализа используют критерий Стурхольда и др. [53].

### 3.6.5. КОНЦЕНТРАЦИЯ ТЕЧЕНИЯ В ОТДЕЛЬНЫХ ПЛОСКОСТЯХ

Выше рассмотрена генерация или усиление колебаний скорости течения в данной плоскости; рассматривается неравномерность течения по времени. Однако при твердоподобном сопротивлении будет возбуждаться и неравномерность в распределении течения по параллельным плоскостям, в которых оно развивается (то есть по плоскостям, параллельным вектору скорости сдвига). При твердоподобном сопротивлении, когда  $f = kV + c$ ,  $k < 0$ , течение будет концентрироваться в некоторых плоскостях. Если даже исходное распределение течения по плоскостям близко к равномерному, в той плоскости, где оно оказалось несколько быстрее, сопротивление  $f$  будет меньше, что даст ускорение течения и дальнейшее уменьшение сопротивления, дальнейший рост  $V$  и уменьшение  $f$  и т. д. При линейной зависимости  $f$  от  $v$  получится экспоненциальное ускорение течения в этой плоскости, то есть самоускоряющееся нарастание неравномерности течения.

Подобные процессы действительно наблюдаются в твердых телах, особенно при деформации монокристаллов, когда им не мешают межзёрные границы. Так, при медленном растяжении монокристалла цинка всё течение сосредоточивается в одной или нескольких плоскостях скольжения; вся деформация идёт через "соскальзывания" и "защёлкивания" скольжения в какой-то плоскости, часто с характерным звуком, с потрескиванием [12]. Отметим, что физической причиной уменьшения сопротивления  $f$  с ускорением течения, с ростом  $V$ , является ослабление в результате течения тех структур, которые поддерживают жесткость сетки или решетки, прочность и вязкость.

Неограниченное развитие такого процесса привело бы к разрушению образца ( кристалла или жидкости ) по рассматриваемому сечению. Однако обычно в кристалле разупрочнение деформацией сменяется упрочнением, "наклёпом" и течение в плоскости " защёлкивается". В жидкости прекращение быстрого течения, сконцентрированного в определённой плоскости или на "поверхности тангенциального разрыва", может идти по механизму " разбалтывания" этой плоскости, самопроизвольного роста возмущения или "ряби" на такой плоскости [134].

В монокристаллах плоскости скольжения, в которых сосредоточена почти вся деформация, выявляются металлографически или видны визуально. У вязких жидкостей также видны после перемешивания подобные полосы скольжения. Так, в охлаждённом глицерине (например, при температуре  $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta \sim 10\text{ Па}\cdot\text{с}$ ) после перемешивания в течение нескольких минут видны подобные более светлые полосы, по которым прошла наибольшая деформация сдвига.

### 3.6.6. 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 (с ненулевой вязкостью) при обтекании шара, цилиндра, при плоскопараллельном 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. Появление вихрей часто является первым признаком несоответствия реального течения теоретическим решениям. Представление о неоднородности течения в реальной жидкости позволяет устранить и это противоречие теории и эксперимента.

Действительно, если в жидкости имеется градиент горизонтальной скорости  $V$  по высоте  $h$ , то взвешенный в ней твёрдый шарик будет поворачиваться со скоростью  $\omega \approx dV/2dh$  из-за разности скоростей  $V = 2R \cdot dV/dh$  на уровне верхнего ("h" велико) и нижнего полюсов шарика (рис. 3.28).

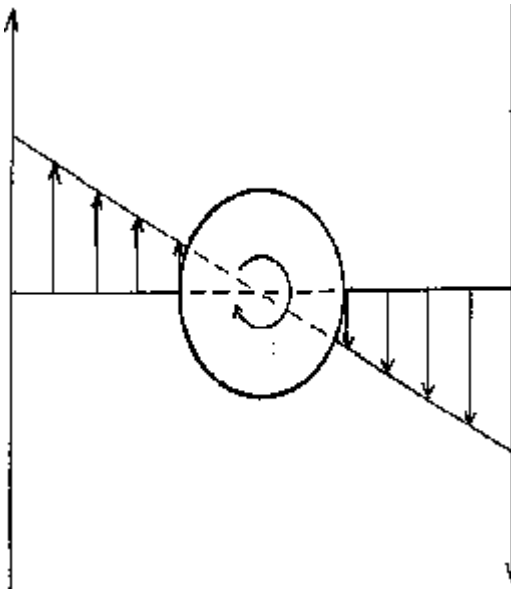


Рис. 3.28 Схема генерации вихря при существовании застудневших участков жидкости, перемещающихся и вращающихся как целое

Если в жидкости имеется взвесь таких шариков радиусом  $R$  или "застудневших" недеформируемых участков самой жидкости, и на них приходится доля  $1 - \alpha$  массы, то в результате течения появляется момент вращения  $M$ , равный примерно:

$$M = 1/6(1-\alpha)R \cdot dV/dh$$

на единицу массы жидкости. По интенсивности вихреобразования можно оценить размер  $R$  "застудневших" участков. Например, в опытах по обтеканию цилиндра 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. При медленном течении ( $Re < 20$ ) величины  $M$  и  $R$  незначительны. Рост вихрей, как и рост турбулентности с увеличением скорости  $V$ , соответствует увеличению масштаба неоднородности течения.

Вполне естественно, что 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 недеформируемые области велики и более устойчивы. Для таких жидкостей разработаны специальные методики измерения моментов  $M$  вращения сил, возникающих при сдвиге; вискозиметрия заменяется реометрией [32].

Таким образом, традиционные решения не отражают вихреобразования, как и генерацию пульсаций. Вихреобразование или появление моментов вращения  $M$  также объясняется при учёте неоднородности течения, при учете существования застудневших участков жидкости, которые перемещаются и поворачиваются при течении как целое.

### 3.6.7. ОБЪЕМНАЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ТУРБУЛИЗАЦИЯ

Согласно традиционной точке зрения, колебания скорости усиливаются в объёме потока, турбулентные пульсации генерируются в объёме. Поверхности твёрдых тел, обтекаемых потоком, дают лишь граничные условия  $V = 0$  решений для потока [12]. С предлагаемой точки зрения причина турбулизации - твёрдоподобные свойства жидкости. Простая жидкость или газ в объёме не имеет таких свойств, а имеет их лишь в околоповерхностных слоях, где свойства жидкости изменены далекодействующим полем структурных эффектов твёрдой подложки. Генерация пульсаций может идти лишь в околоповерхностных слоях. У непростых жидкостей возможны как поверхностная, так и объёмная турбулизация.

Автоколебания, пульсации и турбулентность развиваются и в потоках газа, хотя и в меньшей степени по сравнению с жидкостью. На границе твёрдое тело - газ также возможны, видимо, "прилипания" и срывы. 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,  $f = 0$ . Если же падающие молекулы испытывают упругое соударение с частицами твёрдого тела и, следовательно, обмениваются с ними импульсом или же адсорбируются и десорбируются, то реализуется "прилипание" фаз на границе. Если при возрастании скорости течения нарастает вероятность хотя бы частичных, местных и временных сдвигов от второго варианта (прилипания) к первому (скольжению), то в таких случаях будет  $df/dv < 0$  и обсуждаемый механизм генерации колебаний будет справедлив и для потоков газа.

Согласно традиционному подходу, физические свойства твёрдых поверхностей несущественны; любая поверхность даёт лишь граничное условие  $V = 0$  для гидродинамических задач. В предлагаемой модели поверхностная турбулизация зависит от того, в какой мере поле твёрдой поверхности сообщает твёрдоподобные свойства приповерхностным слоям жидкости. Эксперименты с плёнками [26] показывают, что одни подложки изменяют вязкопластические 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 можно значительно снизить сопротивление потока [53].

Если твёрдую поверхность заменить мягкой оболочкой, то в спектре собственных частот системы исчезнет высокочастотная область и вместе с нею 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 ( Известный популярный пример подобного явления состоит в следующем: сопротивление движению торпеды много больше, чем, например, у дельфина, при эквивалентных условиях движения. ) [53].

Если уменьшить контакт твёрдой поверхности с обтекающей жидкостью, например, организовать на границе интенсивное газовыделение, чтобы твёрдая поверхность была "в рубашке" из мелких пузырьков, то 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.

Согласно традиционным взглядам, для турбулизации несущественны и физические свойства жидкости или газа, если параметр  $Re$  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,  $Re (10^7 - 10^8)$ .

Считается, что течение переходит в турбулентный режим при определённых критических значениях  $Re$ . Однако для согласия с опытом сразу же приходится оговориться, что критические значения  $Re$  свои для каждого вида течения;  $Re_{кр}$  для течения в трубе может оказаться, например, на порядок величины больше, чем для обтекания цилиндра. При более подробном анализе потребовалось бы рассматривать свои значения  $Re$  для каждой жидкости, каждого типа поверхности, ее покрытия, каждой геометрической особенности течения и др.

В предлагаемой модели критерием перехода в турбулентный режим при поверхностной турбулизации должно быть не число Рейнольдса, а скорее максимальная величина сдвиговых напряжений  $f = \eta V + c$  у поверхности. При медленном течении и малых  $f$  эти напряжения способны вызвать срывы лишь в отдалённых от поверхности участках жидкости, где её твёрдоподобные свойства слабы и предел прочности мал. При больших  $f$ , видимо, вовлекаются в срывы-прилипания, то есть в генерацию пульсаций более прочные слои жидкости, расположенные ближе к поверхности.

Источник турбулентности находится при этом в поверхностных слоях.



Действительно, при обтекании цилиндра турбулизованной оказывается тонкая лента жидкости, стекающая с экватора цилиндра, где сдвиговые усилия  $f$  максимальны. Струи, соприкасавшиеся с поверхностью, образуют турбулентный след; первоначально пульсации сосредоточены в них [12].

Можно организовать течение электропроводящей жидкости или газа вдали от твёрдых поверхностей и практически без их влияния с помощью

переменного электромагнитного поля, как при электромагнитном перемешивании жидкого металла. 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 организовано вдали от них. Согласно предлагаемой схеме, газовый поток вдали от стенок вообще не будет турбулизоваться, а жидкостный будет турбулизован меньше на величину поверхностной турбулизации. По существующим представлениям, турбулизация во всех случаях должна быть одинаковой, если значения  $Re$  близки. Такое сравнение позволило бы разделить поверхностную и объёмную турбулизацию и проверить существующую теорию и предлагаемую схему.

Отметим также, что в реальных течениях переход от стационарного течения к нестационарному, нарастание хаотичности может наступать не только при увеличении скорости течения ( $V$  и  $Re$ ), но и при уменьшении  $V$ . Действительно, при уменьшении скорости течения появляются всё более крупные и долгоживущие застудневшие участки, перемещающиеся как целое. Течение становится похожим на перемещающиеся льдины, смерзающиеся и разрушающиеся; траектория каждого микрообъёма становится сложной и запутанной, содержит "броуновскую" компоненту; нарастает пространственно-временной хаос.

У воды такие участки ("льдины") наблюдаются в инерционном вискозиметре, если он тщательно изолирован от случайных внешних воздействий, вибраций и др. (параграф 3.3); когда скорость течения по инерции понизится до очень малых значений ( $10^{-2} - 10^{-3}$ )\*  $c^{-1}$ , то становятся видимыми такие участки (особенно при использовании меток), и около  $V \approx 10^{-3}$  наступает практически полное застудневание воды по всему объёму вискозиметра. Подобное появление макроскопических застудневших участков при уменьшении скорости  $V$  легко наблюдается на модельных жидкостях с сильным студнеобразованием, в частности, на воде с добавками желатина.

Таким образом, область ламинарного течения оказывается между двумя областями хаотичности и может полностью исчезнуть, особенно в случае жидкости, склонной к застудневанию. Если хаотичность при больших скоростях определяется конкуренцией инерционных и вязких сил, то при малых - конкуренцией прочности жидкости и вязкости.

### 3.6.8. РЕЗЮМЕ К ПАРАГРАФУ 3.6

Резюмируя содержание данного параграфа, можем заключить, что и здесь, в теории турбулизации, окажется, очевидно, плодотворным и результативным анализ с позиций предлагаемой молекулярной модели по принятой в этой книге схеме или "алгоритму". Как и в других вопросах, выявляются те искажения и деформации представлений, к которым приводит наша чрезмерная вера в традиционную теорию, в данном случае - в

представление о простой ньютоновской жидкости.

Выявляется разрыв, а практически противоречие между теорией и экспериментом, которое здесь не доходит, как в предыдущих разделах, до столкновений экспериментаторов с теоретиками. Основной опытный факт - турбулентность больших потоков - здесь слишком очевиден, чтобы можно было "не признать" его с позиций теории; поэтому противоречие теории и опыта обычно сглаживается теми или иными объяснениями. Как и выше, противоречие объясняется несовершенством математического аппарата. Выявляется математизация теории, вера в то, что более совершенная математика даст описание реальной турбулизации, и что не потребуются изменять физические основы теории, учитывать неньютоновские квазикристаллические сопротивление течению, что "у нас нет причин думать, что в этом уравнении мы потеряли какие-то слагаемые".

Между тем учет этих "потерянных" твердоподобных слагаемых в сопротивлении течению позволяет сразу же получить искомое усиление случайных возмущений, то есть генерацию турбулентных пульсаций в виде простейшего уравнения для затухающих и растущих колебаний. Механизм генерации пульсаций при этом оказывается таким же, как в известных случаях биений при сухом трении и в возбуждении автоколебаний потоков.

Существование "застудневших" участков, перемещающихся и вращающихся как целое, дает естественное объяснение вихреобразования, которое не описывается традиционной теорией. Объясняется и ряд других особенностей, включая общеизвестные "популярные" примеры. Очевидно, анализ богатого экспериментального материала по турбулентным потокам с этих позиций может быть успешным и плодотворным.

## ГЛАВА 4. Зернистая, или блоковая, структура реальной жидкости

### 4.1. БЛОКИ И РАЗМЫТОСТЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

#### 4.1.1. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ РАЗМЫТИЯ $\Delta T$ ПЕРЕХОДОВ

Одно из главных отличий предлагаемой модели от традиционной состоит в том, что в предлагаемой модели эффекты, стабилизирующие структуру, считаются далеко-действующими ( $R \approx 1\text{мкм}$ ), а в традиционной модели - короткодействующими ( $R \approx 1\text{нм}$ ).

Если в традиционной модели возможны лишь наноструктуры, то в предлагаемой - примерно в 1000 раз более крупные микроструктуры, блоки, зерна жидкости и др. Существование зерен с дальним порядком доказывается уже тем, что узкий луч электронного микроскопа диаметром менее микрона дает дифракционную картину рассеяния как от одного зерна поликристалла или как от правильного микрокристаллика с дальним порядком. Далее, зерна удается непосредственно наблюдать, в частности, на растровой фотографии свежеобразованной поверхности жидкого галлия [29]. Зернистая "поликристаллическая" структура жидкости приводит к ряду важных следствий, которые и рассматриваются в данной главе.

Обсудим простейший, казалось бы, вопрос: почему плавление точечное, тогда как химические реакции "размыты"? Другими словами: почему переход от кристалла к жидкости происходит при фиксированной температуре, тогда как смещение равновесия

химической реакции от преобладания исходных веществ до преобладания продуктов занимает широкий интервал температур? Так, для реакции  $C + CO_2 = 2CO$  1% продуктов в газе (CO) появляется при 780 К, 50% - около 1000 К, и 99% продуктов (CO) при 1240 К. Можно считать, что "интервал размытия" реакции по температуре составляет  $\Delta T = 1240 - 780 = 460$  К (от 1% продуктов до 99%). Отметим, что упомянутую реакцию  $C + CO_2 = 2CO$  можно провести и как точечный процесс, если перейти к условиям постоянного давления. Испарение жидкости также может идти как размытый переход в закрытом сосуде (при  $V = \text{const}$ ), но может протекать как точечный переход при постоянном давлении. Чтобы не рассматривать подобные осложнения, можно ограничиться анализом перестроек структуры лишь в конденсированной фазе при незначительном влиянии внешних полей и давления. Имеется достаточно много опытных данных как о величине интервала размытия плавления  $\Delta T_{\text{пл}}$ , так и о скорости нарастания концентрации  $C_{\text{ж}}$  "жидкостных" частиц (или ячеек структуры) с приближением к точке плавления (рис. 4.1, 4.2) (Конечно, здесь

рассматривается не кинетическая, а термодинамическая, равновесная размытость перехода, когда к каждой точке кривой  $S_{ж-Т}$  можно подойти с двух сторон при достаточном времени выдержки.).

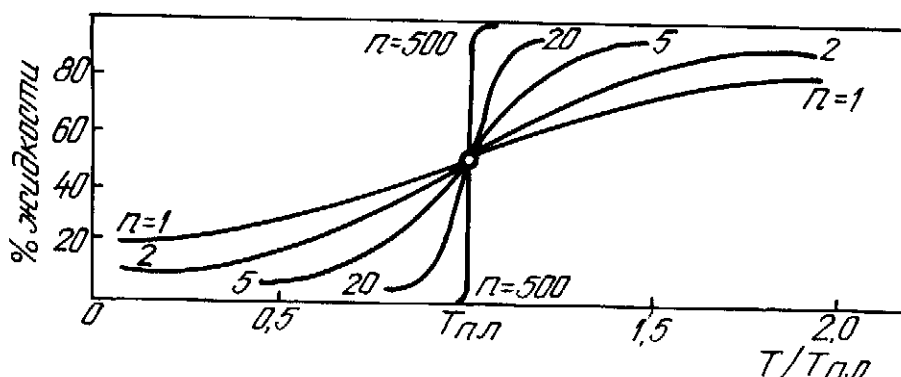


Рис. 4.1. Схема к определению размытости плавления по температуре. Показаны политермы доли "жидкостных" ячеек (частиц), полученные в предположении, что атомы переходят с "кристаллических" позиций на "жидкостные" группами по 1, 2, 5, 20 и 500 частиц. Реальный интервал размытия плавления  $\Delta T_{пл}$  соответствует переходу группами по 105 атомов

Интервал  $\Delta T$  обычно имеет величину порядка  $10^{-1}$ - $10^1$  К [38]. Обычно считается, что обсуждаемая размытость перехода обусловлена либо влиянием примесей, либо каких-то дефектов решетки; предполагается, что чистое кристаллическое вещество с бездефектной решеткой дало бы "абсолютно точечный" переход с нулевым интервалом размытия,  $\Delta T = 0$ . Если у реакции есть неизвестный стехиометрический коэффициент  $n$  (например,  $nC + nCO_2 = 2nCO$ ), то его можно определить (и действительно определяют) по температурной зависимости концентраций или по величине интервала  $\Delta T$ ; с увеличением коэффициента  $n$  интервал размытия  $\Delta T$  становится более узким (см. рис.4.1):

$$n = RT^2 \cdot \left[ \frac{d \ln(C_{2co}/C_{co2})}{dT} \right] / \Delta H \quad (4.1)$$

Аналогично можно определить и "стехиометрический коэффициент" плавления, то есть число атомов, участвующих в элементарном акте, по величине  $\Delta T$  или по кривой  $S_{ж-Т}$ . Получается  $n = (10^4 - 10^5)$ . Отметим, что это термодинамическое определение  $n$ , не связанное с какими-либо модельными представлениями. Мы получили интересный результат: плавление в  $10^5$  раз менее размыто по температуре, чем эквивалентная химическая реакция. Интервал размытия плавления часто примерно такой же, как у реакции со стехио-метрическая же, как и у химической реакции. Если же переход идёт большими группами, например, по  $10^5$  частиц, то энергия флуктуаций  $kT$  мала по сравнению с энергией  $\Delta U$  превращения группы ( $\Delta U \approx 10^5 kT$ ), и разброс температур перехода отдельных групп мал ( $\approx 10^{-1}$  К). Строго точечный переход

( $\Delta T = 0$ ) получится лишь в том случае, если все атомы совершают переход одним элементарным актом.

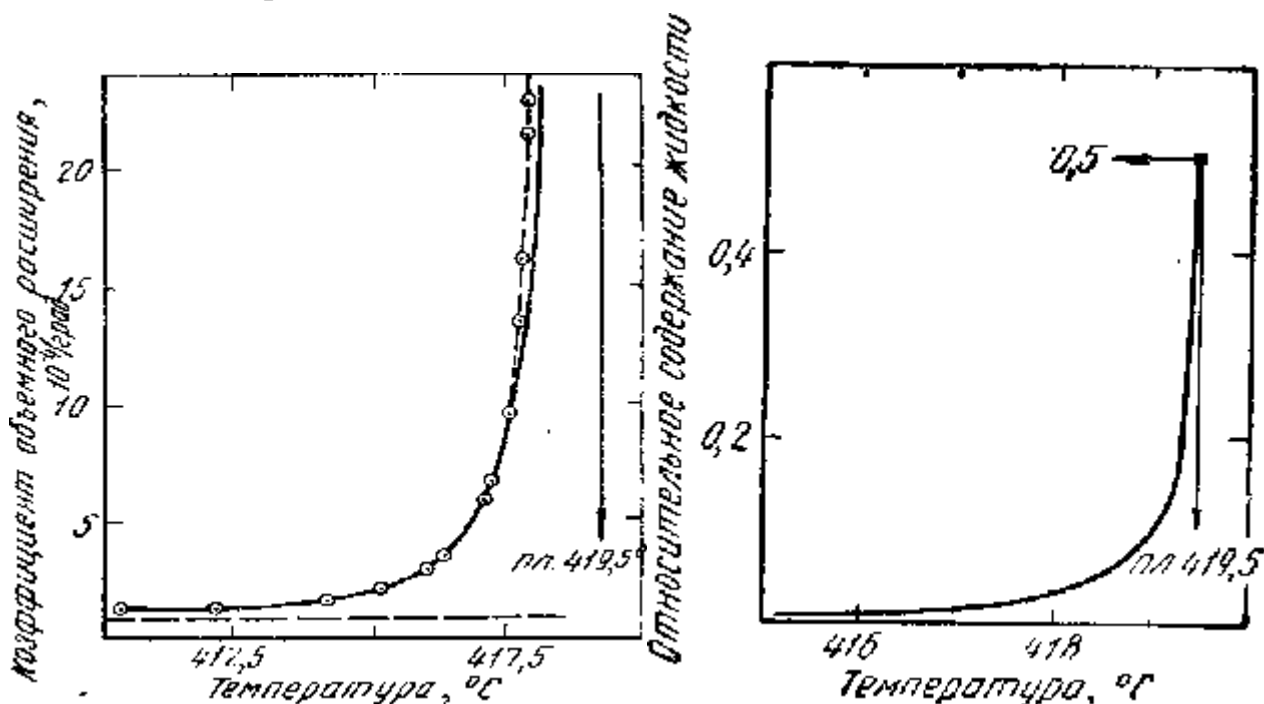


Рис. 4.2. Нарастание доли жидкости (а) и коэффициента объемного расширения цинка (б) с приближением к температуре плавления  $T_{пл} = 419,5$  °C [30]

ческими коэффициентами порядка  $10^5$ , в элементарном акте которой участвуют  $10^5$  частиц. "Квант плавления" составляет, видимо, в данном случае  $10^5$  атомов. Для того, чтобы в молекулярной модели атомы переходили из одной структуры в другую группами по  $10^5$  частиц и более, нужно, во-первых, ввести в модель достаточно дальнедействующие эффекты, сцепляющие такие группы с линейным размером ( $10^{-6} - 10^{-4}$ ) см; для этого подходит потенциал (2.1) при радиусе дальнего действия  $R \approx L \approx 1$  мкм. Во-вторых, нужно, чтобы "кванты" по  $10^5$  частиц как-то отделялись друг от друга; однако в реальных кристаллах, даже в наиболее совершенных монокристаллах, имеются готовые блоки [28], обычно с небольшой разориентацией решёток порядка  $1^\circ$ , разделённые цепочками краевых дислокаций.

Полученные значения интервалов размытия можно пояснить следующим образом. Если атомы переходят из "кристаллических" позиций на "жидкостные" индивидуально, поодиночке, то энергия флуктуаций  $kT$  значительна по сравнению с энергией перехода,  $\Delta U \approx kT$ , и получится большой флуктуационный разброс температур переходов отдельных атомов около среднего значения  $T_{пл}$ .

Интервал размытия  $\Delta T$  будет по порядку величины таким же, как и сама температура плавления,  $\Delta T \approx T_{пл}$  (см. рис.4.1, кривая 1). Размытость плавления

будет такая же, как у химической реакции. Если же переход идёт большими группами, например, по  $10^5$  частиц, то энергия флуктуаций  $kT$  мала по сравнению с энергией  $\Delta U$  превращения группы ( $\Delta U \approx 10^5 kT$ ), и разброс температур перехода отдельных групп мал ( $10^{-1}K$ ). Строго точечный переход ( $\Delta T = 0$ ) получится лишь в том случае, если все атомы совершают переход одним элементарным актом.

#### 4.1.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ [28, 30]

Измерения последних десятилетий приводят к выявлению размытости всё новых фазовых переходов 1-го рода, считавшихся ранее точечными. Обнаруживаются также "кванты плавления", домены, кванты превращения и другие области, в пределах которых превращение идёт одним актом. Вместо бесконечных по теории максимумов теплоёмкости каждый раз выявляются высокие, но конечные максимумы. При варьировании давления  $P$  обнаруживается интервал  $\Delta P$  размытия фазовых переходов шириною порядка 10, даже 100 кбар. Вследствие удобства электромагнитных измерений наибольший материал накоплен по размытости магнитных и сегнетоэлектрических превращений. Много данных имеется по размытости плавления металлов и полимеров. Распространяется убеждение, что вообще не существует действительно точечных превращений. "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.

Многokратно показано, что фазовый переход не сводится к плавному перемещению границы раздела фаз. Вещество разбивается на элементарные "подсистемы" домены, блоки, "кванты плавления" и др.; превращение каждой такой области идёт как один элементарный акт процесса. Раньше других подсистем были изучены домены ферромагнетиков и аналогичные "области Кенцига" сегнетоэлектриков объёмом ( $10^{-19}$ - $10^{-15}$ )  $cm^3$ . В сегнетовой соли найдены субобласти до  $10^{-12}cm^3$ . Для плавления цинка, олова, кадмия выявлены "кванты плавления" объёмом ( $10^{-19}$  -  $10^{-17}$ )  $cm^3$ ; такой квант называют также "эмбрий", или зародыш. Оценка числа  $n$  по теплоёмкости даёт  $n \approx 9000$  [30]. Гетерофазные флуктуации имеют обычно размер порядка  $10^{-19} cm^3$ . В прозрачных веществах такие кванты превращения регистрируются оптическими приборами. В интервале размытия превращения  $\Delta T$  регистрируются рентгеновские рефлексы двух фаз. Даже монокристаллы, выращиваемые в благоприятных условиях, разбиваются на "блоки". Кристаллизация также идёт большими группами атомов; элементарным актом

считается присоединение к кристаллу "двумерного зародыша". Очевидно, разбиение вещества на такие "кванты" - общее явление.

Верхний предел размера  $d$  кванта превращения составляет около 1 мкм и соответствует радиусу дальнего действия стабилизирующих структуру эффектов,  $d \approx R \approx L \approx 1 \text{ мкм}$ . Здесь снова характерный размер явления соответствует коллоидному параметру  $L$ , хотя рассматриваемые процессы далеки, казалось бы, от коллоидных явлений.

Оригинальная трактовка подобных "эффектов дальнего действия" содержится в работах Ю.И. Веснина [137]; кванты кристаллического вещества трактуются как молекулы или надмолекулы. Химия твёрдого тела в этом случае становится "химией надмолекулярных соединений" [138]. Показано [137], что существует минимальный размер кристалла, при котором он ещё сохраняет свои нормальные свойства, такие же, как и у массивных образцов. При этом "указанный минимальный размер заключён, по-видимому в пределах ( $10^{-6}$  -  $10^{-4}$ ) см", то есть его верхний предел соответствует коллоидному параметру  $L \approx 1 \text{ мкм}$ . При переходе такого "порогового" размера свойства более мелких кристалликов зависят от размера уже весьма интенсивно. Выявляется "далеко идущая аналогия с молекулярной (атомной) градацией структуры вещества"; упомянутый размер характеризует элементарную единицу кристаллического вещества, своего рода "квант" его. Это "пролило новый свет на природу твёрдого тела" [138].

Действительно, согласно изложенному выше, элементарный акт плавления или кристаллизации, фазовых переходов, многих химических реакций в твердом теле не сводится к скачку или переходу атома, а является превращением блока или кванта; процессы идут не атомами, но блоками. В этом смысле химия твердого тела является уже не химией атомов и их соединений, но химией квантов или блоков структуры, химией надмолекулярных соединений, то есть комплексов, содержащих, например, по  $10^5$  атомов.

Обширный материал собран в [137] по десяти свойствам кристаллических веществ, в том числе по зависимости параметра ячейки частиц оксида магния от их размера; прочности на разрыв; изменению термодинамической активности серебра и удельного сопротивления золота от толщины плёнки; зависимости температуры плавления частиц серебра от размера, и др.

В целом трактовка химии твердого тела как химии надмолекулярных соединений еще раз подтверждает, что на обсуждаемые вопросы выходят многие исследователи с различных сторон, и предлагаются многочисленные конкретные концепции для того или иного круга явлений.

#### 4.1.3. ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ "КВАНТА ПРЕВРАЩЕНИЯ" ПРИ ДРУГИХ ПЕРЕХОДАХ

Полиморфные превращения часто имеют интервал размытия  $\Delta T$  примерно на порядок величины больше, чем плавление, а теплоту превращения  $\Delta H$  примерно на порядок меньше. Следовательно, стехиометрический коэффициент  $n$  для них также получается порядка ( $10^4$ - $10^5$ ); вероятно, здесь выявляются те же самые кванты и блоки твердого тела, как и при анализе плавления.

В жидком железе около  $1640^\circ\text{C}$  отмечается ветвление политерма вязкости и других свойств. По нашему мнению, здесь происходит превращение, связанное с переходом от простой жидкости к реальной. Температурный интервал перехода вязкости с одной ветви политермы на другую, то есть интервал размытия перехода, имеет величину порядка  $10^1$  К или несколько больше. Величина энергии активации вязкости  $E$ , а, следовательно, и стабильность структуры и  $U_{\text{ст}}$  получаются здесь на 1-2 порядка величины меньше, чем в твёрдом теле:  $\Delta H \approx U \approx E (10^{-2} - 10^{-1})RT$ . Оценка величины блока, участвующего в элементарном акте превращения (стехиометрического коэффициента  $n$ ) по формуле (4.1.) и в этом случае даёт  $n$  ( $10^4 - 10^5$ ) атомов. Интересно, что величина блока или кванта превращения в жидкости получается примерно такой же, как и в кристаллическом состоянии; можно предполагать, что блоки сохраняются при плавлении.

Наибольшие интервалы размытия  $\Delta T$  наблюдаются для превращений в стёклах. Так, около температур фазовых превращений в кремнезёме  $\text{SiO}_2$  ( $117^\circ\text{C}$ ,  $163^\circ\text{C}$ ,  $225^\circ\text{C}$ ,  $242^\circ\text{C}$ ), которые соответствуют переходам между  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификациями тридимита, изменяется также и коэффициент  $n$  преломления силикатного стекла (см. рис. 3.14), причём изменение показателя  $n$  размыто в температурном интервале  $\Delta T$  шириной от 20 до 50 градусов. "Квант превращения" по формуле (4.1.) получается примерно  $10^3$  атомов, то есть на 1-2 порядка величины меньше, чем у кристалла или жидкого железа. Это значение  $n \approx 10^3$  согласуется с гипотезой о микрокристаллическом строении стекла и с оценками размеров микрокристаллитов по размытости максимумов на рентгенограммах [30].

Около температуры  $870^\circ\text{C}$ , соответствующей переходу тридимит-кристобалит в кремнезёме, в силикатных расплавах наблюдается широкая область аномалий на политермах вязкости, электропроводности и других свойств [7]. Интервал размытия имеет здесь величину порядка 100 К, и стехиометрический коэффициент или квант превращения получается  $n \approx 10^3$ .

Показателен тот факт, что фазовые переходы не встречаются в области простой жидкости. Исследователи, исходящие из традиционной теории, обычно убеждены в том, что фазовых переходов вообще не может быть в жидком



состоянии, как в простых, так и в непростых жидкостях. Исследователи, обобщающие опытные данные, стремятся отстоять существование в реальной жидкости хотя бы "перестроек структуры", "аномалий политерм", "ветвления политерм" и обычно избегают ясного термина "структурный фазовый переход", неприемлемого для теоретиков. В качестве определенного компромисса встречается мнение, что в наиболее непростых жидкостях существуют некоторые перестройки структуры, которые представляют собою нечто меньшее по сравнению с полиморфным превращением.

Не встречаются в простой жидкости и переходы с изменением хотя бы магнитных или электронных свойств. Это согласуется с высказанным положением: любой не слишком размытый переход ( $\Delta T \ll T_{пл}$ ) возможен лишь при наличии дальнедействующих эффектов, стабилизирующих структуру и сцепляющих большие "кванты превращения", например, по  $10^3 - 10^5$  атомов. Переходы возможны лишь в реальной или затвердевающей жидкости, уже вступившей в интервал затвердевания, то есть в такой жидкости, которая уже имеет (в отличие от простой) значительные энергии активации  $E$  и соответствующую жёсткость структуры, блоки, зерна и др.

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  $\Delta T$  до 20 К [28], тогда как для плавления массивных образцов тех же веществ характерны значения  $\Delta T \approx (10^0 - 10^{-1})$  К.

#### 4.1.4. РАЗМЫТОСТЬ "КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ"

Областью фазового перехода теперь часто называют тот интервал температуры  $\Delta T$ , в котором происходит необычно интенсивное изменение свойств и структуры [28]. Это определение можно применить и в том случае, когда изменение свойств вызвано варьированием не температуры или давления, а концентрации. Когда фигуративная точка на диаграмме состояния двойной системы проходит состав, отвечающий соединению, то часто наблюдается практически скачкообразное изменение свойств. Это соответствует практически точечному "концентрационному фазовому переходу".

Соединения встречаются на очень многих диаграммах в области твёрдого состояния, но не встречаются в области простой атомарной жидкости при таких же термодинамических параметрах: при той же степени неидеальности раствора, такой же приведённой теплоте растворения  $\Delta H/T$ , компрессии  $\Delta V/V$  и др. В справочниках [139, 140] и других нам не удалось найти диаграмму с соединением в области простой жидкости. В жидком состоянии чаще всего

наблюдается неограниченная растворимость, реже - широкий купол расслоения. В твёрдом состоянии часто растворимость незначительна и выявляются соединения. Хрестоматийным примером диаграммы состояния считается распространённая эвтектическая диаграмма с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и с нулевой (или незначительной) растворимостью в твёрдом состоянии.

Таким образом, можно считать, что соединения или "концентрационные фазовые переходы" не встречаются, как и обычные температурные переходы, в состоянии простой жидкости; они встречаются лишь в кристаллическом состоянии и в ослабленном виде - в непростых жидкостях и стеклах, то есть в фазах с дальнедействиями, стабилизирующими структуру. Покажем, что в традиционной молекулярной модели вещества и в этом случае могут наблюдаться лишь те явления, которые в действительности наблюдаются лишь в простой жидкости; в этой модели возможны лишь растворы, и невозможны чётко выраженные соединения с малой областью нестехиометричности  $\Delta N$ .

Зависимость свойств от состава при традиционном подходе можно определить компьютерным моделированием или аналитически. Из аналитических методов отметим ряд теорий неидеальных и регулярных растворов, различные варианты квазихимического приближения [141]. Ряд теорий построен для описания металлургических систем в твердом и жидком состоянии [30]. Энтропия образования раствора  $\Delta S$  описывается обычно симметричной или почти симметричной кривой (рис. 4.3) с максимумом около середины диаграммы при  $N_1 \approx N_2 \approx 0.5$ , близкой к идеальной зависимости:

$$\Delta S = N_1 R \ln N_1 + N_2 R \ln N_2.$$

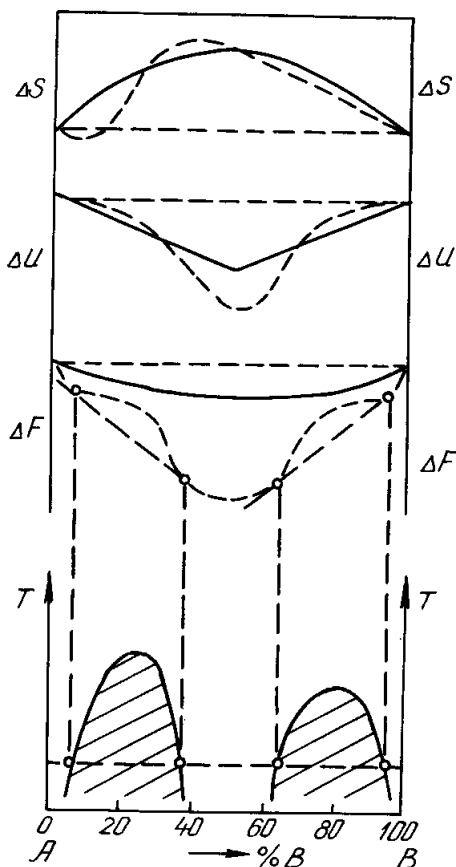


Рис. 4.3. Изотермы изменения энтропии  $\Delta S$ , энергии  $\Delta U$  и потенциала  $\Delta F$  в различных вариантах теории растворов и квазихимического приближения. Лишь при дополнительных усложнениях удаётся получить две области расслоения (заштрихованы). Реальные диаграммы с рядом соединений не получаются

Энергия или теплота образования раствора  $\Delta U = U_p - N_1 U_1 - N_2 U_2$  в простейшем случае выражается ломаной (см. рис 4.3). В более сложных случаях появляются слагаемые с произведениями концентраций  $N_1 \cdot N_2$  и с их квадратами [30]. В интересующем нас случае  $\Delta U < 0$ , и при всех концентрациях получается  $d^2F/dN_2 < 0$ , то есть неограниченная растворимость, непрерывный ряд растворов, Лишь при учёте дополнительных факторов, при определенном соотношении размеров частиц и др., можно добиться появления на диаграмме широкой, в десятки процентов, области растворимости около  $N_1 = N_2 = 0.5$ , ограниченной двумя двухфазными областями (см. рис. 4.3). Не видно никаких возможностей получить из традиционной модели что-то подобное действительной диаграмме в твёрдом состоянии, со скачкообразными концентрационными фазовыми переходами, даже в области кристаллического состояния. В то же время на реальных диаграммах нередко имеется несколько (например, 5 даже 10) соединений, часто с практически нулевой или узкой областью нестехиометричности (растворимости) порядка  $\Delta N \approx 10^{-4}\%$  и менее. При прохождении этого интервала концентраций и происходит все изменение

свойств; величина  $\Delta N$  здесь имеет смысл интервала размытия перехода, как  $\Delta T$  в предыдущем разделе. Как и для температурных переходов, интервал размытия  $\Delta N$  здесь также получается, например, в  $10^5$  раз меньше, чем в традиционной модели,

$$\Delta N/\Delta N_{\text{тр}} = 10^{-4} \% / 10^1 \% = 10^{-5}.$$

Веря в традиционную модель, нередко исследователи допускают, (как и в теории затвердевания) что, может быть, как-нибудь можно получить в модели реальные свойства, в данном случае соединения, за счет определенного соотношения размеров частиц, или за счет все той же направленности и ковалентности связи, и др. Чтобы подробно выяснить этот вопрос об отсутствии соединений, пришлось бы провести обширный специальный цикл компьютерных экспериментов, как и в вопросе об отсутствии кинетического затвердевания в традиционной модели.

#### 4.1.5. "НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЙ" ХАРАКТЕР СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Рассмотрим диаграмму состояния с простым соединением типа АВ, для конкретности FeSi или NaJ. Изменение термодинамического потенциала  $\Delta G$  при образовании соединения NaJ составляет около 500 кДж или  $\Delta G \approx 100RT$  для комнатных температур. Если соединение NaJ равновесно с чистым первым компонентом (Na), то парциальный потенциал  $G_{\text{Na}}$  в соединении равен потенциалу чистого Na; потенциал  $G$  является стандартным,  $G_{\text{Na}} = G_{\text{oNa}}$ . Но общий потенциал соединения  $G_{\text{NaJ}}$  понижен на  $\Delta G = 100RT$  по сравнению с суммой потенциалов чистых компонентов  $G_{\text{Na}} + G_{\text{J}}$ :

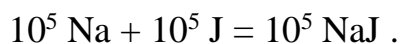
$$\Delta G = G_{\text{oNaJ}} - G_{\text{oNa}} - G_{\text{oJ}} = 100RT.$$

Следовательно, потенциал второго компонента, йода, понижен на

$$100RT; G_{\text{J}} - G_{\text{oJ}} = -100RT.$$

В другом случае, когда соединение NaJ равновесно со вторым компонентом, с J, то аналогично получится, что потенциал йода - стандартный, а потенциал Na понижен на 100RT. Ширина области растворимости или нестехиометричности  $\Delta N$  между двумя рассмотренными состояниями меньше  $10^{-3}$ . Очевидно, в этой области, на интервале концентраций  $\Delta N < 10^{-3}$ , парциальные потенциалы обоих компонентов,  $G_{\text{Na}}$  и  $G_{\text{J}}$  в соединении изменяются приблизительно на 100RT каждый. В традиционной модели растворы не очень далеки от идеальных, и изменение активности компонентов на интервале  $\Delta N = 10^{-3}$  будет иметь величины порядка  $\Delta N/N \approx 10^{-3}$ , а изменение потенциала  $\Delta G \approx 10^{-3}RT$  в  $10^5$  раз меньше, чем в действительности ( $\Delta G \approx 100RT$ ). Такая оценка приводит к выводу, что в реальном веществе активность компонентов изменяется с

концентрацией в  $10^5$  раз быстрее, чем в традиционной модели, а интервал размытия  $\Delta N$  в  $10^5$  раз меньше. Активности изменяются и в этом случае, как и при температурных фазовых переходах, так же, как в реакции с очень большими стехиометрическими коэффициентами ( $n = 10^5$ ):



Большие стехиометрические коэффициенты  $n \approx 10^5$  соответствуют такому протеканию реакции, когда превращение идёт блоками, большими группами частиц. Можно представить, например, превращение двух контактирующих зёрен или блоков натрия и иода в блок соединения NaJ 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  $10^5$  частиц каждый является одним элементарным актом в том смысле, что если преодолен общий энергетический барьер, и прошла структурная подстройка фаз, или между блоками Na и J образовалась достаточная зародышевая прослойка NaJ, то превращение двух блоков уже практически обязательно дойдёт до конца.

Таким образом, для согласия с опытом нужно получить в молекулярной модели реакцию блоками или зёрнами; в предыдущем разделе выяснилось, что необходимо получить в модели полиморфное превращение блоками. Для этого нужно, очевидно, сцепить частицы в зёрна, например, по  $10^5$  частиц, с помощью дальнедействующих эффектов, стабилизирующих структуру зёрен.

Такая реакция зёрнами (не молекулами) будет уже не "химической", но "F<sub>ст</sub> - реакцией"; ее скорость лимитируется перестройкой необычных химических связей, но F<sub>ст</sub>-взаимодействий и F<sub>ст</sub>-структур. Получится не химия атомарных соединений, а "химия надмолекулярных соединений", причем участвующие в реакции "надмолекулы" содержат, например, по  $10^5$  атомов.

В предыдущем разделе выяснилось, что атомная структура в традиционной модели недостаточно стабильна, легко допускает аморфизацию малых участков, переход ячеек и атомов от кристаллических конфигураций к жидкостным подиночке; поэтому не получается реальное почти точечное ( $\Delta T \forall 0$ ) плавление. В главе 2 выяснилось, что при обычных взаимодействиях такая структура недостаточно стабильна к сдвигу, диффузионным скачкам и др., поэтому в ней не получается механическое затвердевание. Здесь выясняется, что обсуждаемая структура недостаточно стабильна к изменению концентрации, например, слишком легко допускает внедрение инородного атома с иным размером, энергией  $U$  и массой. По этой причине не получается чётких ( $\Delta N < 10^{-3}$ ) концентрационных фазовых переходов, то есть реальных соединений. Практически традиционная модель при всех температурах даёт лишь малостабильную рыхлую "текучую" структуру плотного газа. Чтобы получить согласие с действительностью, во всех трёх случаях нужно как-то

"укрепить" эту структуру, повысить её стабильность, её сопротивление различным воздействиям и "сцепить" атомы в блоки. Нужно, чтобы структура стала "упругим континуумом", который оказывает большое противодействие сдвигу, разупорядочению в малом участке или внедрению инородных атомов. В традиционной молекулярной модели или в последовательной традиционной теории точечные фазовые переходы и соединения невозможны, как и затвердевание. Чтобы получить в модели как затвердевание, так и реальные полиморфные превращения или реальные соединения, требуются качественно одинаковые дальнедействующие стабилизирующие структуру эффекты, например, типа потенциала (2.1)

#### 4.1.6. УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ. ВЫДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И СТРУКТУРНОГО СЛАГАЕМЫХ В ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Мерой устойчивости механической системы ( в простейшем случае - частицы в потенциальной яме) является, как известно, величина  $d^2U/dX^2$  (кривизна потенциальной ямы); аналогично можно определить и устойчивость структуры твердого тела, молекулы или кристалла, причём часто наиболее интересны минимальные значения  $d^2U/dX^2$ , характеризующие лёгкие перегруппировки - минимальные частоты  $\omega_{\min}$ , или мягкие моды.

Мерой устойчивости структуры к изменениям концентрации  $N$  также можно считать величину второй производной  $d^2U/dN^2$ , точнее -  $d^2\Delta F/dN^2$ ;  $\Delta F$  - изменение потенциала  $F$  при образовании раствора. Если кривизна  $d^2\Delta F/dN^2$  всюду положительна, то растворимость неограниченная. Если на политерме  $\Delta F - N$  имеется участок отрицательных значений второй производной, то около его появляется область нерастворимости (расслоения), см. рис. 4.3. Чем больше кривизна  $d^2F/dN^2$  или чем выше устойчивость, тем меньше растворимость (см. рис. 4.3).

Наиболее устойчивые соединения обычно имеют минимальные области нестехиометричности (растворимости). Если растворимость компонента  $B$  в растворителе  $A$  равна  $N$ , то для процесса растворения  $B$  в  $A$  можно записать:  $\Delta U \forall \Delta F^0 \forall RT \ln N$ . Это уравнение позволяет оценить энергию взаимодействия компонента  $B$ , растворённого в  $A$ , на границе растворимости (в насыщенном растворе). На рис. 4.4. представлена характерная кривая зависимости энергии взаимодействия от состава, полученная с помощью таких оценок. Кривая относится к системе с четырьмя соединениями. Видно, что энергия взаимодействия  $U_{вз}$  естественно распадается на два слагаемых, качественно различных:

1. Энергия обычных взаимодействий, плавно зависящая от состава по кривой с максимумом примерно посередине диаграммы; эта изотерма

подобна характерным изотермам квазихимических растворов и опытным изотермам в области простой жидкости ( сплошная кривая).

2. Энергия  $U_{ст}$  стабилизирующих структуру эффектов, которая изменяется по сложной кривой с острыми максимумами; каждый максимум соответствует соединению (верхняя кривая).

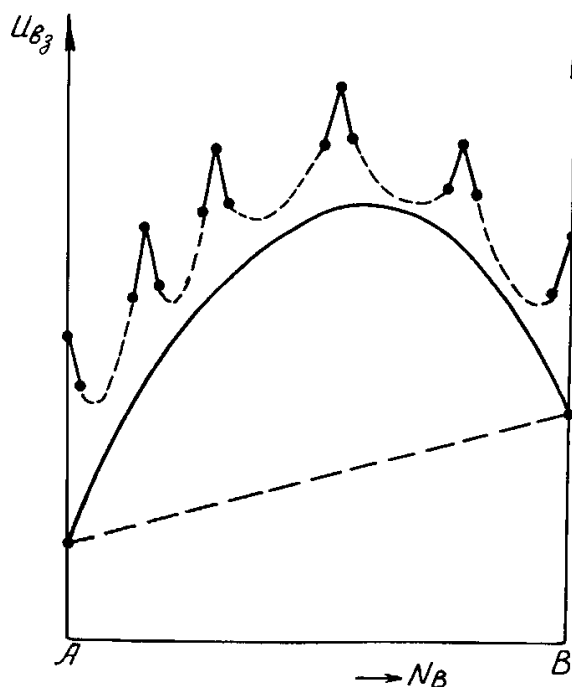


Рис. 4.4. Политерма энергии  $U_{вз}$  двойной системы. Энергия распадается на обычное медленно изменяющееся квазихимическое слагаемое  $U_x$  и структурное  $U_{ст}$  с резкими максимумами

Кривизна  $d^2U/dN^2$  по второму слагаемому (по стабилизирующим эффектам) многократно превосходит соответствующую величину по обычным химическим связям. Устойчивость соединений  $d^2U/dN^2$  и растворимость определяются практически одними лишь стабилизирующими структуру эффектами. Если бы не было второго (стабилизирующего) слагаемого, то политермы  $U_{вз} - N$  были бы плавными и получилась бы неограниченная растворимость.

Этот случай и реализуется при переходе к состоянию простой жидкости, в которой второе слагаемое исчезает,  $U_{ст} = 0$ . Первое слагаемое обычных связей мало изменяется при переходе от твердого тела к простой жидкости.

Следует отметить, что реальная политерма  $U_{вз}- N$  ещё намного сложнее, чем на рис. 4.4, и, соответственно, ещё дальше от простой плавной политермы типа квазихимической, которая получается в традиционной модели. Действительно, новые методы эксперимента убеждают, что мы знаем далеко не все соединения.

В последнее время число известных соединений и структур быстро возрастает, в частности, в связи с применением новых методов быстрого переохлаждения и стеклования расплавов, получения аморфных металлов. Так получены качественно новые структуры - квазикристаллы, имеющие дальний порядок без периодической структуры [142]. Выявляется много новых стабильных и метастабильных соединений. Это означает, что на политермах (см. рис. 4.4) 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. Кроме того, изотермы энергии, вязкости, прочности и других свойств и в области растворов не сводятся к монотонным кривым; они содержат много особенностей, в частности, осцилляций. При этом прослеживается подобие таких особенностей у кристалла и у жидкости [143]. Нет надежды получить что-либо подобное этой сложной реальной картине в рамках традиционной модели, которая даёт лишь плавные изотермы (см. рис. 4.3).

Таким образом, вид изотерм энергии в бинарных системах и их изменение с температурой также свидетельствует о наличии качественно иного эффекта по сравнению с тем, что даёт традиционная модель; видимо, это структурные стабилизирующие взаимодействия  $U_{ст}$ .

#### 4.1.7. "ОДНОНАПРАВЛЕННЫЕ" ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Как известно, в квантовой области результат взаимодействия двух частиц зависит от того, можно ли их считать идентичными, или же их следует рассматривать как различные. Если стабилизирующие структуру силы  $F_{ст}$  обусловлены квантовыми эффектами в атомарной системе, то влияние добавки на структурно-чувствительные свойства также должно зависеть не только от ее химических характеристик, но и от того, можно ли считать атомы добавки практически идентичными атомам матрицы, или же принципиально отличными от них. В этом случае все инородные добавки, независимо от их химических свойств, могут давать изменения свойств одного знака. Действительно, в твердом состоянии наблюдаются подобные "однонаправленные" влияния.

Хорошо известно, что добавление к чистому кристаллическому веществу примеси любого другого инородного вещества приводит к повышению прочности и хрупкости; неизвестны факты обратного влияния, то есть понижения хрупкости при любых химических свойствах добавки. У металлов, кроме того, инородные добавки, видимо, всегда повышают электросопротивление. Инородная добавка почти всегда понижает также температуру плавления исходного чистого вещества; двухкомпонентные системы более легкоплавки по сравнению с чистыми веществами, состоящими из идентичных атомов. Имеются также системы, в которых перечисленные

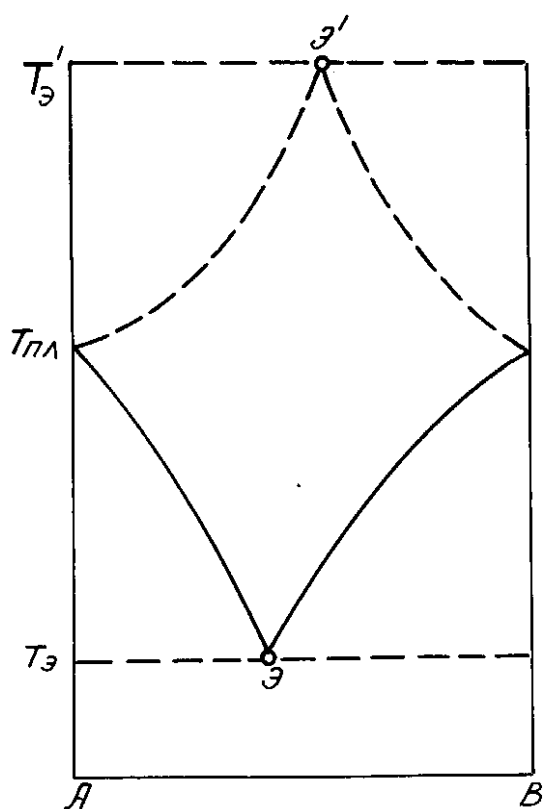


эффекты малозаметны, а атомы добавки "ведут себя" практически как атомы матрицы. Такие системы имеют "сигарообразные" диаграммы плавкости и неограниченную растворимость в твердом состоянии. Очевидно, такие влияния связаны со стабильностью структуры, это "Fст- эффекты". В системах с нулевой жесткостью структуры ( $E=0$ ), то есть у простых жидкостей и плотных газов, насколько нам известно, не встречаются такие "однонаправленные" влияния любых инородных примесей. Температуры кипения и критической точки, вязкость бинарной системы и др. обычно повышаются примесями, если их молекулы (атомы) вносят в систему более прочные взаимодействия, и понижаются при внесении более слабых связей. Легкоплавкость бинарных систем по сравнению с чистыми веществами связана с тем фактом, что твердые растворы относительно менее выгодны энергетически; растворимость в твердом состоянии обычно ниже, чем в жидком. Малая растворимость означает, что бинарная система в твердом состоянии имеет повышенный термодинамический потенциал  $F$ . Если растворимость двух компонентов незначительна, то моль их примерно эквимолярной эвтектической смеси имеет потенциал  $F$ , повышенный на  $\Delta F = RT \ln 2$  по сравнению со случаем образования их идеального раствора. Такое повышение  $F$  твердого состояния приведет к понижению температуры плавления на

$$\Delta T_{пл} \approx \Delta F / \Delta S_{пл} \approx RT_{пл} \ln 2 / \Delta S_{пл} \approx T_{пл} \ln 2 \approx 0,69 T_{пл} ,$$

если  $\Delta S_{пл} \approx R$  в соответствии с правилом Гильдебранда. Температура плавления такой эвтектики будет понижена на  $\Delta T_{пл} \approx 0,69 T_{пл}$ , то есть более чем наполовину. Если предположить обратный случай, когда в твердом состоянии растворимость неограниченная, а в жидком - небольшая, то обычный термодинамический анализ такой гипотетической системы привёл бы к "перевёрнутой" эвтектической диаграмме, в которой эвтектика была бы самым тугоплавким составом, (рис.4.5). Легкоплавкость реальных двухкомпонентных систем, в частности, эвтектик, отражает понижение стабильности твердого вещества при добавлении почти любых инородных атомов. В кристаллическом состоянии более стабильны решётки из одинаковых атомов - чистые вещества. Приведенные температуры плавления ( $T_{пл}/U_{вз}$ ) у них максимальны.

Обсуждаемый эффект незначителен у систем с сигарообразной диаграммой плавления. Характерно, что такие двойные системы с неограниченной растворимостью в твердом состоянии, на которых малозаметно обсуждаемое влияние идентичности атомов, не встречаются у легких элементов, то есть у атомов с наибольшей величиной квантовых эффектов. Нам не удалось найти непереходный элемент легче германия (атомный вес - 72,6), который давал бы неограниченную растворимость в твердом состоянии с каким-то более легким компонентом. Германий дает такую диаграмму с кремнием.



[Рис. 4.5. Перевернутая эвтектическая диаграмма](#)

При традиционном анализе удивительные "однонаправленные" влияния примесей часто остаются незамеченными, а закономерности растворимости связывают, естественно, с химическими свойствами - с энергией взаимодействия, характером связи, размером внедряемых атомов и др. [144]. Тем более показателен тот факт, что установлены эмпирические правила, связывающие растворимость с соотношением атомных весов компонентов [144], хотя атомный вес, по традиционным представлениям, не должен влиять на растворимость.

Так как растворы обычно менее склонны к затвердеванию по сравнению с чистыми жидкостями, то на их основе легче, очевидно, получить и незамерзающие квантовые жидкости. В многокомпонентной системе легких элементов  $H - H_2 - D - D_2 - {}^3He - {}^4He - Li \dots$  имеется, вероятно, широкая область незамерзающих растворов (стабильных и нестабильных), в том числе и без участия или почти без участия изотопов гелия.

Отметим, что обычно не только твёрдые растворы и смеси, но и твёрдые соединения относительно менее стабильны и более легкоплавки по сравнению с чистыми веществами. Так, оксид алюминия плавится при  $2050^\circ C$ , оксид кальция - при  $2570^\circ C$ , а их соединение  $Ca_{24}Al_{14}O_{45}$  при  $1455^\circ C$ , хотя прочность связи в нём больше; оно образуется с тепловым эффектом около  $200$  кДж/моль [30]. Приведённая температура плавления соединения  $T_{пл}/U_{вз}$  в данном случае примерно вдвое ниже, чем у образующих его чистых окислов. Если в этой

системе CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соединить кривой точки плавления соединений, то получатся линии, подобные линиям ликвидуса в простой эвтектической диаграмме, (см. рис 4.5). Образование соединений здесь дает лишь малые поправки к общему виду диаграммы.

Отметим также, что при традиционном подходе трудно дать ясное определение широко применяемому термину "структурно-чувствительные свойства".

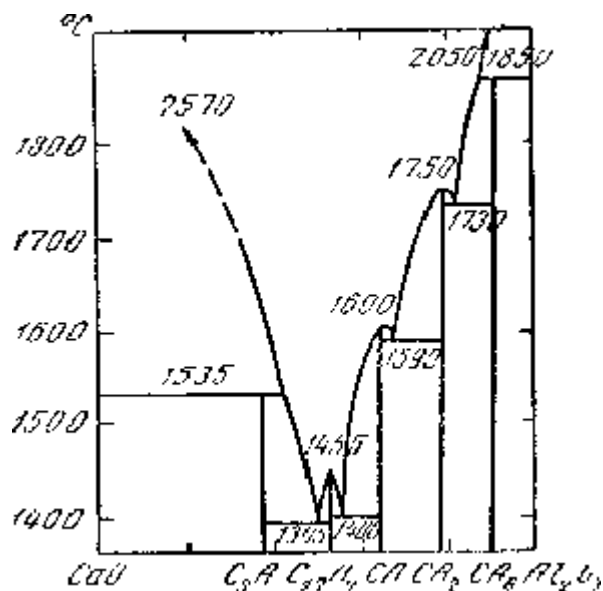


Рис. 4.6. Диаграмма плавкости системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

С точки зрения предлагаемой модели структурно-чувствительными являются свойства, обусловленные стабилизирующими структуру эффектами, энергией Уст, и связанные с жесткостью структуры; это "Fст- свойства". Такковы энергии активации E, повышенная вязкость или прочность, зависящая от характера зернистой структуры поликристалла, то есть от "надмолекулярной структуры", от Fст-структуры. Часто малочувствительны к структуре, например, объём или энергия взаимодействия жидкости, которая даже в твёрдом состоянии часто на 95% и более определяется обычными взаимодействиями (Уст ≈ Нпл < 0.05Uвз).

В материаловедении структурно-чувствительными называют свойства, которые определяются дефектностью кристалла - концентрацией дислокаций, вакансий, дислоцированных атомов, межблоковых и межзеренных границ и др. С позиций предлагаемой модели это также "Fст - свойства".

#### 4.1.8. ИСТОРИЯ ВОПРОСА О РАЗМЫТОСТИ ПЕРЕХОДОВ. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ТРАДИЦИОННЫМ ПОДХОДОМ

Изучение структурных фазовых переходов началось сравнительно поздно, практически лишь после появления лабораторных электропечей и термодар в конце прошлого века [28]. До этого высокие температуры определяли лишь на глаз, по цветам каления. В начале века, после работ Ван-дер-Ваальса, Кюри-Вейсса, классификации Эренфеста ситуация представлялась достаточно ясной [1,18]. Как и в других вопросах, исходным было априорное убеждение, что основные явления объясняются или объясняются и будут описаны на основе традиционной молекулярной модели, на основе представления об упругих притягивающихся и отталкивающихся классических атомах. Эксперимент показал, что плавление и полиморфные превращения являются точечными; поэтому было принято, что в традиционной модели такие превращения также являются точечными.

Встречается мнение, что точечный характер плавления в модели доказан; иногда считают, что этого требует уже правило фаз. Известен также следующий аргумент: переходы должны идти скачком, так как симметрия может появиться или измениться лишь скачкообразно [28].

Однако со временем нарастали трудности теории [28]. Более тщательные измерения выявляли размытость все новых превращений, считавшихся ранее точечными. Сначала такую размытость объясняли "случайными" причинами, например, влиянием примесей, дефектностью решетки, гетерогенными флуктуациями и др. Но в настоящее время под давлением опытных данных распространяется убеждение, что чисто точечных переходов вообще нет в природе, есть лишь переходы, интервал  $\Delta T$  размытия которых мал (например, меньше 0,1 К) и неудобен или пока недоступен для измерения. "Почти общепризнано, что проблема фазовых переходов относится к числу сложнейших, далеких от разрешения проблем физики" [28] и др.

Теперь становится ясно, что традиционная модель недостаточна в этих вопросах; при обычных взаимодействиях атомов и классическом движении "кристаллические" свойства, отличающие кристалл от жидкости, включая точечные фазовые переходы, не появляются в этой модели и в области твердого состояния. Плавление и другие переходы в традиционной модели отнюдь не точечные, но очень размытые ( $\Delta T_{пл} \approx T_{пл} \approx (100-1000)$  К. Задача теории, следовательно, скорее обратная: требуется объяснить не тот факт, что небольшое размытие существует,  $\Delta T_{пл} \approx 0,1$  К вместо  $\Delta T_{пл} = 0$ ; в действительности требуется объяснить, почему реальное размытие столь мало, 0,1 К, вместо величины (100-1000) К, которую мы получили бы при последовательном анализе традиционной модели.

Простейший, казалось бы, исходный вопрос: почему реакции размыты, а плавление точечное? - не мог быть решён и, соответственно, не ставился при традиционном подходе. Следует признать, что решетки и сетки реальных

твёрдых тел скреплены качественно иными эффектами, весьма дальнедействующими, способными сцепить атомы в блоки, например, по  $10^5$  частиц и обеспечить их переход блоками, что приводит к реальному интервалу размытия, в  $10^5$  раз меньшему по сравнению с химической реакцией.

Простейший, казалось бы, исходный вопрос: почему реакции размыты, а плавление точечное? - не мог быть решён и, соответственно, не ставился при традиционном подходе. Следует признать, что решетки и сетки реальных твёрдых тел скреплены качественно иными эффектами, весьма дальнедействующими, способными сцепить атомы в блоки, например, по  $10^5$  частиц и обеспечить их переход блоками, что приводит к реальному интервалу размытия, в  $10^5$  раз меньшему по сравнению с химической реакцией.

Простейший, казалось бы, исходный вопрос: почему реакции размыты, а плавление точечное? - не мог быть решён и, соответственно, не ставился при традиционном подходе. Следует признать, что решетки и сетки реальных твёрдых тел скреплены качественно иными эффектами, весьма дальнедействующими, способными сцепить атомы в блоки, например, по  $10^5$  частиц и обеспечить их переход блоками, что приводит к реальному интервалу размытия, в  $10^5$  раз меньшему по сравнению с химической реакцией.

Независимо, но подобным же образом развивались и представления о молекулярном механизме "размытости концентрационных фазовых переходов". Считалось, что из традиционной модели можно получить наблюдаемые соединения постоянного состава в твёрдом теле; выявленные позднее области нестехиометричности объясняли дефектностью структуры.

Особенности соединений в твёрдом состоянии, их непохожесть на молекулярные соединения в газах и жидкостях неоднократно вызвали дискуссии крупнейших физикохимиков в прошлом [138,18]. В XV и XVI веках преобладало мнение, что твёрдые соединения являются химическими индивидами, и для них справедливо положение Дальтона о постоянстве химического состава. Следовательно, "концентрационные фазовые переходы", как и температурные, считались точечными, а их интервал размытия, или область нестехиометричности  $\Delta N$  - нулевой. Понятие "раствор" долго относили лишь к жидкостям; понятие "твёрдый раствор" ввёл Вант-Гофф лишь в 1890 г. Правда, Бертолле развивал представление о соединениях переменного состава, однако считалось, что Пруст опроверг эти представления в известной дискуссии прямыми данными химического анализа, в частности, для карбоната меди. Менделеев считал соединения переменного состава настоящими соединениями, но частично диссоциированными. Курнаков Н.С., исследуя зависимость твёрдости, электропроводности, температуры плавления от состава, постулировал существование соединений как постоянного, так и переменного состава, как "дальтонилов", так и "бертоллидов".

С накоплением опытных данных об областях нестехиометричности главной задачей стало объяснение таких небольших интервалов размытости этих переходов. "Лишние" или недостающие атомы по отношению к стехиометрическому составу обычно рассматривали как дефекты структуры, как атомы, дислоцированные в междоузлия, или вакансии.

Но в действительности последовательный анализ в рамках традиционного подхода даёт лишь то, что наблюдается в состоянии простой жидкости, то есть лишь растворы, но не соединения. Удивительны и подлежат объяснению не отклонения от постоянного состава соединений, а само существование соединений, невозможных в традиционной модели. Предположение о том, что реакция образования соединений идет блоками, например, по  $10^5$  частиц, позволяет объяснить - почему размытость перехода или ширина области нестехиометричности в действительности в  $10^5$  раз меньше, чем в модели.

## 4.2. НЕОДНОРОДНОСТЬ ТЕЧЕНИЯ РЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ. ЗЕРНИСТАЯ СТРУКТУРА, СООТНОШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ И ДИФФУЗИИ

### 4.2.1. НЕОДНОРОДНОСТЬ ТЕЧЕНИЯ

Обычно считается, что вязкое течение в жидкости однородное, как и в газе; течение идёт примерно одинаково во всех малых микрообъёмах жидкости и достаточно равномерно распределяется по всем молекулам. Это справедливо для модельной простой жидкости при дрейфовом движении частиц. Почти все теории вязкости строятся в этом предположении [77, 145].

Кинетические коэффициенты вязкости  $\eta$ , диффузии  $D$ , ионной электропроводности  $\chi$  выражают подвижность частиц, то есть отношение скорости их направленного перемещения под действием градиента химического потенциала  $\text{grad}G$  к самой величине  $\text{grad}G$ . Подвижность, или скорость частиц при данной силе (при заданном  $\text{grad}G$ ), одинаковы, независимо от того, вызван ли градиент механическими напряжениями сдвига при вязком течении, перепадом концентраций при диффузии или же действием внешнего электрического поля на ионы. Поэтому кинетические коэффициенты  $\eta$ ,  $D$ ,  $\chi$  взаимосвязаны; их связь, обусловленная одинаковой подвижностью частиц в разных процессах, выражается уравнениями Стокса-Эйнштейна  $D = kT/6\pi\eta$  и Нернста  $\eta\chi = \text{const}$ . В простой жидкости коэффициенты  $\eta$ ,  $D$ ,  $\chi$  действительно изменяются при охлаждении примерно одинаково. Однако эти соотношения нарушаются при переходе в область непростой жидкости; здесь вязкость изменяется в несколько раз быстрее, чем коэффициенты  $D$ ,  $\chi$ , и др. Подвижность частиц в коллективном процессе вязкого течения оказывается меньше, чем при индивидуальных перемещениях, например, в диффузии или электропереносе. К точке стеклования это расхождение достигает 10 порядков величины и больше. На протяжении интервала затвердевания вязкость возрастает примерно на 15 порядков величины, тогда как коэффициенты диффузии и ионной электропроводности - лишь на 3 - 5 порядков.

Отметим, что необычное соотношение коэффициентов  $\eta$  и  $D$ ,  $\chi$  реальных жидкостей, как и многие другие принципиальные вопросы физики жидкостей, анализировал ещё Я.И. Френкель. Его последователи накопили обширный экспериментальный материал; обзор таких работ приводится, в частности, в книге О.А.Есина и П.В.Гельда [30]. Общий вывод состоял в том, что вместо уравнений Стокса-Эйнштейна и Нернста в реальных солях, стёклах, шлаках выполняются соотношения типа  $\eta \cdot D^n = \text{const}$ ,  $\eta \cdot \chi^n = \text{const}$ . Для величины показателя  $n$  в разных системах получали значения от 2 до 6; энергия активации вязкости оказывается в 2 - 6 раз больше, чем у диффузии или электропроводности. Обычно это объясняли тем, что вязкость определяется перемещением крупных комплексов типа  $\text{Si}_y\text{O}_z$ , тогда как электропроводность -

движением малых одиночных ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др. Однако сегодня мы имеем много данных по стеклованию атомарных жидкостей, из которых следует, что и у них вязкость изменяется на 15 порядков величины, тогда как коэффициенты  $D$ ,  $\chi$  - 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. Отметим, что Я.И. Френкель считал справедливыми соотношения типа формулы Стокса-Эйнштейна для атомарных кристаллов, что привело к ошибкам [105].

Чтобы согласовать значения коэффициентов вязкости  $\eta$  и диффузии  $D$  реальной (непростой) жидкости, нужно принять, что лишь часть  $\alpha$  ( $\alpha = kT/6\pi r\eta D$ ) из всех молекул (атомов, ионов) участвуют в вязком течении; остальная часть  $1 - \alpha$  входит в недеформируемые участки текущего расплава (блоки, зёрна и др.), которые перемещаются как целое, подобно кусочкам студня в жидкости. В точке стеклования доля  $\alpha$  получается равной  $\alpha = kT/6\pi r\eta D \approx 10^{-11}$ ; для воды при  $0^\circ\text{C}$  получается  $\alpha \approx 0,1$ ; для силикатного расплава с вязкостью  $1000 \text{ Па}\cdot\text{с}$   $\alpha \approx 10^{-5}$ . Используя данные по вязкости кристаллических веществ, или эквивалентные данные по скоростям и усилиям пластической деформации, можно определить  $\alpha$  для кристаллических состояний. Получается  $\alpha = (10^{-9} - 10^{-15})$ . Это согласуется с известными данными по механизму течения в металлах.

Действительно, при растяжении монокристалла малым усилием все течение может свестись к перемещению одной краевой дислокации в единственной плоскости скольжения [12]. В этом случае в каждый момент переместится лишь одна атомная цепочка, при общем количестве таких цепочек в кристалле, например,  $10^{15}$ ;  $\alpha \approx 10^{-15}$ . "Блоками течения" в этом случае будут две половинки монокристалла, разделенные плоскостью скольжения. При увеличении нагрузки вязкость, как известно, убывает, и расчетная доля  $\alpha$  увеличивается. Действительно, известно, что при больших усилиях в течение включаются дислокации во многих плоскостях скольжения, металл разбивается на множество "блоков".

Если расчетная доля перемещающихся атомов становится меньше даже одной цепочки,  $\alpha < 10^{-16}$ , наступает хрупкое разрушение практически без течения.

#### 4.2.2. ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ "БЛОКОВ ТЕЧЕНИЯ" В ЖИДКОСТИ

Течение "блоками", в сущности, давно и подробно изучено экспериментально, но, конечно, не для жидкостей, а для поликристаллических материалов. Особенно много данных по такому течению в процессах высокотемпературной диффузионной ползучести, в частности, для образцов, полученных спеканием порошков. Реализуется механизм Набарро-Хеннинга-Лифшица [118, 146] (рис. 4.6). Деформация идёт за счёт диффузии вещества со сжимаемых граней блоков



(горизонтальные на рис.4.6.) на растягиваемые (боковые) и выделению там; блоки уменьшаются по вертикали и увеличиваются ("растягиваются") по горизонтали. Течение сосредотачивается на границах зёрен, где решётка ослаблена. Сами зёрна размером, например, 100 мкм, только поворачиваются и смещаются как целое.

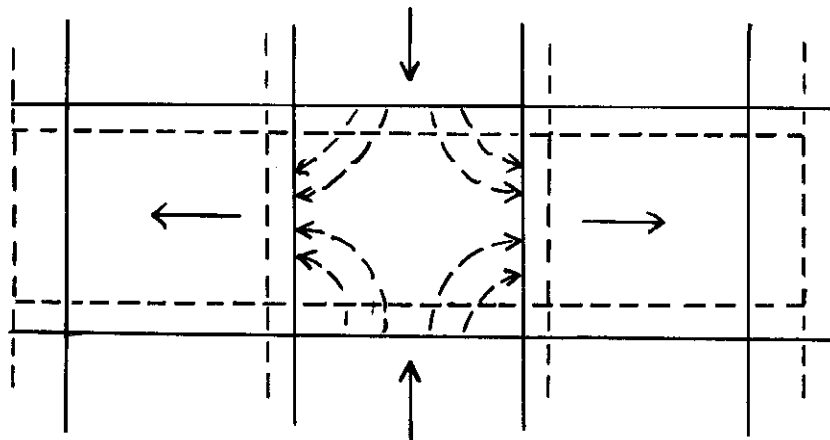


Рис. 4.7. Механизм диффузионной ползучести. Атомные плоскости растворяются на сжимаемых гранях и растут на растягиваемых при диффузионном переносе вещества

При данном коэффициенте диффузии  $D$  скорость деформации  $\epsilon$  и  $1/\eta$  пропорциональны квадрату размера блока,  $L^2$  [118, 146], и размер блоков  $L$  можно оценить из формулы:  $(L/2r)^2 = 6\pi\eta D/kT = \alpha$ . Если размер блока уменьшится до величины атома ( $L = 2r$ ), то данное уравнение перейдет в формулу Стокса-Эйнштейна.

Состояние $\Rightarrow$	Простая жидкость	Точка просед.	Точка разм.	Точка стекл.	Твёрдое тело
Параметр $\Downarrow$					
Вязкость, Па*с	$10^{-4}$	$10^0$	$10^7$	$10^{12}$	$10^{19}$
Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$
Размер блока, см	$10^{-8}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^0$
Доля $\alpha$	$10^0$	$10^{-2}$	$10^{-8}$	$10^{-10}$	$10^{-16}$

Можно предполагать какой-то подобный механизм и для течения в жидкости или стекле. Такая оценка размера  $L$  блоков течения и доли  $\alpha$  частиц, участвующих в течении, дает следующие величины:

Из приведенной таблицы следует, что при охлаждении расплава от состояния простой жидкости до хрупкого состояния размер блоков возрастает от размера атома до макроскопических величин  $L > 1$  см. На "блоки" размером порядка 1 см действительно может рассыпаться стекло при хрупком разрушении. В точке стеклования получаются блоки размером порядка 0,1 мм, а в точке размягчения по Литтлону  $L \approx 1$  мкм.

Можно разрабатывать другие механизмы течения, однако в любом случае для согласования коэффициентов вязкости и диффузии придется принять, что большая часть атомов входит в недеформируемые области. Разные механизмы течения в основном будут различаться тем, каким способом, каким образом доля подвижных частиц распределяется по объёму.

Современные теории обычно строятся отдельно для вязкости и для диффузии; коэффициенты  $\eta$  и  $D$  остаются несогласованными; согласуя такую теорию с действительностью по вязкости, мы приходим в противоречие по коэффициенту диффузии, и наоборот.

Таким образом, уже из соотношения кинетических коэффициентов вязкости и диффузии реальной жидкости прямо следует её микронеоднородное строение, неоднородность течения в ней, разбиение её на блоки. Подвижность атомов или молекул в индивидуальных перемещениях намного превосходит их подвижность в коллективном вязком течении. Например, атомы упакованы достаточно свободно и легко "перепрыгивают" из узла решетки в соседнюю вакансию, тем не менее сама решетка оказывается достаточно жесткой и оказывает большое сопротивление сдвигу. Подобное поведение атомарной системы в модели можно обеспечить наложением небольшого по энергии упорядочивающего поля, эквивалентного очень далекодействующим межчастичным взаимодействиям.

#### 4.3. НАСЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В данном параграфе рассмотрена группа явлений, которые естественно объясняются в предположении, что жидкость наследует (в какой-то степени) зернистую структуру расплавляемого поликристаллического материала, а кристаллическое вещество наследует зернистую структуру затвердевающей жидкости. Зернистая структура, унаследованная жидкостью от твердого

материала, может быть передана, почти без изменений, новому образцу твердого материала, который получают в результате последующей кристаллизации. Но если, например, жидкость с унаследованной структурой перегревается до перехода в состояние бесструктурной простой жидкости, она, очевидно, потеряет все сохраняемые структурные особенности. Другие воздействия могут изменять структуру в жидком состоянии. Ультразвуковая обработка и даже обычное перемешивание может измельчить зерно жидкости, переменное магнитное поле помогает "раскачать" границы зерен и облегчить течение по ним и др. Рассмотрим опытные данные.

#### 4.3.1. "НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ"

Известно, что если расплав получен плавлением крупнозернистого твердого образца, то при его обратной кристаллизации снова можно получить крупнозернистый материал; плавление и кристаллизация мелкозернистого образца обычно снова дает мелкозернистый материал. Показано, что при соответствующих предосторожностях можно даже расплавить монокристалл (висмута) и при обратной кристаллизации вновь получить монокристалл той же ориентации [30].

В практике металлургии считается очевидным и широко используется представление, 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 выделений карбидов и углерода; переплавляя чугун с "розеточными", "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 шихты перед расплавлением используется для улучшения структуры получаемых затем отливок и др.

#### 4.3.2. ПОТОКОВАЯ ОБРАБОТКА

Обработка в [29] состоит в том, что жидкий металл перед кристаллизацией втекает в тонкую длинную 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 порядка 100, и исходные зерна размером 10 мкм были равноосными, то они вытянутся в ленты длиной  $l \approx 1000$  мкм и толщиной  $b \approx 0,1$  мкм. После кристаллизации на полученном в трубке стержне действительно выявляется тонкополосчатая структура, состоящая из "растянутых" зерен с толщиной полос

порядка нескольких десятых микрона [29]. Тем самым весьма наглядно, по нашему мнению, подтверждается зернистое строение жидкости, деформация зерен при течении, а также наследование этих деформированных зерен при кристаллизации.

Но при современном состоянии теории образование такой текстуры, естественно, объясняется не зернистой микроструктурой жидкости, но иными причинами, и на уровне наноструктур: частичным наследованием атомного упорядочения жидкостей, террасной кристаллизацией, анизотропией сил поверхностного натяжения и др. [29].

Как известно, зерна деформируются, вытягиваются или "расплющиваются" и др. при механической обработке твердого металла; это приводит к образованию текстуры и обычно дает улучшение механических свойств металла; поэтому кованный, прокатанный, прессованный или подвергнутый вытяжке металл по механическим свойствам лучше литого, необработанного. Так, при волочении проволоки зерна также вытягиваются вдоль одной оси, в направлении растяжения металла; при глубокой вытяжке степень растяжения зерен также может достигать, например, 100 - кратной величины, как и при потоковой обработке жидкого металла при отношении длины капилляра к его диаметру, равному 100.

Слиток, полученный из жидкого металла, пропущенного через капилляр, будет подобен по структуре бухте спрессованной и спеченной проволоки, если форма зерен сохранится. Аналогичную деформацию зерен можно получить, очевидно, и при фильтрации жидкого металла через слой пористого огнеупора, или через слой сыпучего материала.

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. Так, металл, пропущенный в жидком состоянии через капилляр, после кристаллизации будет иметь текстуру, подобную текстуре проволоки после глубокой вытяжки.

Отметим, что и струя самой 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 быстрее. Имеются и соответствующие опытные данные: Лепинских Б.М. и сотрудники показали анизотропию электропроводности в струе вязкого силикатного расплава [213]. Это объясняли с помощью полимерной модели расплава, ориентацией удлиненных

кремнекислородных цепочек в направлении течения. В настоящее время достаточно очевидно, что не удастся построить убедительную количественную молекулярную модель (в частности, компьютерную) для такой цепочечной анизотропии в струе.

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. 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 (Такая "мельница" для истирания жидкости может иметь вид, например, автомобильного многодискового сцепления, работающего в масляной ванне.).

Можно предполагать понижение 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.

Имеются данные, свидетельствующие о длительной "памяти" жидкости при подобных воздействиях; время релаксации велико. При работе с жидким металлом нередко не удается дождаться восстановления исходных свойств расплава.

Пропуская жидкий металл через пористый огнеупор или через капилляр, можно, очевидно, получить измельчение зерна. При температурах ниже точки стеклования это даст дисперсионное упрочнение металла, а выше  $T_{ст}$  - наоборот, размягчение его и повышение пластичности. Ниже  $T_{ст}$  измельчение зерна в пределе привело бы в область прочного металлического стекла, а выше  $T_{ст}$  - в состояние "сверхпластичности", а затем и в область вязкой жидкости.

Этот анализ был выполнен нами совместно с Апакашевым Р.А. Он поставил также эксперименты, подтвердившие изменение механических свойств твердого металла в результате потоковой обработки его перед кристаллизацией. Пропускание жидкого металла через капилляр действовало качественно так же, как измельчение зерна. Образцы олова в результате потоковой обработки (неглубокой) приобрели повышенную пластичность и показали при комнатных температурах на 7% меньшую твердость. Это вполне естественно, так как комнатные температуры для легкоплавкого олова лежат выше точки стеклования.

### 4.3.3. ТЕРМОВРЕМЕННАЯ ОБРАБОТКА ЖИДКОГО МЕТАЛЛА (ТВО) [24, 25]

ТВО - распространенный технологический прием; в [112] сообщается о его использовании на 70 предприятиях СССР. Обработка состоит в том, что жидкий металл перед кристаллизацией (перед разливкой) перегревают выше некоторой критической температуры, которая для многих марок стали близка к 1650 °С. Обработка позволяет получить отливки с меньшим размером зерна и с повышенной пластичностью и прочностью металла. Рассмотрим пример, (рис. 4.7).

Расплав, полученный плавлением крупнозернистой шихты (точка А), даёт политерму вязкости  $\eta - T$  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 ДЕ.

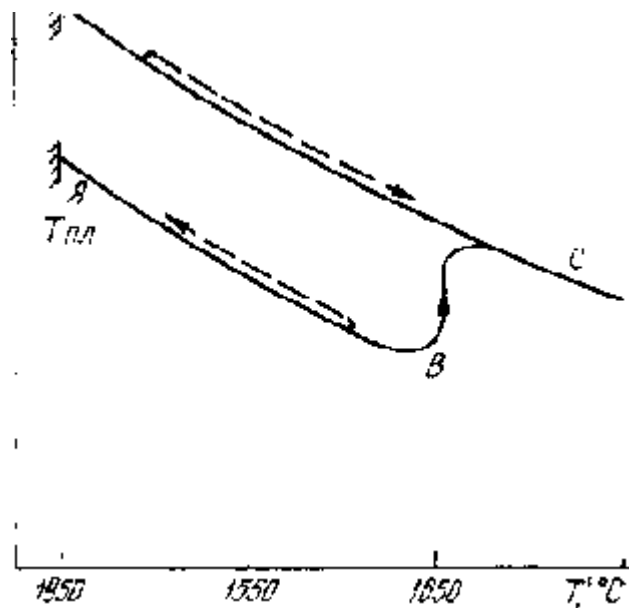


Рис. 4.8. Схема ветвления политерм сплавов на основе железа

При кристаллизации наблюдается по вышенное переохлаждение, получается более выгодная мелкозернистая структура, и получаемый металл проявляет повышенную пластичность, плотность и др.

Аналогичное ветвление наблюдали на политермах поверхностного натяжения, магнитной восприимчивости, плотности и других свойств.

Около критической температуры зафиксировано также изменение дифрактограмм, свидетельствующее о глубоком изменении структуры расплава в узком температурном интервале (30К). Совокупность имеющихся данных соответствует современному определению размытого структурного фазового перехода. Сопоставление данных по вязкости с формулами теории простой жидкости позволяет достаточно уверенно сделать вывод о том, что здесь происходит переход от состояния простой жидкости к реальной или затвердевающей. Выше  $T_{кр}$  политерма вязкости согласуется с уравнениями традиционной теории; ниже  $T_{кр}$  реальная вязкость при охлаждении начинает все больше превышать теоретические значения, и это превышение достигает 15 порядков величины к точке стеклования ([7], см. также ниже). Если при термовременной обработке происходит переход в состояние бесструктурной простой жидкости, то вполне понятна потеря структурной "памяти" и "наследственности", более трудный и медленный рост зерна при кристаллизации такой жидкости; становится вполне понятным все явление.

#### 4.3.4. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Вопросы, подобные рассмотренным, возникают также в теории кристаллизации, в частности, при анализе влияния перегрева на кинетику кристаллизации. Основной факт состоит в том, что перегрев расплава выше определенной критической температуры  $T_k$  приводит к более трудной кристаллизации, увеличенному переохлаждению и к мелкозернистой структуре получаемого твердого образца. Этот факт также вполне естественно объясняется разрушением зернистой структуры жидкости при температуре  $T_k$ , которая может совпадать с точкой перехода в состояние простой жидкости или с температурой структурных перестроек в расплаве типа "полиморфных превращений", выявляемых в силикатных расплавах около 570 °С и 870 °С (параграф 3.3.).

В теории кристаллизации Таммана [30] роль "генов наследственности" выполняли особые гипотетические "анизотропные молекулы" органических жидкостей. Предполагалось, что они способствуют образованию зародышей кристаллизации; сохраняются в расплаве от твердого состояния; при перегреве до  $T_k$  предполагался необратимый распад таких "анизотропных" молекул. Отметим, что "полиморфизм" органических жидкостей подобным же образом объясняли изомеризацией сложных органических молекул [116].

Данилов В.И. [30] 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. Оперирова обычными 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 температурный интервал размытия  $\Delta T$ , например, порядка (100-1000)К. Между тем изменение свойств расплава около критической температуры имеет интервал размытия порядка  $10^1$ , даже  $10^0$ , то есть идет как полиморфное превращение, как структурный фазовый переход. Представление о зернистой структуре жидкости, которая разрушается (полностью или частично) при критической температуре, снимает эту трудность.

#### 4.3.5. МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

В многофазных и, в частности, в эвтектических расплавах можно с тем же основанием предполагать, что при расплавлении сохраняется зернистая структура твердой эвтектики; расплав представляет собою смесь жидких (или студнеобразных) зерен чистых компонентов. Разрушение зернистой структуры 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 ДЕ (см. рис. 4.7) 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.

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]. Качественно такие же



результаты дают и многие современные исследования структуры таких расплавов, в том числе электронно- и нейтронографические. Иногда выявляется структура гомогенного раствора; такая структура должна получаться на кривой ДТ охлаждения после перегрева расплава и разрушения микрогруппировок.

Убедительные доказательства концентрационной микронеоднородности или микрорасслоения таких расплавов дают опыты по их центрифугированию. Бунин еще в 1946 г. центрифугировал расплавы Sn -Pb и получил разность концентраций висмута в 10% в начале и конце пробирки. Многократно центрифугировали чугуны 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. Отмечены и случаи, когда перепад концентраций возникал даже под действием обычной силы тяжести.

Жидкие зерна эвтектического расплава не смогут, очевидно, двигаться при центрифугировании как целое. Они могут многократно дробиться, и интенсивное центрифугирование с вибрацией может дать почти полную гомогенизацию как ультразвуковая обработка. Получаемые данные о размерах группировок не соответствуют размерам зерен. На рис. 4.9. представлен пример данных по таким явлениям в эвтектиках; обширный новый материал получен  $\gamma$ -спектроскопией [132]. Судя по величине вязкости, температуры гомогенизации расплавов (штриховка) соответствуют, вероятно, переходу в состояние простой жидкости. Выше на дифрактограммах расплава уже нет признаков микрорасслоения.

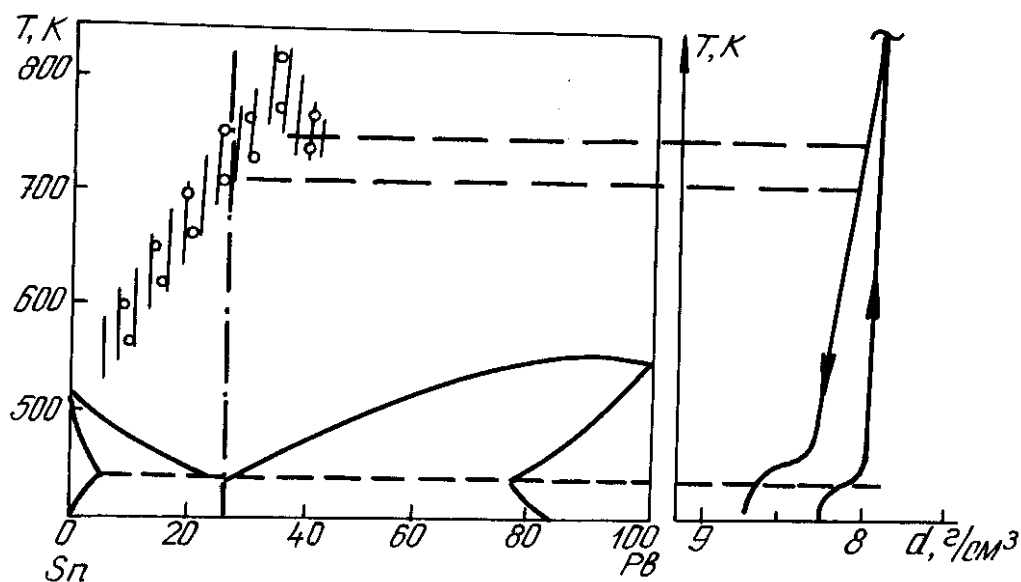


Рис.4.9. Пример ветвления политерм в эвтектических расплавах [132]

#### 4.3.6. ВЛИЯНИЕ СЛАБЫХ ПОЛЕЙ. УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА

Слабые поля (например, магнитное, электрическое, поле ультразвукового воздействия), согласно традиционным представлениям, не должны заметно влиять на вязкость и другие кинетические свойства жидкости. Если энергия поля в расчете на атом на несколько порядков меньше тепловой энергии  $kT$ , то оно не окажет заметного воздействия на элементарные акты процессов переноса. Очевидно, такие поля действительно не влияют на вязкость газов и простых жидкостей. Но в зернистых структурах внешние поля могут влиять на перемещения границ зерен, подобно тому, как слабое магнитное поле влияет на изменения границ доменов в ферромагнетике. Ультразвук (и даже обычное перемешивание) может измельчать зерно в расплаве, что проявляется при кристаллизации; если вязкое течение связано с перемещением границ зерен, то оно облегчается действием ультразвука, увеличивающего протяженность границ, и т.д.

При ультразвуковой обработке расплава происходит, очевидно, измельчение или разрушение, а также деформация зерен жидкости. Твердый металл получается более мелкозернистым, если расплав был "озвучен" перед кристаллизацией. "Озвученный" расплав по своим свойствам приближается к перегретому. В [132] отмечено резкое ускорение концентрационной релаксации (гомогенизации) эвтектического расплава под воздействием ультразвука. В "озвученной" жидкой эвтектике студнеобразные зерна чистых компонентов, наследованные от твердой эвтектики, видимо, разрушаются за несколько минут и образуется однородный расплав. Воздействие ультразвуком - распространенный прием в металлургической практике при многих затруднениях, обеспечивающий гомогенизацию, ускорение процессов, измельчение зерна и др.

Неоднократно отмечалось изменение вязкости расплава под действием ультразвука, как во время озвучивания, так и после его. Так, в [147] отмечено понижение вязкости жидкого олова под действием ультразвука на 30%. Не представляется возможным корректно объяснить подобные эффекты в рамках традиционной молекулярной теории.

Волны ультразвуковых колебаний имеют большую длину ( $10^1$  см или  $10^8$  атомных размеров) и малую амплитуду, например,  $10^{-3}$  см; периодические сдвиговые деформации, которые испытывает каждый микрообъем жидкости при прохождении волн, весьма невелики, например,  $10^{-4}$ . Энергия ультразвуковых воздействий, приходящаяся на атом, очень мала по сравнению с тепловой энергией  $kT$ . Трудно придумать механизм разрушения такими волнами объектов наноструктуры, например, микрокапелек эмульсии, взвешенных в ньютоновской среде, если их размер  $L \approx 1$  нм и они стянуты силами поверхностного натяжения с высоким лапласовским давлением,  $p =$

$2\sigma/r$ , например 100 атм. Ещё труднее представить разрушение такими волнами "квазимолекул" соединений типа FeSi. Эффекты ультразвуковых и механических воздействий следует, очевидно, связывать с изменением сравнительно крупномасштабной и непрочной зернистой структуры жидкости. Приблизительно так же действует даже и обычное механическое перемешивание расплава [132]. Подобное влияние оказывают и другие слабые поля. Так, в магнитном поле интенсивностью 1 кЭ при комнатной температуре полевая энергия магнитного момента оказывается на три-четыре порядка величины меньше тепловой энергии кТ [148]. В работе [149] выявлено значительное, на десятки процентов, изменение вязкости основе железа под действием переменного магнитного поля. Влияние поля анизотропно.

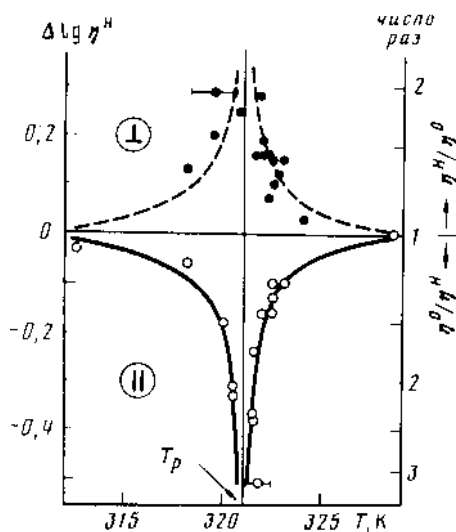


Рис. 4.10. Влияние магнитного поля (при варьируемой температуре) на вязкость стеклообразного селена при перпендикулярном и параллельном поле. Напряжённость - 240 Э, частота - 50 Гц [148]

В работе [148] зафиксировано изменение вязкости стеклообразного селена, достигавшее (2 - 3)-кратной величины, под действием магнитного поля напряженностью всего лишь 240 Э и промышленной частотой 50 герц; эффект дает острый максимум при температуре 321 К (рис. 4.9). Можно предполагать при этой температуре структурную перестройку расплава, которая приводит к уменьшению устойчивости структуры и ее зерен. Поле, параллельное направлению вдавливания, давало понижение вязкости, а перпендикулярное - повышение.

С этих позиций интересны также данные о влиянии магнитных полей на кинетику химических реакций [150].

#### 4.3.7. ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

Рассмотрим диаграмму (рис. 4.11) в координатах температура-раз мер зерен,  $T - L$ . Область 1, где размер зерен в кристаллическом состоянии имеет величину порядка 1 мм, 1 см и больше, соответствует монокристаллам. Рассмотрим переход в жидкое состояние, в область 1<sub>(2)</sub>, без измельчения зерна; как отмечено выше, это достигается подгонкой монокристалла по размеру тигля, чтобы уменьшить течение при расплавлении; минимизацией случайных внешних механических воздействий, вибраций, полей, а также градиентов температуры, возбуждающих конвекцию, и др. В случае успеха мы получим жидкий "квазимонокристалл", из которого обратной кристаллизацией можно снова получить твердый монокристалл, подобный расплавленному.

Обсудим вопрос: какова природа этого жидкого "квазимонокристаллического" состояния 1<sub>(2)</sub> (см. рис 4.11)? Очевидно, это не что иное, как жидкий кристалл - так называют известные жидкие фазы с дальним порядком [109]. Такое жидкокристаллическое состояние можно, очевидно, получить почти у любого вещества, хотя во многих случаях такие состояния весьма неустойчивы, и для их сохранения требуются тщательные предосторожности. Подобные состояния получают, очевидно, при описанном процессе расплавления и обратной кристаллизации монокристалла с сохранением ориентации; это состояние реализуется в таких экспериментах между двумя твердыми состояниями.

Если в обсуждаемом "квазимонокристаллическом" жидком состоянии измельчать зерно, то мы получим, очевидно, крупнозернистую жидкость 2<sub>(2)</sub>, затем мелкозернистую 3<sub>(2)</sub> и далее жидкость 4<sub>(2)</sub>, которую можно назвать стеклоподобной по структуре. Применяя "термовременную обработку", то есть временный перегрев до состояния простой жидкости, можно, очевидно, получить еще "бесструктурную" реальную жидкость 5 практически без зернистой структуры. "Память" жидкости о внешних воздействиях основана, вероятно, на том, что эти воздействия обеспечивают переходы между подобными состояниями, например, через измельчение зерна.

#### 4.3.8. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛА ОТ РАЗМЕРА ЗЕРНА. СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ. ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ

Если от твердых монокристаллов на диаграмме рис. 4.11 двигаться по горизонтали (при постоянной температуре) влево, к все более мелкому зерну, то дальний порядок в системе будет все более нарушаться увеличивающимся количеством межзеренных границ, и в конце концов мы придем, очевидно, к какому-то бесструктурному состоянию. Выше температуры стеклования  $T_{ст}$  (то есть выше примерно  $T_{пл}/2$ ) такое все большее измельчение зерна должно привести в пределе в область жидкости 4<sub>(1)</sub> с повышенной вязкостью (см. рис. 4.11). Для сталей это температуры, превышающие  $T_{ст} \approx 600$  °С, для алюминиевых сплавов - температуры выше 200 °С; в случае легкоплавких

металлов в эту область попадают комнатные температуры. Ниже  $T_{ст}$  аналогичный процесс измельчения зерна поликристалла приведет нас, очевидно, в область стекла 4.

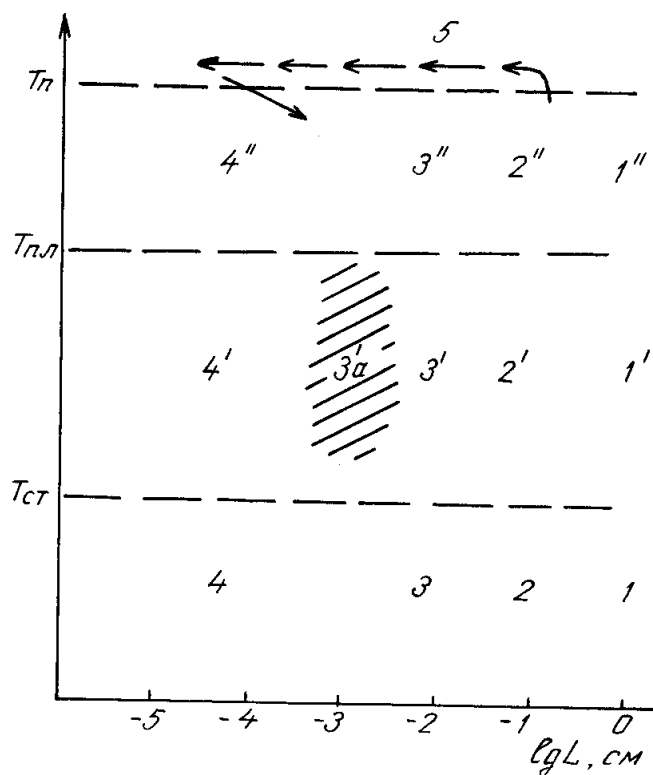


Рис. 4.11. Диаграмма  $T - L$ . Состояния вещества в зависимости от размера зерна и температуры. Стрелками показана траектория термовременной обработки металла

В традиционной теории радиус дальнего действия связей и, соответственно, толщина поверхностных слоев зерен имеют величину порядка нанометра (или порядка диаметра атома). Следовательно, чтобы приблизиться к свойствам жидкости выше  $T_{пл}/2$  или стекла ниже  $T_{пл}/2$ , требуется чрезвычайно глубокое измельчение зерна до нанометров; это практически недостижимо, поэтому такое приближение к свойствам жидкости или стекла нереально и обычно не обсуждается. В предлагаемой модели жесткость структуры поддерживается стабилизирующими её эффектами с радиусом дальнего действия  $R$  порядка коллоидного параметра  $L$ ,  $R \approx L \approx 10$  мкм, что на 3 - 4 порядка больше по сравнению с традиционной моделью. Поэтому приближение свойств поликристалла к свойствам жидкости (выше  $T_{пл}/2$ ) должно наступить уже при реальном измельчении, при  $L \approx 10$  мкм. В этой области поликристалл перейдет, очевидно, в какое-то особое состояние.

Этим особым состоянием является, по нашему мнению, известное состояние сверхпластичности [152]; его наблюдают обычно у легкоплавких сплавов при комнатных температурах, что соответствует условию  $T > T_{пл}/2$ .

Явление сверхпластичности состоит, в частности, в том, что при достаточном измельчении зерна ( $L \approx 10^1$  мкм) сплав приобретает способность претерпевать без разрушения очень большую степень деформации, которая многократно превышает обычные значения; предел текучести при этом оказывается намного ниже обычного. По обоим параметрам материал как бы приближается к жидкости. При растяжении образца сверхпластичного металла сопротивление материала деформации часто уменьшалось настолько, что не поддавалось измерению, выходило за пределы возможностей установки; удлинение оказывается в 10-100 раз больше обычного [152]. Очень большое удлинение и малое сопротивление свидетельствуют о том, что по ходу растяжения образца успевают пройти процессы релаксации напряжений, "залечивания" возникающих дефектов структуры и, возможно, процессы рекристаллизации. Дефекты не накапливаются по ходу деформации. На межзеренных границах металл приближается, очевидно, к жидкостному поведению.

"Размягчение" вещества около межзеренных границ при повышенных температурах  $T > T_{ст}$  фиксируется и другими методами. В частности, модуль сдвига поликристалла здесь становится значительно меньше, чем у монокристалла [153] (рис 4.12). Это уменьшение зависит от частоты применяемых колебаний и содержит, следовательно, кинетическую компоненту. Ряд исследований свидетельствуют о том что "жидкостными" являются поверхностные слои льда. Этим объясняют аномально низкий коэффициент трения на границе металл-лед [154]. Жидкостное поведение дают частицы дисперсных и ультрадисперсных металлических порошков, которые не только интенсивно спекаются, но даже сливаются как капельки, иногда даже при комнатных температурах [118].

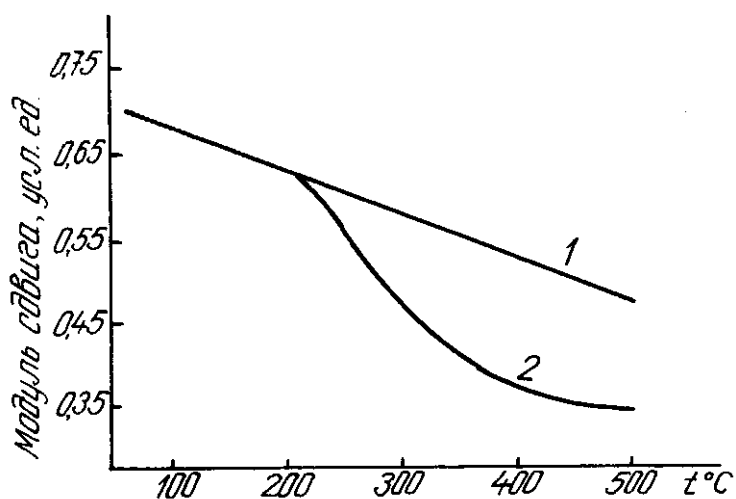


Рис. 4.12. Зависимость модуля сдвига алюминиевого сплава от температуры для монокристаллического (1) и поликристаллического (2) образцов [153]

При пониженных температурах  $T < T_{ст}$  измельчение зерна поликристалла должно приближать его свойства уже не к характеристикам жидкости, но к свойствам стекла. Действительно, с приближением размера зерна к величине коллоидного параметра  $L \approx 10$  мкм прочность поликристалла повышается и приближается к прочности стекла. Это широко известное явление называется "дисперсионное упрочнение"; измельчение зерна для повышения прочности и пластичности - одна из важных задач в металлургии.

Если от состояния дисперсно-упрочненного, (то есть очень мелкозернистого) поликристалла еще несколько измельчить зерно, то система окажется в состоянии стекла 4 (см. рис. 4.11); такое же небольшое дополнительное измельчение зерна от состояния сверхпластичности приведет систему в область жидкости. Обычно это остается неосознанным; не обсуждается тот факт, что дисперсно-упрочненный и сверхпластичный материал находятся в пограничном, предельном состоянии, на границе области соответственно стекла и жидкости.

#### 4.4.9. МИКРОКРИСТАЛЛИТНАЯ И КОЛЛОИДНАЯ МОДЕЛЬ СТЕКЛА

Когда размер зерна поликристалла становится меньше радиуса дальнего действия стабилизирующих структуру взаимодействий, поле этих взаимодействий даже в центре зерна не достигает уже нормальной интенсивности, а дальний порядок - нормальной точности или строгости; весь объем зерна занимают переходные поверхностные слои. Становятся незаметными и границы зерен, и мы получим, очевидно, переход к структуре стекла.

В этом плане стекло подобно коллоиду. Так, силикатный клей, например, - это такая система, в которой практически вся вода входит в перекрывающиеся структурированные слои толщиной  $b$  меньше  $L \approx 1$  мкм, прилегающие к твердым частицам; нет "нормальной" воды с низкой вязкостью даже в точках, наиболее удаленных от поверхностей раздела; поэтому клей вязкий.

При слабо выраженном дальнем порядке соответственно ослабленными будут тепловой эффект и изменение объема при полиморфном превращении, то есть при скачкообразном изменении типа дальнего порядка. Действительно, скачкообразные изменения свойств наблюдаются в стеклах (см. рис. 3.14,а.) но изменения объема, энергии и других свойств при таких "полиморфных превращениях" в стекле либо вообще не выявляются, либо, например, в 100 раз меньше по сравнению с кристаллом. Следовательно, с одной стороны, мы должны приписать стеклу какой-то дальний порядок, с другой, - он должен быть, например, в 100 раз менее "выраженным" или правильным по сравнению с кристаллом.

Квазикристаллические свойства стекол объясняет микрокристаллитная теория стекла, противостоящая теории аperiодической или беспорядочной сетки (см., например, обзор в [30]). Предполагается существование кристаллитов в виде микрообъемов ближнего порядка размером  $(10 - 20)\text{Å}$ , ядра которых напоминают кристалл, а периферия плавно изменяется от одного кристаллита к другому. Однако на обычных короткодействующих связях и ближних упорядочениях можно построить лишь квазихимические превращения с большим интервалом размытия  $\Delta T$  порядка  $(100 - 1000)\text{K}$ , как у химических реакций (параграф 4.1). Для объяснения реальных малых интервалов размытия  $\Delta T$  превращений в стеклах нужно предполагать переход более крупными блоками, например, по  $10^5$  частиц, и оперировать дальнедействиями и упорядочениями по дальнему порядку.

Кристаллиты, предполагаемые в стекле, как и малые кластеры, отвечают традиционным представлениям, согласно которым радиус дальнедействия структурообразующих связей имеет порядок нанометра,  $10^{-7}$  см, и, следовательно, возможны зернистые структуры с размером зерна  $10^{-4} - 10^{-7}$  см, меньше коллоидного параметра. Однако в действительности такие структуры, насколько нам известно, не встречаются. Методами металловедения не удается измельчить зерно металла до величины меньше коллоидного параметра  $L \approx 10^{-3}$  см. Здесь мы снова встречаем в качестве характерного размера коллоидный параметр, хотя обсуждаются явления, не связанные, казалось бы, с коллоидными свойствами.

Было бы интересно рассмотреть в этом плане обширный материал, накопленный в последнее время по "нанокристаллическим" структурам. В настоящее время эта работа еще не выполнена.

#### 4.3.10. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Взаимоотношения традиционной молекулярной теории и эксперимента в обсуждаемых вопросах примерно такие же, как и при анализе квазикристаллических свойств. В традиционной молекулярной модели явления "памяти" и "наследственности" невозможны. Максвелловские времена релаксации в модели по порядку величины примерно соответствуют периоду атомных колебаний. В компьютерном эксперименте за время  $10^0 - 10^2$  колебаний удастся зафиксировать, по крайней мере, значительное продвижение к равновесию каждого процесса. Следовательно, жидкость в традиционной модели должна "забывать" о воздействиях на нее и о наследственных особенностях, например, уже за  $10^{-12}$  с. Поэтому сточки зрения последовательной традиционной теории подобные данные являются странными, возможно, ошибочными, подлежат проверкам и перепроверкам;



если же некоторые факты все же подтвердятся, то следует поискать для них какие-то иные толкования.

Характерная для теоретиков позиция (в данном случае - по микронеоднородности) сформулирована в [27]: "Пока не будут выяснены пути теоретического объяснения картины микронеоднородности в больших областях, представление о таких областях, основывающееся главным образом на косвенных доказательствах, остаётся лишь более или менее вероятной гипотезой".

Иногда представляется, что противоречие традиционной теории и эксперимента можно устранить, если провести широкую свободную дискуссию. Такие ожидания не оправдываются. Так, обширная дискуссия по микронеоднородности эвтектических расплавов прошла в 60-е годы. Согласие не было достигнуто, скорее выявился тупик, бесперспективность подобных споров; с тех пор, согласно [132], не опубликовано ни одной теоретической работы о физической природе явления. Не привела к взаимопониманию и широкая дискуссия по термовременной обработке и превращениям в жидком железе, проведенная на протяжении 1985 года журналом "Известия вузов. Черная металлургия". Это вполне понятно: чтобы "признать" такие данные, традиционная теория должна провести радикальное изменение идеологии, а это означает болезненную ломку, от которой предохраняют психологические защитные механизмы.

Если мы принимаем существование зернистой структуры жидкости, которая может наследоваться от расплавляемого образца и передаваться новому образцу при кристаллизации, то явления наследственности становятся вполне понятными. Нетрудно представить также измельчение студнеобразных зерен жидкости при перемешивании, при ультразвуковой обработке; можно, очевидно, построить удовлетворительную модель для "раскачивания" границ зёрен переменным магнитным полем, что облегчает перемещение границ и течение по границам. Вполне понятно, что с приближением к температуре структурной перестройки (или "полиморфного превращения") устойчивость структуры зерен понижается, и "раскачивающее" действие переменного поля проявляется сильнее (см. рис. 4.9), изменение вязкости возрастает.

Отметим, что в традиционной теории причиной появления твердости считали появление дальнего порядка, а до рентгенографии - огранку, несферичность элементарных частичек кристалла (глава 1). В этой модели практически нет иных возможностей объяснить затвердевание. Поэтому само существование таких жидкокристаллических фаз с дальним порядком, но без прочности (или стекол, твердых, но без дальнего порядка) становится еще одним новым фактом, противоречащим традиционному подходу. Но эти факты теперь

слишком очевидны, и их нельзя рассматривать как сомнительные или "отложить их признание" до построения убедительной молекулярной модели.

Значительные усилия тратятся на то, чтобы обосновать представление: дальний порядок жидкого кристалла "не такой", как в твердом состоянии, например, лишь ориентационный, или не по всем осям, вызывается лишь особой формой молекул и др.; это смягчает отмеченное противоречие. В случае стекол отмеченное противоречие смягчается допущением о некоторых упорядочениях, кристаллитах и др.

В предлагаемой модели затвердевание связано с другим фактором - со стабилизирующими структуру эффектами, поэтому существование жидких кристаллов, с одной стороны, и стекол, - с другой, не является удивительным и не требует теоретического оправдания.

Если в теории полезность потоковой обработки дискуссионна, то на практике считается вполне очевидным, что всякое перемешивание жидкого металла в сталеплавильной ванне улучшает его качество. Необходимость и полезность интенсивного барботажа, "чистого кипа" является одним из основных принципов сталеплавильного процесса. Известно, что при прочих равных условиях качество металла улучшается в следующем ряду процессов, расположенных по нарастанию интенсивности перемешивания: открытая дуговая плавка - вакуумно-дуговой переплав - такой же переплав с электромагнитным перемешиванием - электрошлаковый переплав. При электрошлаковом переплаве происходит интенсивное течение жидкого металла в пленке на поверхности оплаваемого электрода, с весьма высокой степенью деформации микрообъемов.

Для исследователей, обобщающих экспериментальные данные, обсуждаемые явления вполне реальны, не подлежат сомнению ( Следует отметить, что в металлургической практике давно применяется более широкий круг таких эффектов, по сравнению с обсуждаемыми в теоретических дискуссиях.). Разработан ряд теорий, цель которых - объяснение перечисленных явлений. Трудным оказывается вопрос о природе носителей структурной информации в жидкости, или "генов наследственности", через которые информация о структуре поликристалла передается жидкости, а затем новому поликристаллу. В теории кристаллизации Таммана специально для этой цели постулируются "анизотропные молекулы", разлагающиеся при перегреве; в теории Данилова - адсорбционные слои, способные активироваться и дезактивироваться.

Предполагалось также, что роль этих "генов" выполняют группировки атомов, скреплённые ковалентными направленными связями, однако это явление наблюдается и у металлов со сферически симметричным взаимодействием. При более осторожных формулировках "гены" определяли как некоторые неконкретизируемые ассоциаты атомов. Предполагали также, что "гены" - это

кластеры, в простейшем случае подобные фрагментам кристаллов; в эмульсионных теориях носителями структурной информации считаются микрокапельки эмульсии, которая каким-то образом возникает при плавлении эвтектики.

Отметим, что "потеря памяти" жидкостью при нагреве до критической температуры идет по динамике фазового перехода, а не химической реакции, поэтому "генами" не могут быть молекулярные образования, наноструктуры. Интервал размытия  $\Delta T$  для этих процессов гомогенизации эмульсий, ветвления политерм, "дезактивации" и др. мал, по порядку величины составляет  $10^1$  К, а не (100-1000)К, как у квазихимических процессов. Если связывать эти явления с какой-то химической реакцией, то для объяснения столь интенсивной температурной зависимости потребуется приписать ей аномально большой тепловой эффект.

Так, для превращения, соответствующего термовременной обработке стали или ветвлению политерм (см. рис 4.7), при критической температуре  $T \approx T_{кр} \approx 1650$  °С достаточна выдержка 5 -15 минут [24, 25]; но уже при температуре на 30 градусов ниже не удаётся достигнуть перехода и при предельной по длительности выдержке, достигаемой в лаборатории.

Далее, микрокапелька, малый кластер, комплекс или ассоциат должны участвовать в интенсивном броуновском движении с большой скоростью; следовательно, они не могут сохранить, например, информацию об ориентации исходного монокристалла.

Более естественное объяснение получается, если принять, что жидкостью наследуются не "гены" и не зародыши кристаллизации, а вся зернистая структура поликристалла. Кроме того, в отличие от других постулируемых "генов", зерна жидкости сейчас уже не гипотетические образования; при определенных условиях их можно непосредственно наблюдать и фотографировать.

Причиной устойчивости зерен чистых компонентов в жидких эвтектиках можно считать кинетические затруднения, малую скорость процесса "квазирекристаллизации" в жидкости.

Обсуждаемые явления не удастся, очевидно, убедительно объяснить на уровне молекулярных наноструктур, квазихимических процессов, обычных химических взаимодействий. Эти явления относятся к надмолекулярным микроструктурам, связанным со стабилизирующими структуру эффектами типа  $F_{ст-сил}$ . Это явления, относящиеся к зернистой структуре жидкости.

В твердых поликристаллах при высоких температурах наблюдаются процессы рекристаллизации, роста зерен, их слияния, и другие; они изучаются, в частности, в металловедении. Характерное время таких процессов около

температуры плавления может иметь величину, например, порядка часа или суток. В результате расплавления происходит многократное уменьшение жесткости структуры и величин энергии активации, то есть процессы роста зерна облегчаются. Но, с другой стороны, многократно уменьшается также и движущая сила таких процессов, которая также пропорциональна жесткости структуры (пропорциональна величине поверхностного натяжения на границах зерен). Поэтому неудивительно, если характерное время роста зерна и в жидкости будет иметь величину порядка часа или суток. Следовательно, "надмолекулярная" зернистая структура действительно может длительное время сохранять "наследственную информацию" или "память" о внешних воздействиях на жидкость - например, о механических, тепловых, электрических, магнитных, ультразвуковых и других воздействиях, приводящих, в частности, к измельчению зерен в жидкости.

Может случиться, что расплав, подвергнутый какому-то воздействию полем или же перетекший в трубку, "озвученный", перемешанный, нагретый и др., не удастся экспериментально отличить от исходного. Однако эффект таких воздействий, не заметный в жидком состоянии, может наглядно проявиться в кинетике и результатах кристаллизации, подобно тому, как эффект воздействия света выявляется при проявлении фотопленки.

Объяснение "наследственности" с помощью сохраняющейся в жидкости зернистой структуры представляется достаточно ясным и конкретным; это позволяет сделать некоторые предсказания.

1. Если расплавить монокристаллический образец, заранее подогнанный по размеру тигля, чтобы минимизировать "потоковую обработку", то можно надеяться при обратной кристаллизации снова получить монокристалл той же ориентации (предохраняя систему от конвенкции и др.). В этом случае и жидкость будет, очевидно, "квазимонокристаллической" (или, по крайней мере, крупнозернистой). От такой жидкости можно надеяться получить лауэграмму с рефлексами, как от монокристалла, даже при использовании широкого пучка излучения, причем каждый рефлекс будет соответствовать одной из кристаллографических плоскостей исходного монокристалла соответственно его исходной ориентации в пространстве.
2. От расплава крупнозернистой эвтектики при аналогичных предосторожностях можно, видимо, получать два вида лауэграмм с рефлексами, как от монокристаллов двух чистых компонентов. Это очень наглядно подтвердило бы сохранение в эвтектике зерен обоих компонентов.
2. Если в качестве исходной шихты взять мелкие крупинки металлического стекла и быстро расплавить их, например, вбрасыванием в жидкий шлак, то можно уже плавлением получить почти бесструктурную жидкость, у

которой вязкость и дифрактограмма будут соответствовать скорее ветви АВ политермы (см. рис. 4.7), а не ветви ДЕ. Можно, видимо, выявить зависимость вязкости от размера зерна шихты и даже от степени искажённости зернистой структуры, например, при ковке.

#### 4.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

Зернистая или блоковая структура жидкости доказывается прямым фотографированием свежеобразованной поверхности жидкости, которая имеет вид "зернистого поликристаллического излома". Если провести определенную деформацию объемов жидкости при "поточковой обработке", то в результате кристаллизации получаются соответственно деформированные зерна поликристалла.

Зернистая структура жидкости проявляется и в том, что достаточно узкий пучок излучения, дающий дифракционную картину от одного зерна, приводит к "монокристаллической" лауэграмме от жидкой пленки. В традиционной идеологии положение об отсутствии у жидкости дальнего порядка и зернистой структуры является одним из основополагающих, и обсуждение этих свойств представляется наиболее неприемлемым.

Представление о зернистой структуре позволяет объяснить реальную величину интервалов размытия  $\Delta T$ ,  $\Delta N$ ,  $\Delta P$ , тех почти скачкообразных структурных превращений, которые наступают при изменениях температуры, давления, концентрации. Интервалы размытия примерно такие, какие имела бы химическая реакция со стехиометрическими коэффициентами порядка  $10^5$ . Видимо, реакции образования соединений, плавление и полиморфные превращения в реальной жидкости и в твердом теле идут не молекулами, но блоками по  $10^5$  частиц, которые "скреплены" дальнедействующими структурными эффектами  $F_{ст}$ . В этом смысле здесь мы имеем уже не реакции по обычным связям, не химию молекулярных соединений, а химию блоков, зерен, или "химию надмолекулярных соединений", " $F_{ст}$ -химию" с качественно иными закономерностями. Обычные межмолекулярные реакции практически прекращаются при затвердевании; известна химия межмолекулярных реакций в газах и жидкостях, но нет химии таких реакций в твердом теле.

Многочисленные трудности современной теории структурных фазовых переходов объясняются, очевидно, тем, что в рамках традиционной идеологии эта теория строится на основе обычных короткодействующих химических связей.

Представление о блоковой структуре жидкости требуется также для согласования кинетических коэффициентов вязкости, с одной стороны, и диффузии, ионной электропроводности, ориентации и др. - с другой. Требуется

принять, что в вязком течении участвует лишь малая доля атомов на границах блоков, например  $10^{-5}$  -  $10^{-10}$  частиц. При традиционном подходе, добиваясь согласия с экспериментом по вязкости, мы получаем расхождение с действительностью, например, на 5 или 10 порядков величины по коэффициенту диффузии, и наоборот.

Наследование жидкостью зернистой структуры расплаваемого образца естественно объясняет также явления "памяти" и "наследственности" жидкости, воспроизведение (в какой-то степени) при кристаллизации исходной структуры ранее расплавленного образца ( даже морфологии включений и ориентации монокристалла). Получает естественное объяснение влияние перегрева расплава на ход кристаллизации, а также сохранение в расплавах эвтектик областей чистых компонентов. В рамках традиционной идеологии эти явления невозможны, поэтому в данной области также известны столкновения теоретиков и экспериментаторов и "антагонистические" дискуссии, мало приближающие к согласию, например, дискуссия 60-х годов по неоднородности жидких эвтектик. Исследователи, обобщающие эксперимент, предложили много теорий о характере сохраняющихся при плавлении "генов наследственности". Специально для этой роли постулировали существование определенных полимерных структур, кластеров, ассоциатов; микрокапелек эмульсии в жидких эвтектиках, которые могут образовываться при плавлении и исчезать при кристаллизации; предполагали существование "анизотропных молекул", способных диссоциировать (Тамман); поверхностных слоев, способных активироваться и дезактивироваться (Данилов В.И.) и др. Наследуемые при плавлении зерна жидкости, исчезающие при переходе в состояние простой жидкости, значительно лучше подходят на роль таких "генов наследственности", тем более, что в настоящее время они являются уже реальными, прямо наблюдаемыми образованиями.

В твердых телах и реальных жидкостях наблюдаются "однонаправленные" влияния примесей. Любая добавка к чистому веществу повышает хрупкость и прочность, почти всегда понижает температуру плавления и увеличивает электросопротивление металла и др. Такие "однонаправленные" влияния неизвестны в простых жидкостях; их можно объяснить квантовым характером затвердевания, так как в квантовой области результат взаимодействия двух атомов зависит от их принципиальной различимости или идентичности.

Наблюдается изменение вязкости и других свойств под действием слабых полей (магнитных, электрических, ультразвуковых), энергия которых на несколько порядков величины меньше тепловой. Такие влияния невозможны в традиционной молекулярной теории и не наблюдаются в простых жидкостях; они возможны в зернистых структурах, где вязкое течение сводится к перемещениям границ зерен, и где слабые поля могут вызывать или облегчать

такое движение границ, подобно смещениям границ доменов в ферромагнетике при намагничивании.

Реальная жидкость с макроскопическим размером зерна соответствует, очевидно, известному жидкокристаллическому состоянию. Вероятно, такое состояние возможно, в принципе, у всех жидкостей, но лишь у немногих оно достаточно устойчиво. Затвердевание традиционно связывали с появлением дальнего порядка, поэтому приходилось "оправдывать" прочность стекол и дальний порядок в жидких кристаллах, обосновывая мнение, что упорядочение там качественно иное по сравнению с обычными твердыми кристаллами.

В предлагаемой модели при температуре ниже точки стеклования поликристалл должен приближаться к стеклу, а выше  $T_{ст}$  - к жидкости, если зерно измельчается до размера порядка коллоидного параметра. Эксперимент подтверждает появление переходных или пограничных свойств при таком измельчении зерна: получается дисперсно-упрочненный поликристалл ниже  $T_{ст}$  и состояние "сверхпластичности" выше  $T_{ст}$ . Еще большее измельчение зерна не удастся достигнуть методами металловедения.

Таким образом, представление о дальнем порядке и зернистой или блоковой структуре жидкости помогает понять ряд явлений, которые не объясняются или трудно объясняются без этого представления.

## ГЛАВА 5. СТРУКТУРНЫЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 5.1. ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В ПЛЕНКАХ И КОЛЛОИДАХ

#### 5.1.1. ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В МОДЕЛИ

Рассмотрим границу раздела кристаллического вещества с жидкостью, например, воды со льдом при  $0^{\circ}\text{C}$ . Одна из основных задач теории поверхностных явлений - определение профилей или кривых непрерывного изменения свойств от одной фазы к другой в переходной зоне [155]. Согласно традиционной теории, жесткость структуры поддерживается обычными химическими взаимодействиями с дальним действием порядка нанометра,  $R \approx 1$  нм. Вязкость и другие кинетические свойства должны измениться от "жидкостных" значений к "твердотельным" в слое толщиной порядка нанометра или молекулярного диаметра. 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 "взаимодействиями"  $F_{\text{ст}}$  с радиусом дальнего действия  $R$  порядка коллоидного параметра,  $R \approx L \approx 1$  мкм; толщина переходного слоя в этой модели будет на 3-4 порядка больше, чем в традиционной. Если традиционная теория приводит к представлению о тонких поверхностных нанопленках, в основном мономолекулярных, то предлагаемая модель приводит к толстым микронным пленкам толщиной  $10^3$ - $10^4$  монослоев.

В предлагаемой модели с потенциалом типа (2.1) для  $F_{\text{ст}}$  изменение кинетических свойств при переходе границы раздела получится довольно плавным; на расстоянии  $10^3$ - $10^4$  монослоев механические и кинетические свойства плавно изменяются от объёмных свойств жидкости до объёмных свойств кристалла; коэффициент вязкости возрастает, как и при стекловании, примерно на 15 порядков величины, коэффициент диффузии убывает примерно на 4 порядка и др. Для границы вода - лёд изменение кинетических свойств на этом расстоянии  $L \approx 10$  мкм будет эквивалентно переохлаждению (без кристаллизации) от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $-138^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{ст}} = -138^{\circ}\text{C}$ ), а для границы твёрдого железа с жидким - переохлаждению от  $1535^{\circ}\text{C}$  до  $600^{\circ}\text{C}$ . При таком передвижении последовательно встретятся сначала маловязкая, затем вязкая, высоковязкая жидкость, "размягчённый" кристалл и, наконец, нормальное кристаллическое вещество. Если плавление идёт непосредственно в простую жидкость, то на определённом горизонте встретится ещё и переход от простой жидкости к реальной.



Возможны и зафиксированы также другие "фазовые переходы", разные фазовые состояния, приходящиеся на определенные интервалы толщины пленки.

Случай плёнки жидкости на поверхности кристалла иной природы в предлагаемой модели с потенциалом  $F_{ст}$  (2.1) отличается тем, что сетки центров притяжения  $F_{ст}$  кристалла и жидкости имеют разную геометрию и могут при сложении в некоторых случаях взаимно ослаблять друг друга. На некоторых расстояниях от границы могут получиться не повышенные, а пониженные значения вязкости жидкости.

Рассмотрим вопрос: каковы будут свойства системы, если твердая фаза будет 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 "твердотельных" значений; толщина таких слоев с повышенной вязкостью, как и у пленок на кристаллических подложках, будет равна примерно коллоидному параметру  $L \approx 10$  мкм.

Если расстояния между частицами взвеси много больше  $L$ , то такие 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; вся жидкость будет состоять из таких вязких околоповерхностных слоев, и мы получим вязкую массу. Так, смесь воды с несколькими процентами силикатного песка  $(Na_2O) \cdot (SiO_2)_n$  остается жидкотекучей, если частицы песка сравнительно крупные,  $d \gg L$ ; но в результате пропускания через коллоидную мельницу и измельчения частиц до размера  $d < L$  система становится вязким силикатным клеем. Коллоидный параметр  $L$  является пограничным характерным размером частиц (точнее - расстояний), отделяющим область жидкотекучей взвеси от вязкого коллоида.

В традиционной модели два кристалла, разделенные пленкой жидкости, испытывают лишь взаимное притяжение или отталкивание ("расклинивающее давление"), причём лишь на малых расстояниях порядка нескольких нанометров.

В предлагаемой модели при дальнедействующих силах  $F_{ст}$  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  $F_{ст}$ -поля в жидкости будут просто складываться. При разориентации решёток эти поля в каких-то зонах будут гасить или искажать друг друга. Одинаковая ориентация энергетически более выгодна, и,

следовательно, возникнет механический момент сил, приближающий кристаллы к одинаковой ориентации.

Если дальное действие  $F_{ст}$  анизотропно, радиус  $R$  дальнего действия зависит от направления, то взаимодействие малых кристалликов через пленку жидкости по одной из осей, соответствующей наибольшему радиусу  $R$ , будет максимально; энергетически наиболее выгодной будет конфигурация кристалликов в жидкости в виде цепочки, при последовательном присоединении их друг к другу по оси с наибольшим дальним действием. Коллоидные частицы действительно часто выстраиваются в цепочки, нити; так образуется нитяной каркас коллоида, что приводит к его застудневанию; таковы превращения золь - гель в геллерах, студнях типа  $BaSO_4$  [120].

Таким образом, предлагаемая молекулярная модель с  $F_{ст}$ -дальними действиями приводит к представлению о микронных пленках жидкости с повышенной вязкостью и о вязких коллоидных системах. При последовательном анализе на основе традиционной модели получается вывод, что невозможны ни вязкие пленки, ни вязкие коллоиды.

Предлагаемый потенциал (2.1.) приводит также к ориентационным взаимодействиям кристаллических частиц коллоида, разделенных пленкой жидкости, а также к образованию цепочек или нитей из коллоидных частиц. Рассмотрим опытные данные.

### 5.1.2. ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПЛЕНКАМ

Если методика позволяет разделить вязкое и прочностное сопротивление течению, то выявляется не только повышение вязкости, но также предел прочности жидкости в плёнке  $\sigma$  и её модуль сдвига  $G$ ; все три эти величины  $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $G$  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/см<sup>2</sup> и малый предел прочности  $\sigma \approx 10^{-2}$  дин/см<sup>2</sup>.

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]. 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 дальнего действия 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.

При декорировании кристалла выявляется его сетчатая структура. Подобная же сетчатая структура в размытом виде проявляется и в том случае, если поверхность кристалла покрыта твёрдой плёнкой толщиной  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  мкм. Поле дальнего действия кристалла "проступает" через твёрдую плёнку значительной толщины [165]. По изменению адгезии жидкости к твёрдой плёнке влияние другого вещества, расположенного под этой плёнкой, ощущается сквозь твёрдый слой толщиной 1 мкм и даже 10 мкм [165].

Если смазочное масло выдавливается из зазора между двумя сближающимися металлическими пластинами, то при толщине слоя порядка 100 мкм оно начинает проявлять повышенную вязкость, а при толщине 20-50 мкм течение прекращается, несмотря на высокое давление в десятки атмосфер.

При пайке стальных деталей прессованием слой жидкого припоя перестаёт вытекать из зазора между двумя стальными пластинами также при толщине слоя в несколько десятков микрон.

Естественно связать эти факты с изменением вязкости жидкости вблизи поверхности твёрдого тела. Но дальнего действия потребовались бы и в том случае, если бы мы пытались объяснить такие явления особыми термодинамическими свойствами этих тонких плёнок, расклинивающим давлением и др. Б. В. Дерягиным давно отмечено существование компоненты расклинивающего давления, значительно более дальнего действия по сравнению с предсказаниями традиционной теории; ее называют "структурной составляющей расклинивающего давления", которая не получила, в отличие от ван-дер-ваальсовой и электростатической составляющих, математического

описания [166]; по-видимому, это  $F_{ст}$ -компонента, к которой приводят дальнедействующие потенциалы типа (2.1).

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 мкм, то есть соответствуют предлагаемой модели. В одних лишь сборниках "Исследования тонких плёнок и поверхностных сил", выходящих с 1961 года под редакцией Дерягина Б. В., можно найти десятки таких работ. Хотя по некоторым данным ведутся дискуссии, в целом явление повышения вязкости в микронных пленках доказывается вполне убедительно.

### 5.1.3. ВЯЗКИЕ КОЛЛОИДЫ И ГЕЛИ

Как отмечено выше, вязкий коллоид может получиться в результате измельчения частиц взвеси; пропуская воду с силикатным песком  $(Na_2O) \cdot (SiO_2)_n$  через коллоидную мельницу, можно получить вязкий силикатный клей с вязкостью на 4-6 порядков величины больше, чем у исходной взвеси.

Взвесь желатина в воде при размере частиц  $b \approx 1$  мкм также жидкотекучая и мутная; 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  $10^4$  Па; его можно резать ножом.

Полимеры, особенно с полярными группами, образуют с водой твёрдоподобные гели уже при малой концентрации дисперсной фазы (агар - 0,1 %, желатина - 0,5% ) с пределом прочности  $10^3 - 10^5$  Па, 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 %.

Опытные данные подтверждают также стремление коллоидных частиц к определённым правильным распределениям и ориентациям; они "действительно как-то чувствуют друг друга" [167] на микронных расстояниях. При застудневании глобулярные коллоидные частицы выстраиваются в цепи и образуют нитяной каркас студня.

Даже частички сажи или пыли в помещении при длительном накапливании самопроизвольно образуют нити, "паутину", "бахрому", или очень ажурный "клубок"; здесь проявляется, очевидно, то же стремление коллоидных частиц к образованию нитяного каркаса.

Экспериментально выявляются и более сложные взаимодействия коллоидных частиц. Так, пластинчатые частицы  $Fe_2O_3$  и  $WO_3$  в водном коллоиде

располагаются в определённом порядке в горизонтальных слоях, разделённых слоями воды толщиной не менее 0,8 мкм [167]. В водном растворе образуется своего рода "пластинчатая эвтектика", составленная из чередующихся слоёв твёрдых частиц и воды. В таких структурах проявляется также подобие эвтектических сплавов и коллоидных систем.

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.

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 (жидкостью). 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 и разбавленности коллоида 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 решётка 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].

#### 5.1.4. ОБСУЖДЕНИЕ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

В целом совокупность имеющихся опытных данных вполне однозначно свидетельствует о том, что вязкость жидкости в пленках часто повышена уже на расстоянии порядка 1 мкм от поверхности твердого тела; соответственно приближаются к "твердотельным" значениям и другие кинетические свойства жидкости. Подобные слои образуются и вокруг твердых частиц, взвешенных в жидкости. В коллоиде вся масса жидкости состоит из таких перекрывающихся слоев, поэтому вязкость коллоида может намного превышать вязкость соответствующей взвеси.

Но если эксперимент ясно свидетельствует о существовании толстых микронных пленок, то в традиционной модели с обычными взаимодействиями возможны лишь тонкие наноплёнки с особыми свойствами, практически

адсорбционные слои, часто мономолекулярные; их толщина на 3 - 4 порядка величины меньше по сравнению с экспериментальными значениями. Руководствуясь традиционной теорией в этом вопросе (как и в предыдущих), мы стараемся объяснить явление на основе такой молекулярной модели, в которой оно невозможно.

Как и в других областях исследования, это противоречие традиционной теории с опытом чаще всего остаётся незамеченным. 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 дальнодействиях, требовали даже "отречься" от некоторых публикаций. Но внимание сосредоточивалось на неточностях отдельных групп экспериментов и их истолкований; 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 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.

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, в частности, в упоминавшихся металлических системах.

Для объяснения дальнедействий 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 электронейтральные 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 неопределенную 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 исследователей металлических расплавов, считающих все доводы в пользу твердоподобных свойств расплава лишь косвенными, а соответствующие заключения лишь более или менее вероятными гипотезами до тех пор, пока не будет создана удовлетворительная молекулярная модель явления; однако такую модель невозможно построить на основе традиционных представлений.

Поэтому понятен тот факт, что по данным вопросам нет убедительной или общепринятой концепции, хотя теория коллоидов - обширная область исследований с давними традициями. Так, прочность студня часто объясняется прочностью его нитяного каркаса [120]. С этой точки зрения прочность студня имеет такую же природу, как и прочность комка волокон, например, шерсти или хлопка. Но нити каркаса могут быть очень тонкими, в пределах мономолекулярными, как в растворах полимеров; они не могут иметь заметной прочности на сжатие. В других вариантах прочность каркаса дополняется силами поверхностного натяжения на поверхностях образующихся или предполагаемых включений и др.

Отмеченные противоречия и трудности снимаются, если признать существование дальнодействий во всех вязких и твердых состояниях; без таких дальнодействий вообще не получается затвердевание в модели (глава 2).



## 5.2. ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

### 5.2.1. МАСШТАБНЫЙ ФАКТОР ПРОЧНОСТИ

С приближением к поверхности кристалла его решётка изменяется; обычно нарастает 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 и действие близлежащих поверхностей раздела. При высоких температурах как нарастание дефектности, так и приближение к поверхности приводят к размягчению материала. Это можно пояснить также с помощью диаграммы (см. рис. 4.11): измельчение зерна поликристалла выше точки стеклования приводит в пределе в область жидкости, а ниже  $T_{ст}$  - в область прочного стекла. Согласно [169], выше температуры  $0,4T_{пл}$  приповерхностные слои оказываются более мягкими, а ниже - упрочненными по сравнению с объемом.

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. Это широко известное явление, которое называют обычно масштабным фактором прочности.

В рамках традиционной молекулярной модели вещества, оперируя одними лишь близкодальностями, невозможно построить адекватную молекулярную модель этого явления. Известны различные толкования, предназначенные обычно для определённых веществ и образцов определённого вида. Имеются дислокационные и статистические теории [170], объясняющие высокую прочность малых образцов, и т.д.

Широко обсуждалась прочность микроскопических "усов" ряда металлов, которые при толщине в несколько микрон имеют прочность на 1-2 порядка величины выше по сравнению с массивными поликристаллическими образцами. 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.

С точки зрения предлагаемой модели правильность решётки сама по себе, при данном уровне сил  $F_{ст}$ , не повышает прочность; высокая прочность усов есть

проявление масштабного фактора. К настоящему времени освоено получение очень тонкой стальной проволоки, по толщине приближающейся к усам; её прочность также приближается к прочности усов и достигает величин порядка  $1000 \text{ кгс/мм}^2$ . С другой стороны, тонкие нити стекла достигают прочности, даже превышающей прочность усов, до  $1500 \text{ кгс/мм}^2$  у нитей  $\text{SiO}_2$  [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.

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 бездефектностью их решётки.

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 -  $F_{ст}$ .

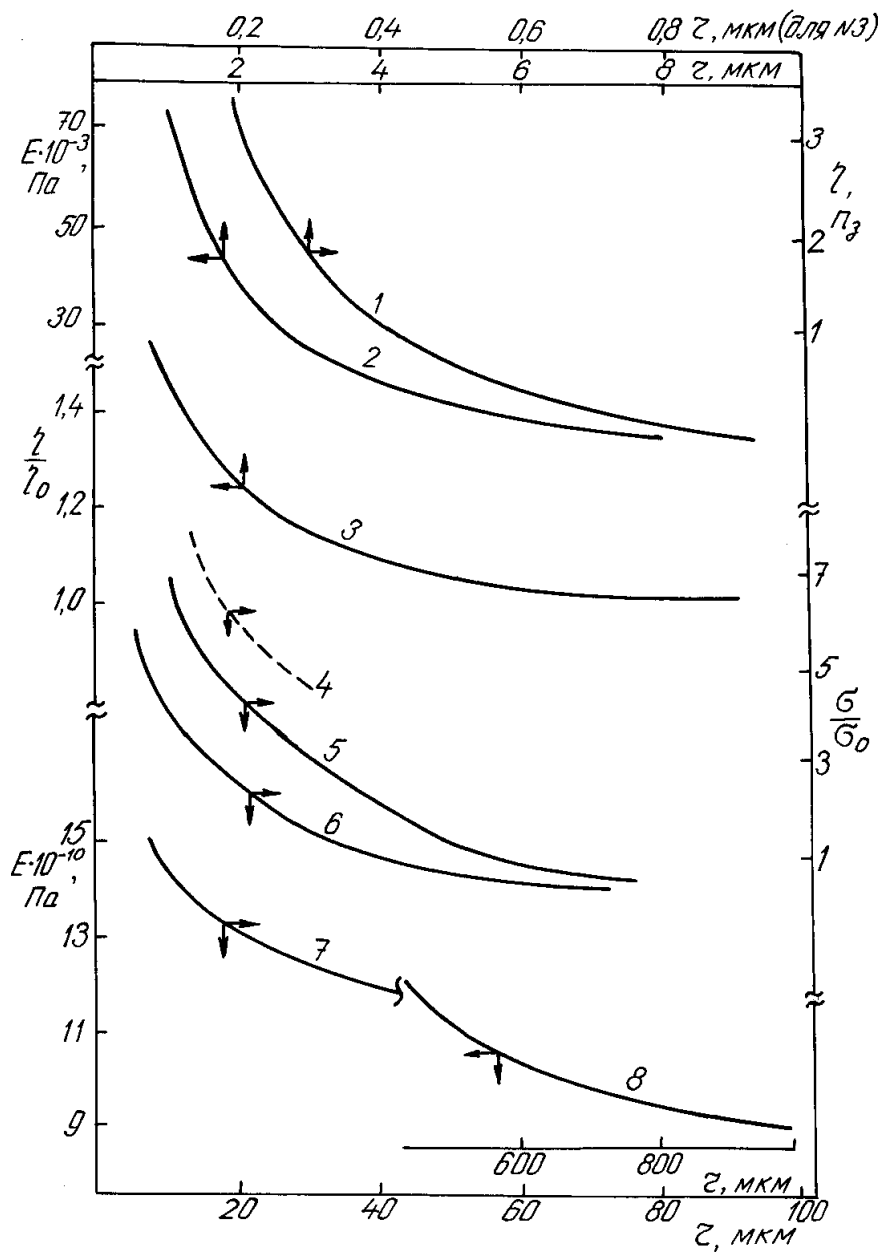


Рис. 5.1. Эффекты дальнего действия межфазных поверхностей раздела: (1, 2) - зависимость модуля сдвига и вязкости жидкой плёнки в зависимости от её толщины [103]; 3 - вязкость водных плёнок [105]; 4- вязкость силикатного клея в зависимости от толщины водных плёнок между мицеллами [120]; 5,6 - прочность тонких стальных проволочек и стеклянных нитей [33], 7- дисперсное упрочнение стали включениями [173]; 8 - кривая упрочнения чугуна при измельчении зерна [169]. Все кривые имеют качественно одинаковый вид и отражают, очевидно, дальнее действие структурных "взаимодействий" на расстояниях порядка коллоидного параметра (100-101 мкм)

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, причем коллоидный параметр в твердом состоянии примерно на порядок величины

больше,  $L \approx 10$  мкм. Такое околоповерхностное упрочнение характерно для всех образцов, но у тонких нитей оно заметно увеличивает и общую прочность.

### 5.2.2. О МАСШТАБНОМ ФАКТОРЕ В ОБЛАСТИ ЖИДКОСТИ

Интересен вопрос: действует ли масштабный фактор прочности или вязкости выше точки стеклования  $T_{ст}$ , то есть в области высоковязкой жидкости? Основные свойства вещества в окрестности  $T_{ст}$  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  $T_{ст}$ .

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 (экспоненциально) разрастались бы при растяжении; на более тонких участках то же самое общее натяжение нити дает более высокие удельные напряжения и, соответственно, более быстрое растяжение и дальнейшее утоньшение; это приводит к ускоренному росту удельных напряжений, к ускорению растяжения и т.д.

Если вязкость возрастает при уменьшении радиуса  $R$  нити быстрее, чем  $R^{-2}$ , то на более тонких участках растяжение будет более медленным, и случайные неравномерности толщины нити будут самопроизвольно выравниваться; растягиваемые нити высоковязкой жидкости будут "абсолютно устойчивыми". Подобным образом ведут себя некоторые тонкие проволочки, но их упрочнение связано не только с масштабным фактором, но еще и с наклепом.

Если вязкость возрастает медленнее, чем  $R^{-2}$ , то неравномерности толщины нити будут возрастать, но медленнее, чем при обычной постоянной вязкости. В действительности реализуются, видимо, оба последних случая, что и приводит к образованию множества достаточно устойчивых тонких нитей при работе с высоковязкими жидкостями, причем их радиус может приближаться к коллоидному параметру. Это свидетельствует, очевидно, о существовании "масштабного фактора вязкости" у жидкостей.

### 5.2.3. ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ

Поле сил  $F_{ст}$ , рассчитанное по потенциалу (2.1), окажется искажённым также на границе зёрен поликристалла и на границе металла с неметаллическим

включением; вещество в слое порядка 10 мкм около этих границ получится по расчёту упрочнённым при низких температурах и размягчённым - при высоких, при  $T > 0,4T_{пл}$ . Правда, скачок свойств, поверхностное натяжение и, соответственно, упрочнение металла на межзёренной границе получаются значительно меньше, чем на границе металл-газ. Граница металла с неметаллическим включением обычно имеет промежуточные значения упрочнения.

Действительно, низкотемпературная прочность металла растёт при измельчении зёрна, а также при введении в металл неметаллических включений; эти факты лежат в основе распространённых способов упрочнения металла. Максимальное упрочнение достигается при измельчении зёрна до величины  $L$  порядка коллоидного параметра,  $L \approx 10$  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. 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,  $R \approx L$ . Чтобы получить в модели затвердевание, приходится вводить подобную дальнедействующую поправку  $F_{ст}$  к потенциалу (глава 2); очевидно, перечисленные явления дальнего действия связаны с  $F_{ст}$  и получают общее единообразное объяснение.

Рис. 4.12 иллюстрирует обратное явление - разупрочнение металла (алюминия) при измельчении зерна примерно в том же диапазоне размеров; при  $T > 0,4T_{пл}$  модуль сдвига у поликристаллического алюминия оказывается значительно меньше, чем у монокристалла. Очевидно, это - "кинетический" модуль сдвига, зависящий от скорости нагружения. Наибольшее разупрочнение достигается в том случае, когда измельчением зерна до  $\approx 10$  мкм сплав переводится в состояние сверхпластичности [152].

В качестве примера дисперсионного упрочнения молекулярного вещества можно привести следующий факт: 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. Рассмотрим упрочнение железа включениями углерода. Чистое железо - весьма мягкий материал; в виде монокристалла оно имеет низкий предел прочности порядка 1 кгс/мм<sup>2</sup> [171]. Если как-то ввести в такой монокристалл 1 % крупных (1 мм) включений углерода, то, очевидно, прочность матрицы и всего образца практически не изменится. Но если тем или иным способом измельчить эти включения до величин коллоидных размеров (10 мкм), мы получим материал

типа стали (при 1 % С) или чугуна (при 4 % С) с пределом прочности  $\sigma$  в 50-70 раз больше, чем у исходного чистого железа: 50-70 кгс/мм<sup>2</sup> [173].

Результат рассуждений не изменится качественно от того, будем ли мы считать матрицу чистым железом или насыщенным раствором углерода в железе; максимальная растворимость углерода в твёрдом железе составляет лишь 0,023 % даже при 1200 °С и пренебрежительно мала при комнатных температурах. Для поликристаллического технически чистого железа  $\sigma = 25$  кгс/мм<sup>2</sup> [173].

Приведённый мысленный эксперимент отражает, очевидно, то же самое явление, как и превращение жидкотекучей взвеси в вязкий клей или прочный студень при диспергировании взвеси, рассмотренное выше. Слои железа, прилегающие к включениям углерода, упрочняются на глубину порядка коллоидного параметра  $L \approx 10$  мкм. Если включения мелкие, то упрочненные прилегающие слои перекрываются и заполняют весь объём сплава; механические свойства всего образца соответствуют свойствам этих слоёв.

Алюминий и его сплавы упрочняют введением частиц  $Al_2O_3$ . При 4%  $Al_2O_3$  твёрдость металла возрастает с 37 НВ до 60 НВ, а при 9% - до 100 НВ [169]. Введением частиц  $Al_2O_3$  упрочняют также медные сплавы. Применяется упрочнение сплавов включениями корундов, шпинелей, нитридов, карбидов, окислов и др. [169].

Распространено представление, что дисперсные частицы упрочняют матрицу, образуя барьеры для перемещения дислокаций; последние должны скапливаться около включений. Если бы наблюдалось, наоборот, разупрочнение, размягчение металла под действием включений, мы его также легко объяснили бы, например, тем, что поверхности включений при деформации являются источниками дислокаций. Распределение дислокаций было тщательно изучено на модельной системе - на серебре со включениями  $MgO$ , а также для меди с частицами  $Al_2O_3$ . Предположение о скапливании их у поверхности включений не подтвердилось; выяснилось, что они равномерно распределены по всей матрице, причём их концентрация оказалась значительно выше, чем в чистых металлах, а подвижность - ниже [169]. Последнее согласуется с представлением об изменении кинетических свойств вещества в околуповерхностных слоях.

Нередко считается, что прочность упрочненного сплава является некоторой средней между прочностями матрицы и включений. Для упрочнения сплавов обычно подбирают включения с высокой собственной прочностью и твёрдостью: корунд, карбиды и др. Недостаточно осознано то, что ещё большее упрочнение могут дать включения, сами по себе мягкие, и даже пузырьки газа. Действительно, действие "масштабного фактора", то есть упрочнение поверхностями металл - газ часто приблизительно на порядок величины превосходит эффект дисперсионного упрочнения; удельная прочность

микронных нитей и усов выше, чем у дисперсно-упрочнённых сплавов, например, на порядок величины. Если как-то приготовить металлический "пенпласт" 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 - углепластиках на основе тонких углеродных волокон, в стеклопластиках.

Интересен вопрос о критическом размере  $r$  включений, который отделяет малые включения или микропустоты, упрочняющие металл, от больших, "надрезающих" 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 [170] 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.

Реальный размер включений, получающихся в результате химического взаимодействия, определяется в основном концентрацией реагентов (например, алюминия и кислорода, дающих  $Al_2O_3$ ). Наибольший упрочняющий эффект достигается при размере упрочняющих частиц 0,01- 0,05 мкм. Включения способствуют также измельчению зерна матрицы примерно до 1 мкм, что также ведёт к упрочнению; зерно чистого металла методами металловедения удается измельчить лишь до величины порядка  $L \approx 10$  мкм.

Отметим ещё, что дальнедействующие стабилизирующие структуру эффекты проявляются также в процессах поверхностного упрочнения. Поверхностные слои изделий из мягкой стали насыщают, например, углеродом или бором с целью увеличить износостойкость деталей, повысить поверхностную твёрдость. По традиционным представлениям, для изменения механических свойств поверхности достаточно изменить химический состав нескольких внешних монослоёв металла; в дальнейшем прочность детали будет аддитивно складываться из прочности изменённых и неизменённых слоёв. В предлагаемой модели поверхность приобретёт свойства слоя с особыми механическими свойствами лишь после насыщения слоя 10 мкм. Действительность ближе ко второму предположению [169], причём выявляется ещё ряд необычных нетривиальных закономерностей роста прочности при увеличении толщины изменённого слоя. Как и вязкость в пленке, прочность насыщаемого добавкой околоповерхностного слоя может расти немонотонно с увеличением его толщины.

#### 5.2.4. О МОРФОЛОГИИ ВКЛЮЧЕНИЙ, ФАЗ ЭВТЕКТИКИ, РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛОВ

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].

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.

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 диспесно-упрочненных сплавах часто "наследственно" передается через жидкую фазу при переплавке: из пластинчатой или глобулярной эвтектики переплавкой вновь получают соответственно пластинчатую и глобулярную эвтектику; переплавляя чугун с кутистыми выделениями углерода, снова получают подобные выделения.

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] то есть к величине коллоидного параметра  $L$ .

При кристаллизации из растворов небольшое изменение условий 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 - от микрона и меньше.

Очень сложные прихотливые картины распределения возникающих микрокристалликов получаются при декорировании поверхности большого кристалла (Давно привлекают внимание подобные сложные закономерности, проявляющиеся при образовании морозных узоров на стекле или другой поверхности. ).

Выявлено много качественно различных структурных разновидностей снежинок [154].

В петрографии накоплено много подобных закономерностей, определяющих тип, размер, правильность, дефектность получающихся кристаллов.

Аналогичные тенденции проявляются в тонких порошках; малые крупинки, взвешенные в воздухе, склонны образовывать структуры, подобные нитяному каркасу студня: "паутины", "бахромы" и др. В плотных порошках крупинки проявляют тенденцию принимать определенную относительную ориентацию, объединяться в флокулы. Наблюдаются процессы объединения частиц в сухом порошке, напоминающие коагуляцию в коллоидах.

Коллоидный параметр  $L$  является предельным размером для многих обычных методов воздействия на порошки (как и на размер зерна в сплаве). Так, невозможно раздробить или размолоть твёрдое вещество до частиц менее  $L$  одними лишь механическими воздействиями, без химических; порошки мельче

Л невозможно просеивать, разделять, классифицировать обычными методами, отфильтровывать из взвеси и др. При достаточно тонком измельчении порошок приобретает некоторую прочность, растет его угол естественного откоса, проявляется склонность к слипанию в комки; из достаточно тонких порошков можно "лепить фигурки", не требующие высокой прочности. При этих размерах крупинки порошка отчасти ведут себя уже как молекулы или "надмолекулы", которые не поддаются обычным чисто механическим воздействиям без химических.

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. Нетрудно рассчитать скорость и время  $T_n$  перехода малого кристалла, куста, нити и др. к равновесной огранке в результате диффузионного процесса. Однако каркасы, кусты, пластинчатые структуры, подобные эвтектикам, и др. существуют намного большее время, чем  $T_n$ ; они самопроизвольно образуются и достаточно стабильны. Есть, очевидно, не только кинетические, но и какие-то термодинамические факторы, увеличивающие стабильность таких образований.

Множество подобных закономерностей являются совершенно тривиальными, привычными для специалистов по порошковой металлургии, петрографов, металловедов, исследователей студней. Но обычно остается неосознанной общность закономерностей в этих областях, близость характерных размеров каждого явления к коллоидному параметру.

Перечисленные закономерности, тривиальные для практиков, являются, однако, весьма необычными с точки зрения молекулярной модели жидкости и кристалла. Практически мы ещё не приступили к анализу подобных закономерностей на уровне молекулярных моделей. Имеются, например, ряд концепций, объясняющих ветвление дендритов распределением концентраций компонентов в окружающей среде, накоплением внутренних напряжений в дендрите, анализом устойчивости фронта кристаллизации, и др. Но, видимо, это не более чем сугубо предварительные "посильные" пояснения. Достаточно очевидно, что последовательная работа с традиционными молекулярными моделями жидкости и кристалла не подтвердит такие закономерности; ясно, что ничего подобного не удастся получить при компьютерном моделировании кристаллизации в системе с обычными взаимодействиями. Чтобы получить в модели нечто подобное, нужны дальние действия с радиусом порядка коллоидного параметра; очевидно, потребуются еще специальные допущения о геометрии сетки узлов притяжения  $F_{ст}$ .

#### 5.2.5. ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА

Как известно, тонкие нити, проволочки, усы толщиной в несколько микронов имеют прочность примерно на один-три порядка величины больше, по сравнению с массивными поликристаллическими образцами. Это - масштабный фактор прочности. Поверхностные искажения дальнего действия поля  $F_{ст}$  приводят, согласно предлагаемой модели, к упрочнению околоповерхностных слоёв каждого образца на глубину  $b \approx L \approx 10$  мкм примерно в  $(10^1 - 10^3)$  раз. Тонкие нити или усы почти полностью состоят из таких упрочнённых околоповерхностных слоёв.

Рассмотрим тонкую нить или ус, например, цинка; мысленно перенесем его внутрь массивного образца цинка. Если произойдёт полное соединение металла нити и среды, то её поверхность полностью исчезнет и упрочнение околоповерхностных слоёв будет полностью снято; прочность нити уменьшится, например, в 100 раз. Если между нитью и средой сохранится поверхность типа межзёренной, то исходное упрочнение нити многократно уменьшится, но сохранится его часть, соответствующая упрочнению мелкозернистой структуры. Если рассматриваемую нить поместить в объём другого металла, например, олова или ртути, то сохранится часть исходного упрочнения, соответствующая дисперсионному упрочнению включениями другой фазы или межфазными поверхностями раздела. Так как эти поверхности упрочняют материал значительно слабее, чем границы металл-газ, то в результате перенесения нити в объём другого металла (особенно химически близкого) также произойдёт многократное уменьшение её прочности.

Мы получили, очевидно, объяснение эффекта Ребиндера: нить цинка многократно уменьшает прочность, если её поместить в ртуть или какой-то её участок смочить ртутью. В этом плане эффект Ребиндера - это снятие упрочнения 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  $10 \cdot 100 = 1000$  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 пластинках алюминиевого сплава толщиной  $\sim 2$  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 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  $F_{ст}$  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.

Возможно понижение прочности не только под действием пленки жидкости, но и под действием твердого покрытия. Известно, например, что сталь может разрушаться небольшими усилиями, и даже самопроизвольно, в точках припекания к ней мягкого свинца [118]. Можно ожидать большое понижение прочности металла при смачивании собственным расплавом, в который добавлены примеси, понижающие температуру плавления.

Интересно было бы рассмотреть с этих позиций весь богатый материал, накопленный по эффекту Ребиндера.

Сейчас распространённое истолкование этого эффекта состоит в том, что смачивающая деформируемый металл жидкость затекает в зародышевые поверхностные трещины и способствует их распространению, понижая поверхностное натяжение металла и создавая расклинивающее давление. Ряд авторов выполнили компьютерные эксперименты по моделированию таких процессов; в главе 2 приведены аналогичные наши компьютерные эксперименты. Результаты моделирования фактически явно опровергают замысел: вместо хрупкого разрушения получается глубокое растяжение, нередко превышающее удлинение самых пластичных металлов; вместо механических свойств хрупкого твёрдого тела получается вязкость ( $\eta = \sigma/\dot{\epsilon}$ ) простой жидкости; вместо увеличения хрупкости смачивающая жидкость скорее увеличивает удлинение деформируемого металла и др. Такие результаты могут восприниматься как подтверждение эффекта Ребиндера, видимо, лишь в условиях "упрямой и бескомпромиссной", глубокой общей веры в то, что все наблюдаемые процессы соответствуют традиционной молекулярной модели вещества. Чтобы действительно получить подобные явления в модели, необходимы дальние действия с радиусом порядка коллоидного параметра.

#### 5.2.6. ОРИЕНТИРУЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛОВ

Если в пересыщенный раствор внести кристалл-подложку другого вещества, то зародыши кристаллизации в некоторых системах появляются около граней

внесённого кристалла, в других системах - около рёбер, а иногда - около вершин кристалла - подложки и имеют определённую ориентацию [30]. Это положение и эта ориентация являются, очевидно, энергетически наиболее выгодными, и, следовательно, в других конфигурациях действуют механические силы и пары сил, стремящиеся перевести зародыш из иных положений и иных ориентаций в данное, наиболее выгодное.

Известно, что частички спекаемых порошков перед спеканием в ряде случаев поворачиваются, "выбирая" наиболее выгодную конфигурацию, в которой скорость  $V$  спекания максимальна [118]. Скорость  $V$  наибольшая при одинаковой ориентации решёток частиц; с ростом угла  $\Theta$  разориентации скорость убывала до  $\Theta = 22^\circ$ , а в дальнейшем снова нарастала и достигла почти максимальной величины при  $\Theta = 45^\circ$ . Разориентация  $\Theta = 22^\circ$ , видимо, наиболее выгодна и соответствует максимуму полной энергии или минимуму энергии  $U$  взаимодействия частиц.

В рамках традиционной молекулярной модели таким фактам нельзя дать последовательное объяснение, поэтому они часто остаются незамеченными теоретиками или же остаются на периферии их внимания. Повороты спекаемых порошков обычно объясняются тем, что на разных гранях припекаемой порошокинки действуют разные натяжения к периметру припекания [118]. Однако, когда периметр припекания образовался и спекание произошло, поворот уже невозможен. Такие факты получают последовательное объяснение, если допустить ориентирующие взаимодействия кристалликов на расстоянии, до контакта, до спекания или слипания; подобным образом взаимодействуют через пленку воды частицы коллоида.

В нашей лаборатории В.И. Донцовым и И.Г. Подмогаевой были выполнены предварительные эксперименты, целью которых было измерение величины ориентационных взаимодействий между кристалликами. Монокристаллическая пластинка рутила  $\text{TiO}_2$  толщиной 1 мм и площадью  $1 \text{ см}^2$  располагалась на дне сосуда диаметром 10 см. Второй малый монокристаллик площадью  $0,03 \text{ см}^2$  плавал над первым на поверхности воды вследствие несмачивания. Расстояние между кристалликами, или толщину слоя воды, удобно регулировать, убавляя или прибавляя по каплям воду. Если коснуться поверхности воды смачивающей иглой, то мениск искажается, плавающий кристаллик испытывает толчок, смещающий и поворачивающий его; примерно через 10 с он снова принимает определённую ориентацию, которая отмечается. После этого кристаллик остаётся неподвижным, что связано, вероятно, с застудневанием воды в зазоре. Опыт многократно повторяется; в результате выявляются предпочтительные ориентации плавающего монокристаллика относительно неподвижного. Чаще всего монокристаллик "выбирает" такую же ориентацию, как и большой кристалл на дне, он напоминает в этом стрелку компаса.

Предпочтительные ориентации обнаруживались при толщине слоя воды между кристаллами до 100 мкм. Чтобы исключить влияние статического электричества, в воду в ряде случаев добавляли электролит.

Если кристаллик за несколько секунд принимает заданную ориентацию, то ориентирующее движение имеет скорость порядка 1 мм/с. При толщине слоя воды  $10^{-1}$  мм и вязкости  $10^{-2}$  Пз для такого движения требуется усилие  $10^{-1}$  дин/см<sup>2</sup>. Таким образом, между кристалликами даже на значительных расстояниях (0,1 мм) действуют довольно большие ориентирующие силы (0,1 дин/см<sup>2</sup>). Можно предполагать, что подобные дальние действия поворачивают и крупинки порошка перед спеканием к наиболее выгодной ориентации.

В другом подобном эксперименте не выявились ориентирующие взаимодействия между монокристаллами кремнезёма. Желательны более систематические и тщательные измерения таких сил, которые пока не удалось выполнить.

Отметим, что в ряде экспериментов Дерягина Б.В. и сотрудников при измерении вязкости в зазоре между кристаллом и накладкой поверх плёнки выявлялся неожиданно большой модуль сдвига жидкости в плёнке порядка  $10^6$  дин/см<sup>2</sup>. Этот модуль  $G$  оказывался почти одинаковым для весьма различных жидкостей, несмотря на то, что их различие по вязкости достигало 8 порядков величины [176]. Если прочность воды, выявляемая при застудневании (глава 3), согласуется с данными Б.В.Дерягина и сотрудников для плёнок, то по модулю сдвига наблюдается очень большое расхождение на те же 8 порядков величины. Если у обычных студней прочность и модуль  $G$  имеют один порядок величины, то в данных [176] модуль оказывается на 8 порядков больше прочности, что соответствует неестественно малой предельной деформации  $10^{-6}$  %.

Все эти странности естественно объясняются, если предположить, что измеряемые в [176] значительные силы являются не модулем сдвига жидкости в плёнке, а силами межкристаллитного взаимодействия между кристаллом-подложкой и накладкой поверх плёнки, подобные нашим ориентирующим взаимодействиям. Они сохраняются, очевидно, если вообще убрать плёнку.

Как показывает опыт, тщательный обзор литературы может намного увеличить примеры таких взаимодействий. Но уже приведенная совокупность собранных данных достаточно ясно указывает на существование ориентирующих, поворачивающих взаимодействий между кристалликами на микронных расстояниях; такие взаимодействия способствуют объединению частиц в нити, "полимерные цепи", "решетки", слоистые структуры.

### 5.3. ВЫДЕЛЕНИЕ ВКЛАДА ДАЛЬНОДЕЙСТВИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ

### 5.3.1. ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ, ТОЛСТЫЕ ПЛЕНКИ И ИХ ВКЛАД В ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

В традиционной молекулярной модели вещества атомы или молекулы взаимодействуют лишь обычными химическими короткодействующими связями; в предлагаемой модели добавляются стабилизирующие структуру дальнедействующие эффекты  $F_{ст}$ ; их энергия в твердом состоянии примерно равна теплоте плавления и составляет несколько процентов всей энергии решетки. В этом случае поверхностное натяжение будет состоять из двух слагаемых: вклада обычных химических связей и вклада сил  $F_{ст}$ .

$$\sigma = \sigma_x + \sigma_{ст}$$

Свойства этих компонент натяжения весьма различны.

Первое слагаемое  $\sigma_x$  в основном сосредоточено обычно на внешнем монослое фазы и дает тонкие, часто мономолекулярные нанопленки. Второе слагаемое  $\sigma_{ст}$  из-за дальнедействия сил  $F_{ст}$  распределяется в толстой микронной пленке, содержащей, например,  $10^3$ - $10^4$  монослоев.

Обычная компонента  $\sigma_x$  вдали от  $T_{кр}$  примерно пропорциональна энергии связи или энергии атомизации и стремится к нулю с приближением к критической температуре  $T_{кр}$ , где жидкость и пар сливаются в одну фазу. Структурная компонента  $\sigma_{ст}$  пропорциональна интенсивности сил  $F_{ст}$  или величине энергий активации  $E$ , то есть пропорциональна жесткости структуры; она стремится к нулю с приближением к температуре перехода  $T_{п}$  в состояние простой жидкости.

Обычная компонента  $\sigma_x$  около температуры плавления или стеклования слабо зависит от температуры и мало изменяется при кристаллизации; структурное слагаемое  $\sigma_{ст}$  в интервале затвердевания, как и величины  $E$ , примерно пропорциональна  $T^{-n}$  (например,  $T^{-2}$ ) и увеличивается при кристаллизации маловязких жидкостей на 1-2 порядка величины.

Чтобы выделить эту структурную компоненту натяжения  $\sigma_{ст}$  в измеряемой суммарной величине  $\sigma$ , использовались формулы для обычного натяжения  $\sigma_x$  растворов и чистых веществ, полученные ранее с помощью термодинамических потенциалов взаимодействия. Эти уравнения были получены в совместных работах с С.И. Попелем; позднее эти материалы, а также результаты применения данных уравнений другими исследователями были обобщены в монографиях С.И. Попея [177-179]. В последующих материалах данного параграфа изложен вывод этих формул, а также полученные с их помощью результаты, позволяющие оценить их надежность и их возможности для выделения структурной компоненты поверхностного натяжения.

Так как вывод уравнений выполняется с помощью термодинамических функций взаимодействия, то в первом разделе дается еще их обоснование. С помощью энтропии взаимодействия  $S_{вз}$  можно также быстро и легко оценивать усредненную по степеням свободы “степень квантовости”  $(h\nu/kT)_{ср}$  в системе, что широко использовалось при анализе корреляций жесткости структуры со “степенью квантовости” ([7], см. также следующую главу). В целом материалы этого параграфа являются некоторым отступлением от основной линии книги, и их можно рассматривать как не обязательные, но дополнительные. Их цель - изложение применяемых методик оценки величин  $\sigma_{ст}$ ,  $(h\nu/kT)_{ср}$  и других.

### 5.3.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Многие оценки, а также вывод ряда формул удобно выполнять с помощью термодинамических функций взаимодействия  $A_{вз}$ ; каждая функция  $A_{вз}$  определяется вычитанием из соответствующего полного термодинамического свойства  $A$  значения  $A_{ид}$  системы таких же невзаимодействующих частиц, то есть идеального газа, при тех же температуре и объёме:

$$- A_{вз} = A - A_{ид} \quad (5.1)$$

при  $T_{ид} = T$ ,  $V_{ид} = V$ .

Знак в этом определении  $A_{вз}$  выбран так, что основные функции  $G_{вз}$ ,  $U_{вз}$ ,  $S_{вз}$ , почти всегда положительны. Термин “термодинамические функции взаимодействия” заимствован из [180].

В простейшем случае, для атомарного вещества в классической области, термодинамические функции взаимодействия совпадают со статистическими конфигурационными свойствами (при надлежащей нормировке). Статистическую сумму  $Q$  можно записать в виде:

$$Q = V_N \int \dots \int \exp(-U_{кин}/kT) dp_{11} \dots dp_{3N} (1/V^N) \int \dots \int \exp(U_{вз}/kT) dq_{11} \dots dq_{3N}$$

$$\text{или } Q = Q_{ид} * Q_{вз} ,$$

$$\text{где } Q_{вз} = (1/V^N) \int \dots \int \exp(U_{вз}/kT) dq_{11} \dots dq_{3N} . \quad (5.2)$$

Сомножитель  $Q_{ид}$  совпадает с суммой идеального газа при  $V_{ид} = V$ , а множитель  $Q_{вз}$  выражает вклад взаимодействия. Статистический расчёт функций в интересующих нас сложных системах практически невыполним, но они легко рассчитываются из термодинамических данных, особенно по давлениям паров. Полезность термодинамических потенциалов межатомного взаимодействия ( $\mu_{вз}$ ,  $F_{вз}$ ,  $G_{вз}$ ) была осознана, когда выяснилось, что с их помощью можно выводить более точные уравнения для поверхностного натяжения чистых веществ и растворов ([7], см. также ниже).

Разности  $\Delta\mu_{вз} = \mu_{вз(2)} - \mu_{вз(1)}$  при соответствующих внешних условиях выражают работу перехода из одного состояния 1 в другое 2, или работу против сил взаимодействия в таком переходе. Так, величина

$$\Delta\mu_{взжп} = \mu_{взж} - \mu_{взп} = \Delta\mu_{ид} = RT \ln(C^ж/C^п) = RT \ln(RT/P^пV^ж) \quad (5.3)$$

даёт работу выхода атомов или молекул из жидкости в пар; работа выхода их в поверхностный слой часто составляет 1/4 или 1/6 этой величины, что и открывает возможность расчета поверхностного натяжения.



Давно применяется выделение в термодинамических функциях избыточных, остаточных, конфигурационных, поправочных и других свойств, отсчитанных от идеального раствора, регулярного раствора и др. Отсчёт от идеального газа обычно применялся лишь для поправочных свойств реального газа. Однако лишь свойства (5.1), отсчитанные от идеального газа при тех же объёме и температуре, характеризуют абсолютную величину полного взаимодействия [7, 180].

Энергия связи или энергия взаимодействия  $U_{вз}$  часто более полезна и более наглядна по сравнению с полной энергией  $U$ , которая содержит, кроме  $U_{вз}$ , еще идеальное (тепловое) слагаемое  $U_{ид}$  и отсчитывается от условного начала отсчета. Таблицы энергии взаимодействия более наглядны по сравнению с таблицами полной энергии. Аналогично термодинамические таблицы функций взаимодействия  $A_{вз}$  ( $G_{вз}$ ,  $S_{вз}$ ,  $F_{вз}$ ,  $C_{вз}$  ...) часто были бы более полезны и более наглядны по сравнению с обычными таблицами полных свойств.

### 5.3.3. ЭНТРОПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОЦЕНКИ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ, СТЕПЕНИ КВАНТОВОСТИ

Для выяснения физического смысла энтропии взаимодействия представляет интерес уравнение  $S - S_{ид} = R \ln V_c / V$  [181]. Но при обычном выводе этой формулы делаются довольно грубые допущения; свободный объём  $V_c$  и энергия  $U_{вз}$  считаются не зависящими от температуры, и др. [181].

Известное статистическое определение свободного объёма в ячеечной модели  $V_c = \int \exp((U_{вз} - U_{вз}^0)/kT) dV$  целесообразно несколько изменить, заменяя уровень дна потенциальной ямы  $U_{вз}^0$  средней энергией взаимодействия  $U_{вз}^{ср}$  и записать:  $V_c = \int \exp((U_{вз} - U_{вз}^{ср})/kT) dV$ . (5.4)

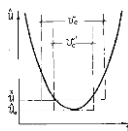


Рис.5.2. Схема статистического определения свободного объёма.

Реальная потенциальная яма заменяется термодинамически эквивалентной прямоугольной ямой с плоским дном, в пределах которой атом движется свободно. При этом реальная потенциальная яма ячейки (рис. 5.2) как бы заменяется эквивалентной ямой с плоским дном объёмом  $V_c$  таким образом, что энергия, энтропия и другие термодинамические функции системы не изменяются в результате такой замены взаимодействия (ямы).

Уравнение  $F_{вз} = kT \ln Q_{вз}$  можно записать в следующем виде:

$$F_{вз} = U_{вз} + (kT \cdot \ln \int \exp((U_{вз} - U_{вз}^{ср})/kT) d\Omega) / \Omega. \quad (5.5)$$

Здесь  $d\Omega = dq_{11} dq_{12} \dots dq_{3N}$  -элементарный объём в координатном фазовом пространстве,  $\Omega = V^N$  - его полная величина. Так как  $F_{вз} = U_{вз} - TS_{вз}$ , то из формулы (5.5) следует:

$$S_{вз} = k \cdot \ln \Omega / \Omega_c, \quad (5.6)$$

$$\text{где } \Omega_c = \int \exp((U_{вз} - U_{вз}^{ср})/kT) d\Omega. \quad (5.7)$$

Сравнивая последнюю формулу (5.7) с определением свободного объёма (5.4), замечаем, что величина  $\Omega_c$  имеет смысл свободного  $3N$ -мерного координатного фазового пространства. Здесь также можно считать, что сложная реальная  $3N$ -мерная энергетическая поверхность  $U_{вз} = f(q_{11}, q_{12} \dots q_{3N})$  заменяется эквивалентной совокупностью  $3N$ -мерных ям и ложбин, в пределах которых фигуративная точка системы свободно движется по законам идеального

газа, как и атом в яме с плоским дном, (см. рис. 5.2). Другие точки объёма ямы на рис. 5.2, не входящие в свободный объём, считаются не доступными для частицы; недоступными предполагаются и участки полного фазового пространства, не входящие в  $\Omega_c$ .

Часто с той или иной точностью можно выделить группы из небольшого числа  $n$  координат так, что изменения энергии взаимодействия по данным координатам будут зависеть только от них,  $U_{вз} = f(q_1, q_2, \dots, q_n)$ . Тогда в свободном фазовом пространстве выделяется множитель, характеризующий свободный  $n$ -мерный фазовый объём  $\Omega_c^n$ :

$$\Omega_{cn} = \int \dots \int \exp(U_{вз}^n - (U_{вз}^n)^{cp})/kT * d\Omega^n$$

и соответствующий вклад данной группы координат в энтропию взаимодействия  $S_{вз} = k \ln \Omega^n / \Omega_c^n$ . При  $n = 1, 2, 3, 6$  приходим соответственно к понятиям свободной координаты  $q_c$  (амплитуды колебаний), свободной площади  $\omega_c$ , свободного объёма  $V_c$ , свободного шестимерного координатного пространства  $\Omega_c^6$ , выражающего стеснённость перегруппировок двух частиц, и т.д.. При этом

$$S_{вз} \approx k * \ln(\Omega / \Omega_c) \approx \dots \approx (3R/n) * \ln(\Omega^n / \Omega_c^n) \approx (R/2) * \ln \Omega^6 / \Omega_c^6 \approx R * \ln(V / V_c) \approx (3R/2) * \ln(\omega / \omega_c) \approx 3R * \ln(q / q_c). \quad (5.8)$$

Получается ряд последовательных приближений к точной формуле  $S_{вз} = k \ln \Omega / \Omega_c$ . Каждое последующее приближение выражает стеснённость всё более сложных движений. В первом приближении  $S_{вз} \approx 3R \ln(q / q_c)$  вещество как бы представляется в виде совокупности  $3N$  независимых осцилляторов с амплитудой колебаний, равной свободной координате  $q_c$ . Свободный объём даёт третье приближение, пригодное в случае ячеечной модели, когда каждая из  $N$  независимых частиц помещена в постоянную потенциальную 3-мерную яму. Влияние одних частиц на колебание других, перегруппировки атомов и другие “коллективные” эффекты не описываются в рамках модели свободного объёма; для их описания необходимы более многомерные пространства  $\Omega_c$ .

Из приведенных формул виден физический смысл энтропии взаимодействия: величина  $S_{вз}$  выражает плотность упаковки или степень стеснённости частиц силами взаимодействия. В результате действия сил связи интервал разрешённых движений в среднем по каждой координате сокращается в  $q/q_c$  раз по сравнению с идеальным газом, в котором взаимодействие отсутствует. Фигуративная точка системы движется практически лишь по свободным или разрешённым  $3N$ -мерным энергетическим “ямам” и “ложбинам”, доля которых в полном фазовом пространстве составляет  $\Omega_c / \Omega$ .

Энергия и характер взаимодействия по различным связям могут сильно различаться, поэтому весьма различна и стеснённость по разным координатам. Для системы  $3N$  осцилляторов энтропия взаимодействия характеризует среднее значение логарифма  $q_c/q$ , для приближения свободного объёма - среднюю величину  $V_c/V$  и др.

Величину свободной координаты или среднюю амплитуду колебаний можно определить различными физическими методами: спектроскопически, рентгенографически, по степени размытия линий рентгенограммы и др. Результаты термодинамических расчётов  $q_c$  по энтропии взаимодействия удовлетворительно согласуются с данными физических определений.

Приведём расчёт  $S_{вз}$  из ширины потенциальной ямы  $U_{вз} = f(r)$ . Около “дна”, при  $r \approx r_0$ , яму можно считать, как обычно, параболической, так что  $U_{вз}(r) - U_{вз0} = = U_{вз} * d(r - r_0)^2$ . Для потенциалов 6-12, 4-12 численный расчёт коэффициента  $d$  даёт соответственно  $d = 0,30r_0$  и

0,45го; в случае более широкой ямы электростатического взаимодействия 1-12 получается  $d=0,7го$ , в среднем 0,45го; имеем (подробнее [7]):

$$S_{вз} = 3R \ln(U_{вз}^0 / 0,3 * RT)^{1/2}; S_{вз} = 1,5R \ln U_{вз} + \text{const} . (5.9)$$

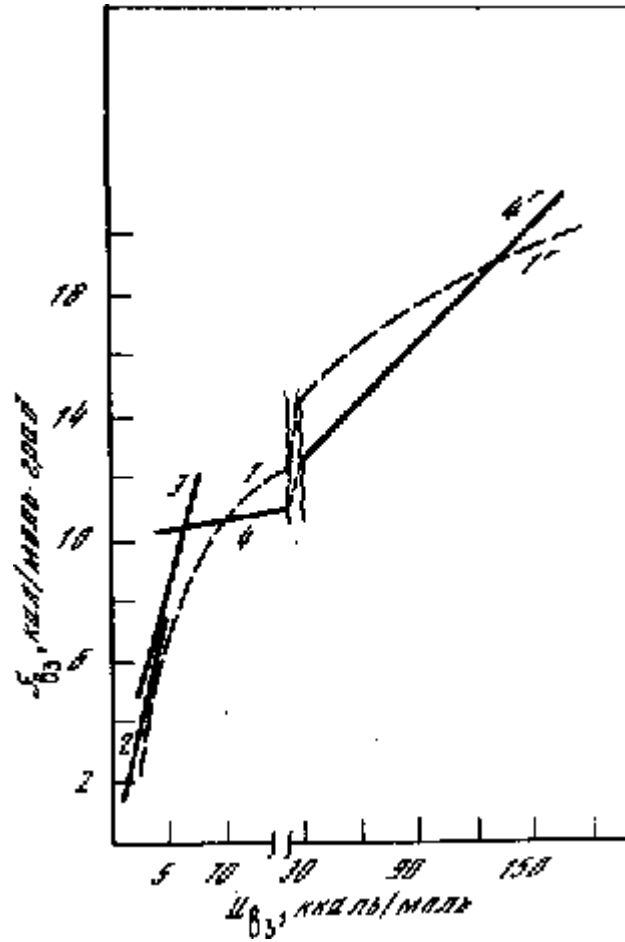


Рис. 5.3 Расчётная кривая (1,11, формула 5.9) для энтропии взаимодействия передаёт три линейные зависимости компенсационного эффекта соответственно для газов (2), жидкостей, включая растворы (3,31), и кристаллов 4 и 41 [180]

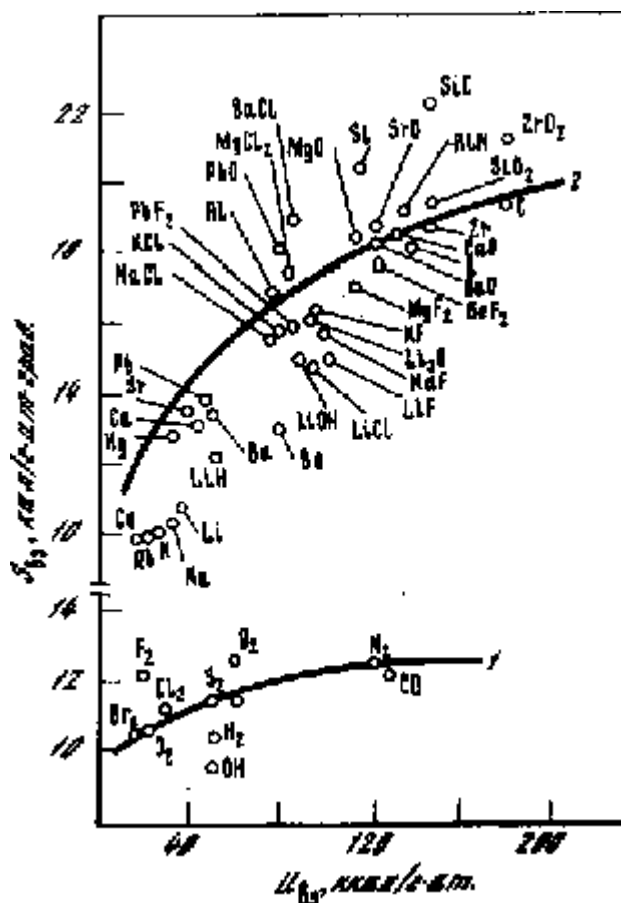


Рис. 5.4. Сопоставление расчётных кривых компенсационного эффекта для кристаллов (2) и двухатомных газовых молекул (1) с опытными данными (точки [180])

На рис. 5.3, 5.4 зависимость (5.9) сопоставлена с корреляциями  $S_{vz} - U_{vz}$ , полученными Е.С. Рудаковым [180]. Видно, что простая формула (5.9) качественно правильно передаёт зависимость энтропии взаимодействия от прочности связи  $U_{vz}$  в реальных газах, жидкостях, кристаллах, а также в случае внутримолекулярного взаимодействия в двухатомных газовых молекулах.

На рис. 5.5 представлен общий вид температурной зависимости свободной координаты, энтропии взаимодействия и  $F_{vz}$  от приведённой температуры  $T/\Theta = kT/hv$  в соответствии с теорией теплоёмкости Дебая. При свободной координате  $q_c$  плотность упаковки  $Y = Y_0(1 - q_c/q)^3$ , где  $Y_0$  - плотность в плотнейшей упаковке, равная 0,754 для решеток ГЦК и ГПУ.

Здесь появляются две интересные характеристики вещества, рассчитываемые термодинамически: 1) Максимальное значение энтропии взаимодействия  $S_{vzmax}$ , (см. рис 5.5; 2) Предельное значение при  $T_0$  свободного фазового пространства или, упрощенно, свободного объема; предельное значение плотности упаковки атомов.

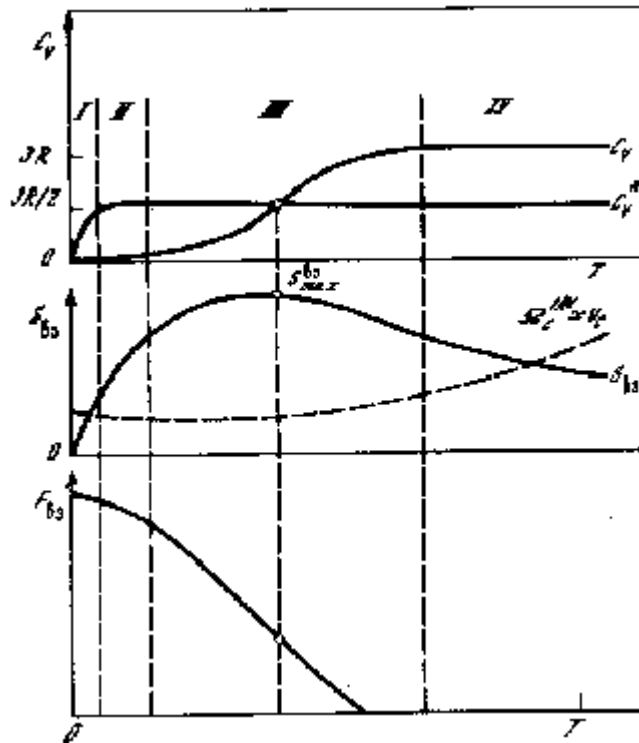


Рис. 5.5. Схема температурной зависимости свободного объёма, энтропии взаимодействия и потенциала  $F_{b3}$

Через  $S_{b3}$  можно определить и интенсивность квантовых эффектов атомарной системы. Действительно, величина квантовых поправок к термодинамическим свойствам системы определяется величиной пространства, в котором стеснены или локализованы атомы. Квантовая неопределённость импульса  $\Delta p$  для атома, локализованного в пределах свободной координаты  $q_c$ , равна, согласно соотношению неопределённостей,  $\Delta p = h/q_c$ . Фермиевская энергия частиц, локализованных в пределах свободного объёма  $V_c$ :  $U_f = \text{const}/mV_c^{2/3}$  и т.д.

В концепции свободного объёма  $V_c$  или свободного фазового пространства  $\Omega_c$  полная энтропия реальной системы равна энтропии идеального газа, помещённого в объём  $V_c$  (или в пространство  $\Omega_c$ ).

Квантовые поправки  $\Delta A_{кв}$  к свойствам вещества равны соответствующим поправкам к свойствам идеального газа в объёме  $V_c$ :

$$\Delta A_{кв} = A - A_{кл} = A_{кв} - A_{кл},$$

причем величина квантового свойства  $A_{кв}$  здесь берется по формулам идеального газа при  $V_{ид} = V_c$ , то есть при  $S_{ид} = S$ . Соответствующие формулы для величины квантовых поправок к свойствам идеального газа при заданном объеме  $V_{ид} = V_c$  можно взять, например, в [182].

Полную энтропию можно считать мерой интенсивности квантовых эффектов, “мерой квантовости” системы. Если система приближается к “чисто квантовому” состоянию,  $kT/hv \approx 0$  при  $T \approx 0$  или  $V_c \approx 0$ , то энтропия стремится к нулю,  $S \rightarrow 0$ . В теории теплоёмкостей Дебая квантовый параметр  $h\nu/kT$  и квантовые поправки также являются однозначными функциями полной энтропии, как и в приведенной концепции свободного фазового пространства или, упрощенно, свободного объёма. Так, при величине энтропии  $S = 0,78R$  квантовый параметр составляет  $h\nu/kT = 4,0$ ; теплоёмкость  $C_v$  понижена по сравнению с классическим значением  $C_v = 3R$  наполовину,  $C_v = 3R - 3/2R = 3/2R$ ; квантовая поправка к энергии:  $U_{кв} - 1,7RT$ , к

энтропии;  $S_{кв} \sim -7,3R$ , к потенциалу;  $F_{кв} = 5,6RT$ . Примерно этому состоянию соответствует лёд в точке плавления.

В реальных многокомпонентных веществах (и особенно в молекулярных) жёсткость связи, масса атома, частоты  $\nu$  и параметры  $h\nu/kT$  по разным координатам могут сильно отличаться. Приведённое определение степени квантовости даёт в этом случае при повышенных температурах среднеарифметическое значение логарифма частоты,  $(\ln\nu)_{ср}$ . В квантовой области закон усреднения более сложный.

Таким образом, интенсивность квантовых эффектов и величина квантовых поправок легко определяются через полную энтропию  $S$ , а параметры плотности упаковки атомов, такие как, свободный объём, свободная координата и др. - через энтропию взаимодействия  $S_{вз}$ . Эти способы оценок широко применялись ранее [7] и используются в следующей главе.

Зная плотность  $\Upsilon$  упаковки атомов (или  $\Omega_s$ , а упрощенно-свободный объём системы), можно далее определить все кинетические коэффициенты, например, по формулам теории жестких сфер [77,78]; в итоге получается выражение кинетических свойств через энтропию взаимодействия [7]. Такие формулы удобны для оценок, так как кинетические свойства легко определяются по общедоступным термодинамическим данным; в области простой жидкости получается хорошее совпадение с экспериментом [7]. Со вступлением в интервал затвердевания обсуждаемые формулы начинают давать более высокую подвижность частиц, чем в действительности, как и уравнения модели жестких сфер, коррелятивных функций, компьютерные эксперименты и др. Подвижность частиц в вязкой жидкости или в твердых телах ограничивается не плотностью упаковки частиц, но качественно иными эффектами, стабилизирующими структуру.

#### 5.3.4. МОДЕЛЬ РАЗОРВАННЫХ СВЯЗЕЙ

Чтобы выделить в суммарной измеряемой величине поверхностного натяжения  $\sigma = \sigma_x + \sigma_{ст}$  интересующую нас структурную компоненту  $\sigma_{ст}$ , рассчитывали вклад  $\sigma_x$  обычных химических связей по модели недостающих связей. Эта модель поверхностного монослоя разрабатывается с конца прошлого столетия.

В простейшем варианте предполагается, что в объёме атом связан с окружением  $Z_v$  одинаковыми связями, где  $Z_v$  - объемное координационное число. При выходе в поверхностный слой атом теряет часть  $\alpha = (Z_v - Z_s)/Z_v$  связей, так как в поверхностном слое координационное число  $Z_s$  меньше объёмного  $Z_v$  обычно на одну, две или иногда на три единицы. Поверхностный избыток энергии равен энергии связей, теряющихся при выходе на поверхность; этой величине приравнивается обычно и поверхностное натяжение  $\sigma$ . В соответствии с правилом Вульфа поверхность проходит по кристаллографической плоскости, наиболее густо усеянной атомами. В решетке “простой куб” теряется при выходе на поверхность одна связь из шести, в структуре О.Ц.К. - две связи из восьми, в решетке Г.Ц.К. - три связи из двенадцати, и т.д.. Доля  $\alpha$  теряемых связей получается для различных структур обычно от 1/6 до 1/2. Так, по формуле Стефана (1886г.)

$$\sigma = (1/2) \Delta H_{исп} / \omega = (1/2) \Delta H_{исп} / (N_0^{1/3} * V_{ж}^{2/3}) . \quad (5.10)$$

Здесь  $\omega = N_0^{1/3} V_{ж}^{2/3}$  - площадь, приходящаяся на моль вещества в поверхностном монослое. В более поздних вариантах расчета поверхностного натяжения суммирование по связям часто заменяется интегрированием по полупространствам, занятым жидкостью и паром.

Важный недостаток таких формул состоит в том, что здесь работа выхода частиц на поверхность приравнивается изменению энергии или теплоте этого процесса; поверхностное

натяжение  $\sigma$  или свободная поверхностная энергия  $F_s$  приравнивается полной  $U_s$ . Это эквивалентно пренебрежению поверхностным сгущением энтропии  $S_s = d\sigma/dT$ . Практически допускается, что

$$U_s = \sigma + T(d\sigma/dT) = \sigma .$$

Подставляя в эту формулу опытные значения натяжения  $\sigma$  и его температурного коэффициента  $d\sigma/dT$ , нетрудно убедиться, что в результате такого допущения величина поверхностного натяжения  $\sigma$  завышается нередко в 1,5 - 2 раза. Температурный коэффициент натяжения  $d\sigma/dT$  оказывается, наоборот, в несколько раз заниженным в результате пренебрежения поверхностной энтропией. Расчетная политерма поверхностного натяжения  $\sigma - T$  получается по формуле (5.10) качественно иного вида по сравнению с экспериментальной и имеет, в частности, противоположный знак второй производной при высоких температурах.

С помощью потенциалов взаимодействия  $\mu_{вз}$  эта ошибка легко исправляется; достаточно в формулах типа (5.10) заменить энергию межчастичного взаимодействия  $U_{вз}$  или теплоту испарения  $\Delta H_{исп}$  на работу разрыва межчастичных связей, то есть на химический потенциал межчастичного взаимодействия  $\mu_{вз}$ , и записать:

$$\sigma = \alpha \mu_{вз} / N_0^{1/3} V_{ж}^{2/3} . \quad (5.11)$$

Потенциал  $\mu_{вз}$  взаимодействия легко рассчитывается по давлению пара  $p$  или по концентрациям в равновесных сосуществующих фазах:

$$\mu_{вз} = RT(C_{ж}/C_{п}) = RT \ln(RT/pV_{ж}), \quad (5.12)$$

поэтому расчет натяжения по формуле (5.11) не представляет трудностей.

Важное преимущество формул типа (5.11), использующих потенциал взаимодействия  $\mu_{вз}$  (или  $G_{вз}$ ,  $\mu_{вз}$ ,  $F_{\mu_{вз}}$ ), состоит в том, что такие формулы легко обобщаются на многокомпонентный раствор и далее на случай границы двух многокомпонентных конденсированных фаз. Такие формулы позволяют быстро и без существенных дальнейших упрощений не только оценивать величины натяжения  $\sigma$ , но и определять вид политерм, изотерм и других зависимостей в сложных системах, что практически невозможно сделать другими методами. При этом, если натяжения чистых веществ известны, и определяется характер изотермы, то значения  $\alpha$ ,  $\sigma_i$  компонентов определяются по опытным данным и отпадают основные упрощения, связанные с модельным определением  $\alpha$ , например, из координационных чисел. Сопоставляя экспериментальные и расчетные зависимости, можно делать выбор, например, между конкурирующими представлениями о структуре поверхностных слоев.

### 5. 3. 5. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Нередко короткие и давно разрабатываемые формулы модели разорванных связей представляются слишком простыми, устаревшими, и предпочтение отдается квантовым электронным теориям натяжения. Еще в тридцатые годы, в начале развития квантовой электронной теории металлов, было показано, что фермиевский электронный газ имеет свою граничную или поверхностную энергию, причем по порядку величины эта поверхностная энергия электронного газа соизмерима с натяжением  $\sigma$  металлов; возникло предположение, что натяжение  $\sigma$  металла, жидкого или твердого, является не атомарным, а электронным; оно принципиально отличается от поверхностного натяжения неметаллических веществ, имеет другую природу [183,184].

Конечные формулы электронной теории натяжения обычно содержат много слагаемых (например, десять), причем расчет многих слагаемых требует сильных допущений и часто содержит возможную ошибку, превышающую всю величину поверхностного натяжения жидкого металла. Уже квантовые вычисления энергии связи обычно слишком сложны, и их невозможно “честно” провести с достаточной точностью; при расчете натяжения добавляется еще ошибка представлений о строении поверхностного слоя, причем рассчитывается меньшая величина, и, следовательно, с большей относительной ошибкой. Поэтому невелики возможности предсказаний или выбора между конкурирующими концепциями на основе электронных расчетов натяжения. Отдавая должное этим теориям, использующим мощный математический аппарат и дающим возможность продемонстрировать владение сложными квантовыми методами, следует всё же признать, что для решения практических вопросов обычно предпочтительнее простые формулы модели разорванных связей. При переходе к растворам с различными взаимодействиями трудности электронной теории становятся уже очень большими.

Если в ряду подобных веществ двигаться от неметаллической связи к металлической, то при таком переходе не удастся выявить какого-либо заметного изменения характера или величины натяжения. Поверхностное натяжение жидких металлов также составляет в расчете на атом приблизительно 1/4 от энергии взаимодействия, как и у благородных газов, полупроводников, ковалентных веществ и др. Натяжение металла также можно рассчитать из модели разорванных связей, предполагая, что при выходе на поверхность атом теряет четверть связей [177-179]. Следовательно, энергию взаимодействия атомов в металле также можно представить как сумму энергии связей, несмотря на обобществление электронов. Это согласуется с тем, что электронная плотность в основном концентрируется в “сгустках” вокруг положительных атомных остовов, а также в “мостиках” между соседними атомами. Обычные значения имеют и температурные коэффициенты поверхностного натяжения металлов; для квантовых величин характерна более слабая температурная зависимость.

Характерно, что с помощью формул модели разорванных связей приходится решать даже основной вопрос электронной теории, определяющий ее практическую ценность: в какой мере натяжение металлов имеет иную природу по сравнению с неметаллами, в какой мере оно является электронным?

Переход к квантовым электронным теориям натяжения можно рассматривать как один из примеров математизации исследований, которую мы обсуждали в главе 1. Этот переход связан также с теми трудностями теории, к которым приводит традиционная идеология. Все равно не удастся описать эффекты дальнего действия, толстые поверхностные пленки, особые кинетические свойства околоповерхностных слоев и др.; поэтому предпочтительнее выглядят электронные теории натяжения, которые используют, по крайней мере, современные сложные квантовые методы.

### 5. 3. 6. УТОЧНЕНИЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Определяя потенциал взаимодействия жидкости  $\mu_{вз}$  по давлению паров,  $\mu_{вз} = RT \ln(RT/pV_{ж})$ , получаем из формулы (5.11):

$$\sigma = \alpha * RT \ln(RT/pV_{ж}) / N_0^{1/3} V_{ж}^{2/3} . \quad (5.13)$$

По этой формуле, а также по аналогичному уравнению, выражающему натяжение  $\sigma$  через  $F_{вз}$ , было рассчитано поверхностное натяжение 160 жидкостей различной природы. Удовлетворительное согласие получается для молекулярных жидкостей от температуры



плавления до окологривической области; для жидких металлов и полупроводников, окислов, стеклообразующих соединений со смешанным ионно-ковалентным взаимодействием и др. Ошибка расчета в большинстве случаев не превысила 5%. Расчет температурного коэффициента  $d\sigma/dT$  в результате замены  $U_{вз}$  на  $\mu_{вз}$  уточняется еще в большей степени, чем расчет самого натяжения. Политерма натяжения принимает вид, близкий к экспериментальной, за исключением окологривической области [179].

Формула (5.13), опубликованная в 1963 году [185], получила многочисленные отклики и применялась затем многими исследователями. Просьбы выслать отписки работы поступили из 10 исследовательских центров Европы и Америки. Американские исследователи Гольд и Огле [186] проверили применимость предложенной формулы для еще 800 других жидкостей и сочли её одной из более точных; она вошла в справочник [187] в числе “наиболее достоверных методов расчета” поверхностного натяжения. Подобное уточнение формул для поверхностного натяжения в рамках традиционной молекулярной модели вещества было близко, очевидно, к направлению поисков многих исследователей. Более сложные последующие работы, выходящие за рамки традиционной модели и опровергающие ее в некоторых пунктах, обычно не получали откликов или же получали резко отрицательные отзывы.

### 5.3.7. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ

С помощью потенциалов взаимодействия  $\mu_{вз}$  легко получают также и формулы для поверхностного натяжения растворов, в частности, для изотерм натяжения. Условие равновесия поверхностного слоя и объема по компоненту  $i$  записывается как равенство полных потенциалов  $\mu_i$ , включающих идеальное слагаемое  $\mu_{ид} = \mu_{ид0} + RT \ln C$ , потенциал химических взаимодействий  $\mu_{вз}$  и член  $\sigma \omega_i$ , выражающий действие натяжения:

$$\mu_{вз\omega_i} - \mu_{взv_i} + \sigma \omega_i = RT \ln C_{i\omega} / C_{iv} = 0 .$$

Здесь  $\omega_i$  - парциальная молярная площадь компонента в поверхностном слое; величина  $\Delta_i = \mu_{вз\omega_i} - \mu_{взv_i}$  выражает работу выхода компонента в поверхностный слой. Переходя от объемных концентраций к мольным долям  $N_i = C_i / \sum C_i$ , из условия  $\sum N_{i\omega} = 1$  получаем:

$$(V_{\omega} / V) \sum N_i \exp(\sigma \omega_i - \Delta_i) / RT = 1 . \quad (5.14)$$

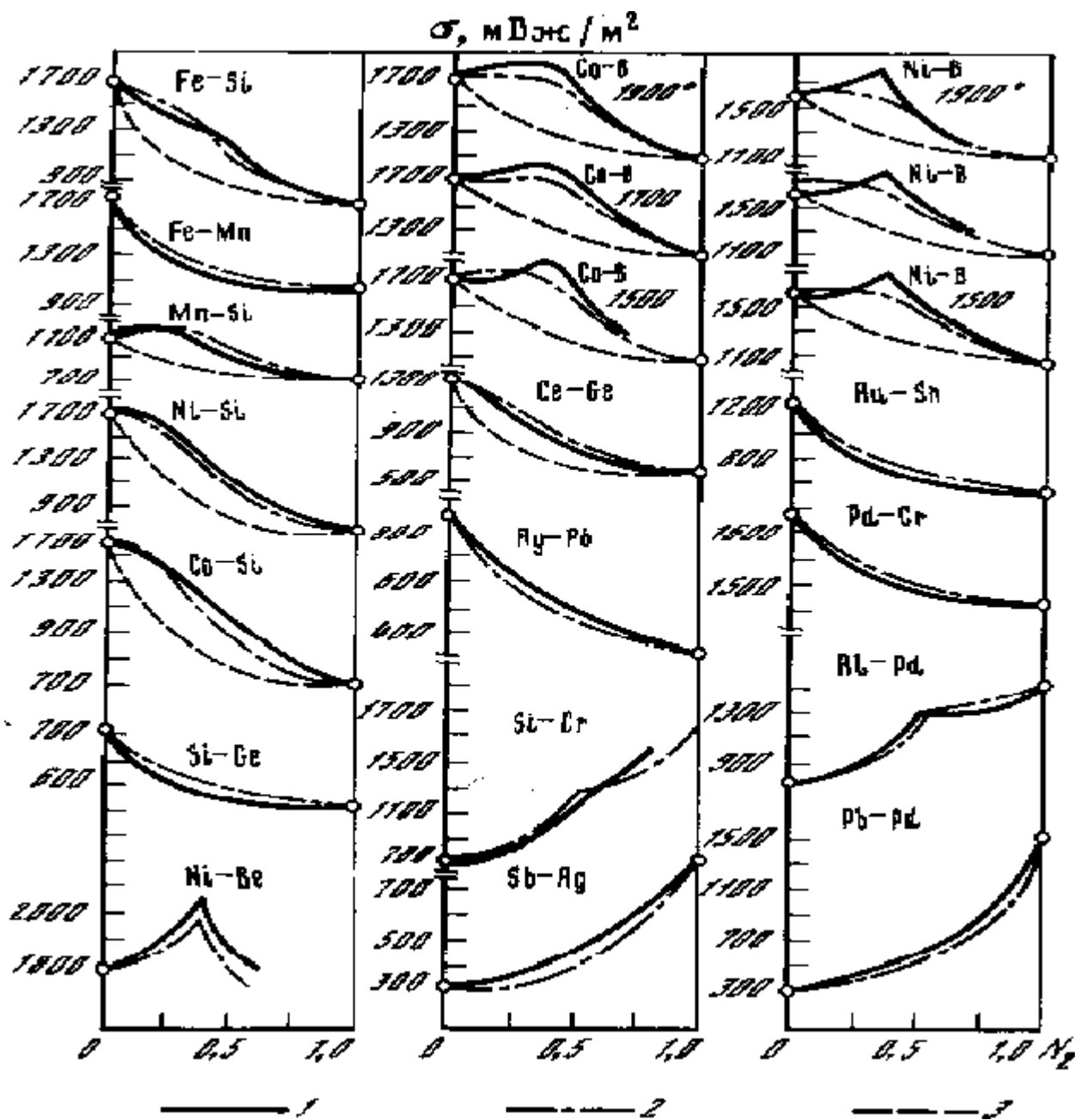


Рис. 5.6. Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем: 1- опытные, 2- рассчитанные по уравнению (5.14), 3- идеальная изотерма Жуховицкого А. А. Уравнение (5.14) описывает изотермы с максимумом, минимумом, перегибом и др.

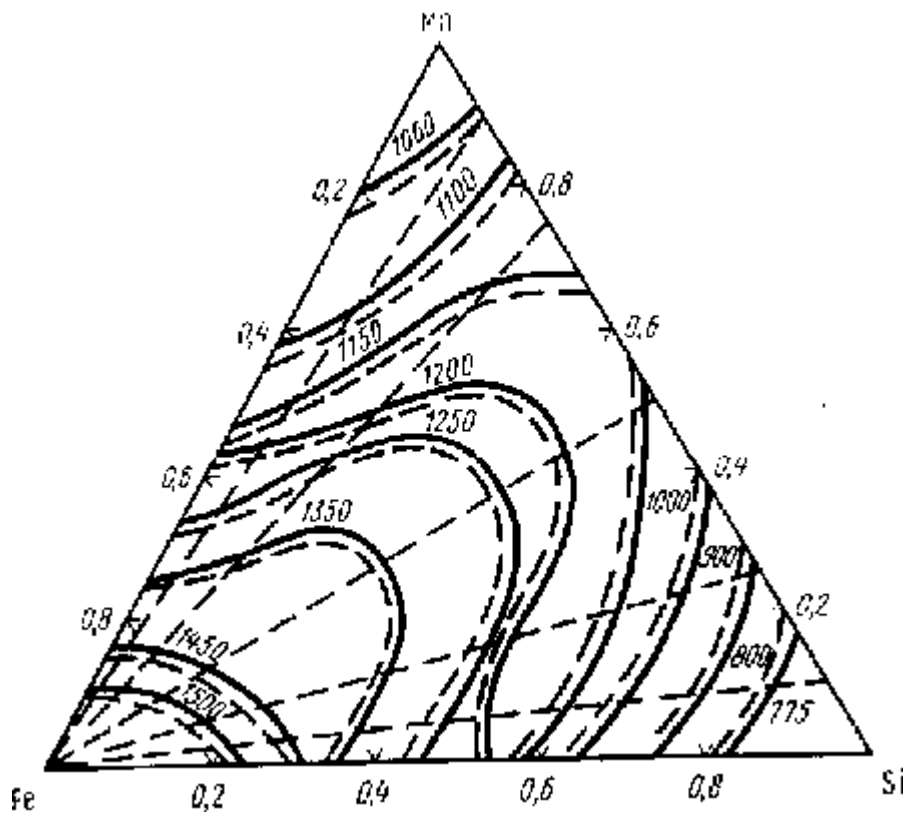


Рис.5.7 Расчётные (сплошные) и опытные (штриховые) линии равного натяжения в тройной системе Fe - Si - Mn

Это уравнение и решает поставленную задачу; оно определяет натяжение раствора  $\sigma$  в виде неявной функции концентраций  $C_i$  и температуры  $T$ , причем интенсивность взаимодействия компонента в растворе характеризуется концентрациями частиц в растворе и в парах;  $\mu_{вз} = RT \ln(C_p/C_r)$  и может быть рассчитан по парциальному давлению пара. Это уравнение с успехом применялось для определения абсолютных значений натяжения раствора  $\sigma$  и поверхностной активности компонентов  $d\sigma/dN$  по давлениям паров и другим термодинамическим данным [22,179]. Однако в основном его использовали для определения вида политерм и изотерм поверхностного натяжения растворов. В этом случае натяжения чистых веществ  $\sigma_{i0}$  считаются известными, а концентрационная зависимость парциальных площадей  $\omega_i$ , натяжений  $\sigma_i$  и работ  $\Delta_i$  выхода в поверхностный слой определяются уравнениями:

$$\Delta_i = \sigma_{i0}\omega_{i0} - \alpha_i RT \ln \gamma_i = \sigma_i \omega_i ;$$

$$\omega_i = N_0^{1/3} V_{ж}^{2/3},$$

$\gamma_i$  - объемные коэффициенты активности. В случае идеального бинарного раствора, при близких размерах частиц (парциальных объемах) уравнение (5.14) переходит в формулу Шишковского, которую выводят интегрированием адсорбционного уравнения Гиббса при адсорбции, определенной по формуле Ленгмюра. При неодинаковых, но не зависящих от концентрации размерах частиц из (5.14) получается формула Жуховицкого, а в случае многокомпонентной системы - современные уравнения изотерм Спроу-Праунзница и Эрикссона (подробнее см. [179,22]).

Уравнение (5.14) позволило, по видимому, впервые, описать сложные неидеальные изотермы с точками перегиба, максимума, минимума и др. (рис. 5.6, 5.7). В связи с этим уравнение

(5.14) широко применялось многими исследователями для описания сложных изотерм натяжения в различных исследовательских центрах СССР: в Свердловске, Киеве, Москве, Тбилиси и др.; примерно в 50 диссертациях оно было одним из основных или основным приемом анализа (подробнее см. фундаментальную монографию С.И. Попеля [179]).

Интересно, что отклонения изотермы поверхностного натяжения раствора от идеальной кривой при этом оказались связаны в основном с изменениями парциальных объёмов компонентов и, соответственно, парциальных площадей  $\omega_i = N_{o1/3} V_{ж2/3}$ . В предшествующих работах неидеальность раствора по натяжению связывали обычно с концентрационными изменениями энергии взаимодействия; задача описания неидеальной изотермы натяжения сводилась к построению теории коэффициентов активности в поверхностном слое.

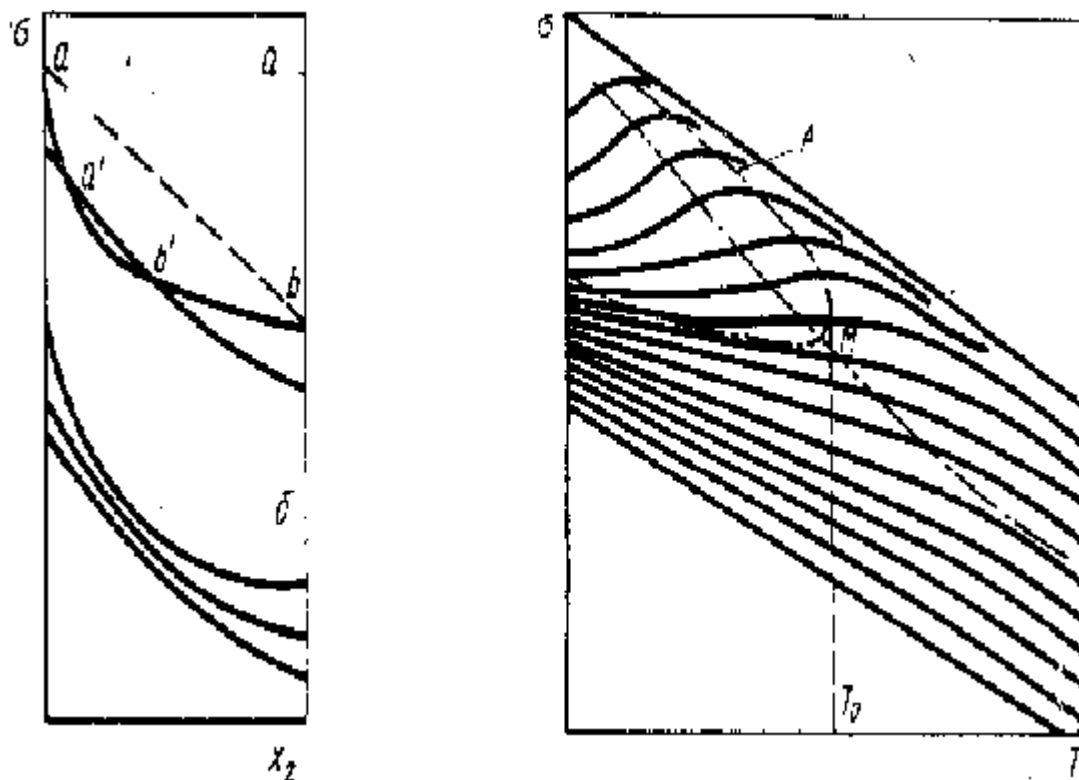


Рис. 5.8. Вид политерм поверхностного натяжения двойной системы. В области, ограниченной штриховой кривой, температурный коэффициент — положителен, а на границе наблюдается “температурная буферность” поверхностного натяжения

С помощью уравнения (5.14) был успешно описан ряд закономерностей поверхностной активности компонентов раствора. Получила описание также “температурная буферность” поверхностного натяжения. Семейство политерм поверхностного натяжения раствора имеет вид - рис. 5.8. Температурный коэффициент натяжения  $d\sigma/dT$  чистых веществ отрицателен; в растворе к нему добавляется второе, адсорбционное положительное слагаемое; при нагреве адсорбция уменьшается, что ведет к увеличению натяжения  $\sigma$ . В результате появляется область температур и концентраций, в которой второе слагаемое преобладает и температурный коэффициент  $d\sigma/dT$  раствора в целом становится положительным, (см. рис 5.8).

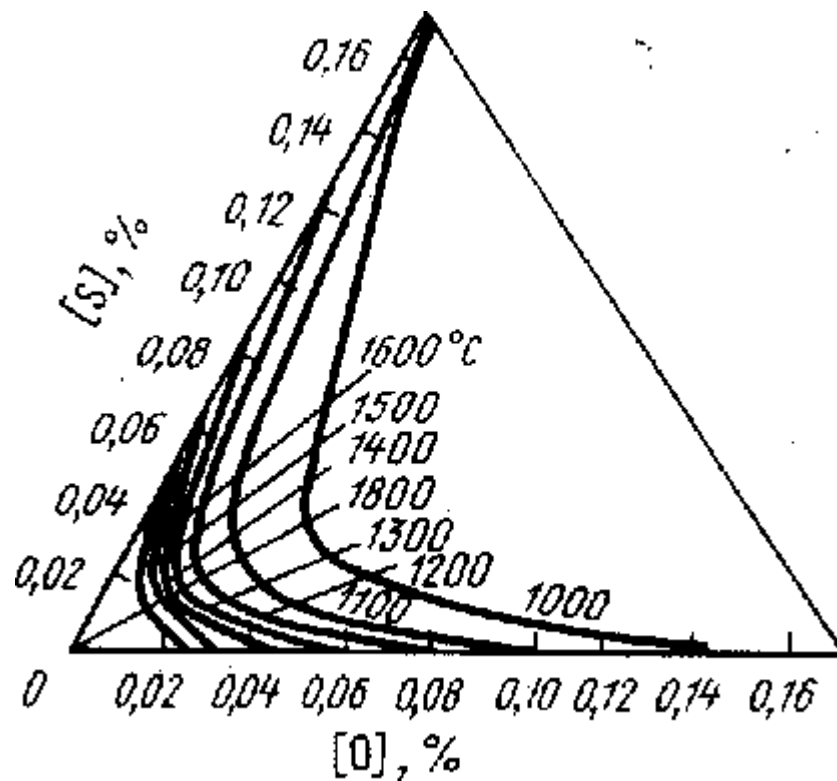


Рис. 5.9. Взаимное усиление поверхностной активности серы и кислорода в железе. При аддитивной поверхностной активности линии равного натяжения - прямые.

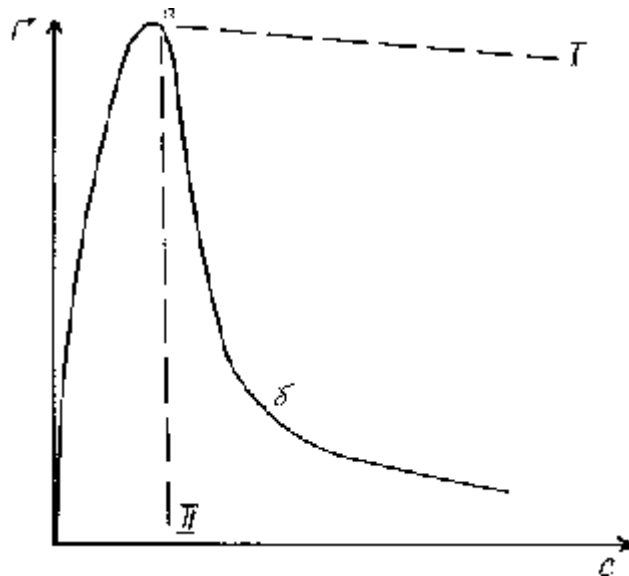


Рис.5.10. Аномальные изотермы адсорбции по Гиббсу. Участок (аб) изотермы противоречит термодинамике, так как концентрация примеси в поверхностном слое убывает при росте концентрации в объёме.

### 5.3.8. АНОМАЛЬНО ВЫСОКАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ

В некоторых системах поверхностное натяжение резко понижается, например, в 1.5 раза уже при добавке нескольких сотых процента примеси. Такие системы образует, например, ртуть с добавками щелочных металлов [184], железо с добавками кислорода, азота, серы [7,22]. При

расчете адсорбции примесей в таких системах по уравнению Гиббса  $\Gamma = (C \cdot d\sigma/dC)/RT$  выявляется следующая аномалия: изотерма адсорбции

$$\Gamma_i = (N_{i\omega} - N_{iv}) \cdot \delta \quad (5.15)$$

получается в таких системах в виде кривой с высоким узким максимумом [179] (рис 5.10). На правой ветви этого максимума адсорбция  $\Gamma$ , а значит, и поверхностная концентрация  $N_{i\omega}$  примеси быстро убывает при росте объемной концентрации. Но убыль концентрации в одном из равновесных объемов при росте ее в другом запрещена термодинамикой; при  $dN_1/dN_2 < 0$  система неустойчива [84, 184]. Чисто термодинамический, казалось бы, расчет адсорбции приводит к противоречию с термодинамикой. В настоящее время это противоречие не имеет, насколько нам известно, удовлетворительного объяснения. Адсорбция  $\Gamma$ , согласно термодинамике, может убывать лишь медленно, в связи с ростом объемной концентрации  $N_{iv}$  в 5.15.

Ряд аномалий выявляется при описании изотерм натяжения в таких системах по уравнению 5.14 или по другим подобным уравнениям. Максимальная кривизна изотерм натяжения в таких системах оказывается аномально большой, и, соответственно, мольные площади  $\omega_i$  - завышенными, в несколько раз больше нормальной площади частицы в поверхностном слое. Парциальные натяжения  $\sigma_i$  примесей получаются аномально малыми, даже отрицательными; изотерма “направляется” к отрицательным значениям поверхностного натяжения [22, 7].

Если к таким аномальным двойным системам добавлять какой-то третий компонент, то в таких тройных системах выявляется еще одно необычное интересное явление: две примеси действуют на натяжение основного вещества (ртути, железа) не аддитивно, как обычно, но взаимно увеличивают поверхностную активность  $d\sigma/dN_i$  друг друга (рис.5.9). Так, никель инактивен в жидком железе и повышает его натяжение; однако в присутствии, например, 0,01% азота никель уже интенсивно понижает натяжение расплава. Кадмий инактивен в чистой ртути; в присутствии 1,2\*10<sup>-2</sup>% калия он не изменяет натяжение; это явление называют “концентрационная буферность”; при больших концентрациях калия кадмий приобретает очень высокую поверхностную активность [184]. Практически во всех рассмотренных системах с очень высокой поверхностной активностью примесей выявляется подобное взаимное усиление примесями их поверхностной активности.

Основное отмеченное противоречие с термодинамикой можно снять, если принять во внимание структурную компоненту натяжения  $\sigma_{ст}$ , распределенную в толстой пленке из 10<sup>3</sup> - 10<sup>4</sup> монослоев. В параграфе 4.3. обсуждено явление понижения  $F_{ст}$  и стабильности структуры чистого вещества при добавке почти любых примесей; в результате растворы обычно более легкоплавки, менее пластичны по сравнению с чистыми веществами и др. Первые небольшие добавки примеси (например, калия к ртути, азота к железу) понизят  $F_{ст}$  и, соответственно, структурную компоненту натяжения  $\sigma_{ст}$ , что приведет к адсорбции примеси в толстую околоповерхностную пленку толщиной (10<sup>3</sup> - 10<sup>4</sup>) монослоев, с небольшим изменением концентрации в каждом монослое. Но если толщина поверхностного слоя в уравнении 5.15 увеличивается в 10<sup>4</sup> раз, то во столько же раз увеличивается, согласно 5.15, и разрешенный термодинамикой темп убыли адсорбции вследствие роста  $N_{iv}$ . Понижение адсорбции на правой ветви максимума (см. рис. 5.10) является аномально быстрым для монослоя, но допустимым для толстой пленки; для монослоя допустима лишь убыль  $\Gamma$  по прямой 1, для толстой пленки - по прямой 2.

### 5.3.9. МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

С помощью потенциалов взаимодействия легко получается также уравнение для межфазного натяжения на границе двух многокомпонентных растворов. Отличие от случая поверхностного натяжения раствора состоит в том, что находятся в необычном энергетическом состоянии и вносят вклады  $\sigma_I$ ,  $\sigma_{II}$  в суммарное натяжение  $\sigma_{12}$  внешние монослои двух (а не одной) контактирующих плотных фаз. Величины  $\sigma_I$  и  $\sigma_{II}$  можно определить из уравнений вида:

$$\frac{\sum_{i \in VI} N_i}{\sum_{i \in VII} N_i} \parallel \exp \frac{\sigma_{\omega i I}}{RT} = 1. \quad (5.16)$$

Если парциальные площади компонентов в каждой фазе равны,  $\omega_{iI} = \omega_I$ ,  $\omega_{iII} = \omega_{II}$ , то выражение для межфазного натяжения упрощается:

$$\sigma_{12} = \sigma_I + \sigma_{II} = - \frac{RT}{\omega_I} \ln \sum N_{iI} \parallel \frac{C_{iII}}{C_{iI}} - \frac{RT}{\omega_{II}} \ln \sum N_{iII} \parallel \frac{C_{iI}}{C_{iII}}. \quad (5.17)$$

Дальнейшее упрощение достигается в случае двух малорастворимых веществ, когда  $N_1^I \approx 1$ ,  $N_2^{II} \approx 1$ :

$$s_{12} = \alpha_1 \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{C_{1II}}{C_{1I}} \parallel - \alpha_2 \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{C_{2I}}{C_{2II}} \parallel. \quad (5.18)$$

Межфазное натяжение пропорционально логарифмам коэффициентов распределения  $c_{II}/c_I$ . С приближением к критической точке расслоения двух жидкостей концентрации  $C_I$ ,  $C_{II}$  сравниваются, и расчетное натяжение, в согласии с действительностью, становится нулевым. Другие подходы не обеспечивают такого согласия. Как отмечал В.К.Семенченко [184], “установление связи .. между поверхностным натяжением и коэффициентом распределения  $c_I/c_{II}$  является весьма интересной задачей, поскольку ее решение показало бы в явной форме связь между фазовым равновесием и поверхностными явлениями”. Формулы (5.16 - 5.18) решают эту задачу в рамках модели разорванных связей.

Эти уравнения для межфазного натяжения сильнее отличаются от имеющихся в литературе и дают больше дополнительных возможностей в анализе и расчетах

натяжения, чем основное уравнение (5.14) для границы раствор-газ. Известные уравнения обычно рассматривают расчет натяжения лишь для границы двух чистых веществ [188].

Так, формулы (5.16 - 5.18) в целом удовлетворительно описывают изменение натяжений в системах с критической точкой расслоения. Например, жидкое железо и серебро при 1550 °С являются несмешивающимися взаимно малорастворимыми жидкостями. При добавках в железо кремния взаимная растворимость в системе увеличивается и при содержании ~ 70 % кремния две металлические фазы сливаются в одну, а межфазное натяжение становится равным нулю. Уравнение (5.16) удовлетворительно описывает уменьшение межфазного натяжения в этой системе почти до критической точки расслоения (смешивания) фаз (рис. 5.11). Описываются и подобные изотермы межфазного натяжения при добавках марганца или меди в эту систему двух несмешивающихся жидкостей железо-серебро, и также почти до критической точки слияния двух жидких фаз в одну, (см. рис. 5.11).

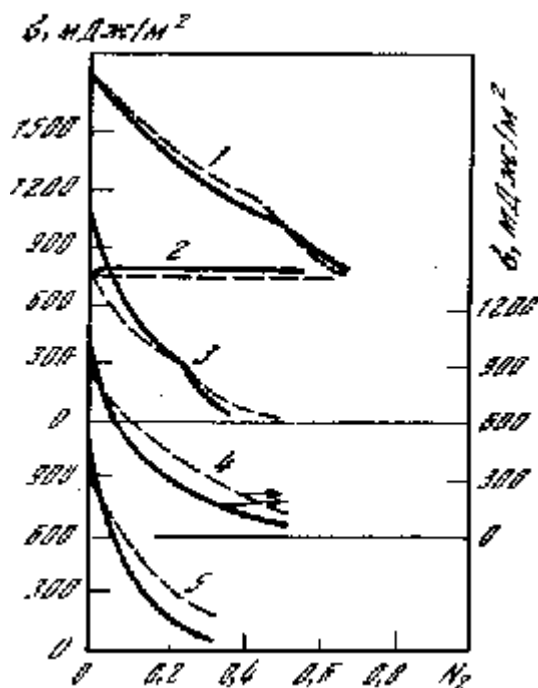


Рис. 5.11. Зависимость межфазного натяжения на границе железо-серебро от концентрации добавок Si(3), Mn(4), Cu(5) ( $t=1550$  °С): 1, 2 - поверхностное натяжение фаз на основе железа и серебра при добавках кремния; сплошные линии - эксперимент, штриховые - расчет по уравнению (5.16)

Удовлетворительно описываются также ряд закономерностей поверхностной активности компонентов на межфазной границе и ряд тенденций смачивания [22, 179]. При равных размерах частиц наибольшую поверхностную активность на межфазной границе проявляют компоненты, равновесный коэффициент распределения которых близок к При добавке примеси в ту фазу, где ее равновесная концентрация мала, уравнение (5.16) в согласии с опытом дает



интенсивное понижение динамического межфазного натяжения на время установления равновесия [22].

Но даже при равновесных концентрациях фаз отмечаются неравновесные динамические значения межфазного натяжения в тот момент, когда две жидкие или твердые фазы приводятся в контакт. Равновесие достигается, и устанавливается равновесная величина межфазного натяжения лишь тогда, когда завершается структурная подстройка околоповерхностных слоев двух фаз. Однако в этом случае неравновесные динамические значения натяжения относятся уже не к монослоям, а к толстым пленкам, и не к обычным, а к структурным взаимодействиям  $F_{ст}$ .

Для основной темы книги важно то, что перечисленные уравнения дают достаточно мощный способ расчета обычного химического слагаемого натяжения  $\sigma_x$ , и, соответственно, для выделения структурной компоненты в суммарной измеряемой величине  $\sigma$ .

### 5.3.10. ВЫДЕЛЕНИЕ ВКЛАДА СТРУКТУРНЫХ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЙ И ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК В ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ. ГРАНИЦА КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Граница чистой жидкости с её кристаллами примечательна тем, что различие обычных взаимодействий в чистой жидкости и в кристалле минимально; коэффициент распределения  $C_1/C_2$ , равный отношению плотностей  $d_1/d_2$ , отличается от единицы лишь на несколько процентов; обычное натяжение  $\sigma_x$  незначительно. Наоборот, скачок структурных взаимодействий  $F_{ст}$  при переходе от жидкости к кристаллу велик. Истинные энергии активации вязкости  $E_v$ , которые можно считать показателями жесткости структуры, при кристаллизации маловязкой жидкости возрастают на один-два порядка величины, в 10-100 раз.

Для границы жидкости и кристалла в однокомпонентной системе, например, для границ вода-лёд или железо твёрдое - железо жидкое, формула (5.18), учитывающая только обычные химические взаимодействия, приобретает вид:

$$\sigma = \alpha \frac{RT}{N_0} * \left[ \frac{\ln V_{ж}/V_{ТВ}}{V_{ж}^{2/3}} - \frac{\ln V_{ж}/V_{ТВ}}{V_{ТВ}^{2/3}} \right] \approx (10^{-3} - 10^{-4}) \sigma_{тж}. \quad (5.19)$$

Эта величина примерно на три порядка меньше экспериментальных значений натяжения [179]. Если по расчёту натяжение твёрдого металла на границе с собственным расплавом получается порядка  $10^{-1} - 10^0$  мДж/м, то по опытным данным оно составляет десятки и сотни мДж/м. По расчёту  $\sigma_{тж}(10^{-3} - 10^{-4})\sigma_{ж}$ , по опытным данным это межфазное натяжение  $\sigma$  составляет в среднем примерно (0,2 - 0,3) $\sigma_{ж}$ . Очевидно, практически все измеряемое реальное натяжение на границе кристалл-жидкость является структурным  $F_{ст}$ -натяжением,  $\sigma_{тж} = \sigma_{ст}$ .

Правда, имеется группа уравнений (например, [188]), которые дают большие значения  $\sigma_{тж}$ . Смысл таких формул сводится в основном к тому, что поверхностное натяжение пропорционально теплоте соответствующего фазового перехода, и поэтому

$$\sigma_{тж}/\sigma_{ж} \approx \Delta H_{пл} / \Delta H_{исп} \approx 0,05 . \quad (5.20)$$

Однако по смыслу вывода такие формулы менее точны по сравнению с уравнением (5.14 или 5.19). Действительно, в (5.20) учитывается только положительный вклад в натяжение внешнего монослоя кристалла, тогда как в (5.19) учтено ещё и отрицательное слагаемое внешнего монослоя жидкости. При выходе на границу атома кристалла его общее взаимодействие несколько уменьшается, так как часть  $\alpha$  его поля взаимодействия приходится здесь на менее плотную фазу; при выходе на границу (во внешний монослой) атома жидкости его энергия  $U$  и потенциал  $\mu$  приблизительно на столько же увеличиваются. Далее, в (5,20) работа образования поверхности приравнивается теплоте этого процесса; в (5.19) такая неточность исправлена,  $H_{исп}$  заменено  $\mu_{вз}$ . Таким образом, натяжение на границе кристалла с собственным расплавом является почти полностью структурным.

### 5.3.11. ГРАНИЦА КРИСТАЛЛ-ГАЗ. МЕЖЗЕРЕННЫЕ ГРАНИЦЫ

Приблизительно такие же по абсолютной величине расхождения традиционного расчёта и опыта наблюдаются и для поверхностного натяжения  $\sigma_t$  кристаллических веществ, для границы кристалл-газ. Много данных по  $\sigma_t$  получено, в частности, методом “нулевой ползучести”. В среднем получается примерно  $\sigma_t \approx 1, 2\sigma_{ж}$  [179]; натяжение твёрдого поликристаллического вещества примерно на 20% превышает натяжение жидкости. Между тем из формулы (5.13) разность натяжений кристалла и жидкости получается всего лишь  $\sim 2\%$ , если изменение объёма при плавлении составляет типичную величину 3%. Примерно такая же разность  $\sigma_t$  и  $\sigma_{ж}$  получается из менее точных формул типа (5.20).

Как и следовало ожидать, исходя из модели со структурными взаимодействиями  $F_{ст}$ , натяжение кристаллического вещества превосходит расчётные значения приблизительно на такую же величину  $\Delta\sigma \approx \sigma_{ст} \approx (0,2 - 0,3)\sigma_{ж}$ , как и натяжение на границе кристалл-расплав. Оправдывается предположение, что практически всё натяжение на границе кристалл-расплав, и почти всё увеличение натяжения при затвердевании обусловлены вкладом  $\sigma_{ст}$  структурных взаимодействий  $F_{ст}$ , который составляет примерно  $(0,2 - 0,3)\sigma_{ж}$ :  
 $\Delta\sigma \approx \sigma_t - \sigma_{ж} \approx \sigma_{ж} (0,2 - 0,3)$ .

В традиционной модели следует ожидать абсолютное смачивание кристалла собственным расплавом, то есть нулевые углы смачивания в этой системе.

Действительно, натяжение твёрдого  $\sigma_t$  заметно превосходит натяжение жидкости, а межфазное натяжение  $\sigma_{тж}$  незначительно, поэтому получается:

$$\cos\Theta = (\sigma_t - \sigma_{тж}) / \sigma_{ж} > 1, \Theta = 0.$$

В действительности межфазное натяжение оказывается намного больше (в  $\sim 10^3$  раз), и получаются конечные значения углов смачивания; это достаточно надёжно установлено экспериментально различными методами. В системах, изученных в [189], краевые углы смачивания кристалла собственным расплавом лежат в пределах от  $7^\circ$  до  $43^\circ$ . Угол смачивания около  $7^\circ$  получается при типичных значениях :

$$\sigma_{тж} \approx 1.2\sigma_{ж} ; \sigma_{тж}=0.3\sigma_{ж}; \cos\Theta = (\sigma_t - \sigma_{тж}) / \sigma_{ж} = 0.9; \Theta \approx 7^\circ$$

Незначительная величина натяжения  $\sigma_x$ , обусловленного обычными химическими связями, получается из (5.16 - 5.18) и для границы двух модификаций кристаллического вещества, например,  $\alpha$ - и  $\beta$ -железа , а также для межзёренных границ, по которым соприкасаются одинаковые по природе кристаллики, отличающиеся лишь ориентацией. Реальную величину межзёренного натяжения  $\sigma_m$  определяют по равновесной форме канавок травления межзёренных границ (рис. 5.12). Натяжение на межзёренной границе оказывается большим и соизмеримым с поверхностным натяжением твёрдого вещества  $\sigma_t$  [118]. Очевидно, натяжение на межзёренной границе, как и на границе кристалл-расплав, практически полностью обусловлено структурными эффектами, так как по химическим взаимодействиям соприкасающиеся фазы одинаковы.

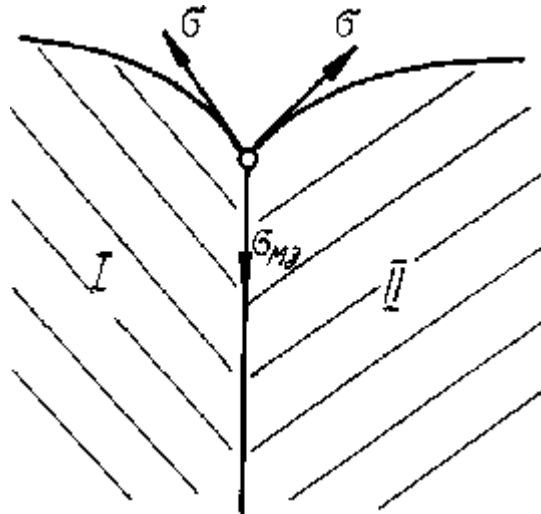


Рис. 5.12. Равновесный вид канавок травления. Видно, что натяжение на границе зёрен велико и соизмеримо с поверхностным натяжением

Таким образом, выполненное обобщение данных показало, что межфазное натяжение на границе кристалл-жидкость в однокомпонентной системе является практически полностью структурным  $F_{ст}$ -натяжением  $\sigma_{ст}$  и составляет

(0.2 - 0.3) от натяжения жидкости. Такую же величину имеет структурное натяжение  $\sigma_{ст}$  на поверхности кристалл-газ. На межзеренной границе межфазное натяжение соизмеримо с поверхностным  $\sigma_{т}$  и также является практически полностью структурным.

### 5.3.12. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТ РАЗМЕРА КАПЕЛЬКИ

В рамках традиционной модели жидкости и кристалла с обычными химическими связями получается простая практически строгая зависимость температуры плавления от радиуса  $r$ . Условие равенства потенциалов  $\mu$  в твёрдом и жидком состоянии с учётом поверхностной части  $\sigma S_{ж}$  имеет вид:

$$\mu_{ж} + \sigma_{ж} * S_{ж} = \mu_{тв} + \sigma_{тв} * S_{тв} .$$

Если в твёрдом состоянии получается поликристаллический шарик со средним натяжением  $\sigma_{т}$ , то  $S = 3V/r$  и  $\mu_{ж} + 3V\sigma_{ж}/r = \mu_{тв} + 3V\sigma_{тв}/r$ .

Далее, при переохлаждении  $\Delta T = T_{пл}^{\circ} - T_{пл}$ ,  $\mu_{тв} - \mu_{ж} = \Delta S_{пл} * \Delta T_{пл}$ , и

$$\Delta T_{пл} = 3V(\sigma_{т} - \sigma_{ж}) / \Delta S_{пл} \approx 3V\Delta\sigma / r\Delta S_{пл} . (5.21)$$

При  $\Delta S_{пл} = R$ ,  $\Delta\sigma = \sigma_{т} - \sigma_{ж} \approx 10$  мН/м и мольном объёме  $V = 10$  см<sup>3</sup>/моль  $\Delta T/r = 3 * 10$  (К/см). Для капелек радиусом  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$  см расчётное понижение температуры плавления составит соответственно 0,03, 0,3, 3 и 30 К. Как и другие размерные эффекты в традиционной модели, понижение температуры плавления становится заметным ( $\delta T = 30$  К) при радиусе порядка нанометра, что соответствует радиусу дальнего действия обычных химических межатомных взаимодействий,  $R \approx 1$  нм.

Твёрдый шарик или кристаллик имеют более высокую поверхностную энергию по сравнению с капелькой жидкости, поэтому термодинамическая устойчивость твёрдого состояния понижена и температура плавления при малом размере ниже. Понижение температуры плавления в (5.21) пропорционально  $r^{-1}$ . Имеется значительный экспериментальный материал по величинам  $T_{пл}$ , согласующийся с формулой (5.21).

В предлагаемой модели радиус дальнего действия структурных “взаимодействий”  $F_{ст}$  имеет величину порядка 1 мкм, поэтому должно проявляться не только “химическое” понижение  $\delta T_{пл}$  при наноразмерах, но и качественно иное “структурное” понижение точки плавления  $T_{пл}$  при размерах  $r$  порядка микрометра. Оно объясняется тем, что при  $r < R < 1$  мкм интенсивность  $F_{ст}$ -взаимодействий, описываемых потенциалом (2.1), даже в центре кристаллика будет меньше, чем у большого кристалла (поле  $F_{ст}$ , образованное малой массой вещества, будет слабее).

Экспериментальные данные подтверждают вывод, что существует заметное понижение  $\Delta T_{пл}$  уже при размерах порядка микрометра. Так, в [118] приводятся

данные по частицам серебра радиусом 0,1 мкм, которые на угольной подложке плавилась при температуре примерно на 150 К ниже, чем массивные образцы, тогда как расчёт по формуле (5.21) даёт для обычного химического понижения  $T_{пл}$  лишь 0,3 К. Для частиц свинца размером 0,05 мкм расчёт даёт  $\Delta T_{пл} = 0,6$  К, опыт - 7 К. У частиц меди экспериментальное понижение  $\Delta T_{пл}$  равно 150 К, а расчётное - 0,3 К [118], и т. д.

У плёнок, согласно традиционной теории, понижение  $T_{пл}$  должно проявляться также лишь при толщине порядка 1 нм, но в действительности становится заметным уже у значительно более толстых микронных плёнок [118], что соответствует предлагаемой модели и противоречит традиционной молекулярной модели жидкости.

### 5.3.13. РЕШЕТКА И ОГРАНКА МАЛЫХ ЧАСТИЦ

У обсуждаемых малых частиц и микрокапелек выявляются и другие расхождения с предсказаниями традиционной молекулярной модели, которые можно объяснить как проявления дальнего действия структурных эффектов. Так, дифракционные исследования показали, что с уменьшением размера уже в микронном диапазоне размеров начинает изменяться как ближний, так и дальний порядок атомной структуры. Ультрадисперсные твёрдые крупинки металлов с линейным размером  $r \approx 10^{-7}$  см в ряде случаев дают уже практически такие же дифрактограммы, как аморфные вещества и жидкости [118].

Дифрактограммы коллоидных частиц также часто таковы, что позволяют предполагать у них аморфную структуру; при высушивании гелей получаются обычно не кристаллические вещества, а стёкла [138].

При уменьшении размера крупинки до ( $10^0 - 10^1$ ) мкм теряется уже и правильная кристаллическая огранка. По традиционным представлениям, чем меньше кристаллики (по крайней мере до наноразмеров), тем быстрее они должны принять при отжиге форму с совершенной огранкой. В действительности, наоборот, кристаллики микронных размеров, с приближением к равновесию при отжиге “глобулируются” или “сфероидизируются”; их грани “выпучиваются”, а форма сдвигается от кристаллической к жидкостной, то есть к сферической. “Сфероидизацию” микрокристалликов ряда металлов отмечал ещё В.И. Данилов. В настоящее время это явление отмечается уже как общее свойство минералов при размерах 30 мкм и меньше [190]. Подобная форма, промежуточная между огранённой и сферической, часто наблюдается также у газовых микропор в металле; их рёбра и вершины оказываются обычно ступенчато сглаженными [191].

Определяемый рентгенографически параметр  $d$  решётки также начинает изменяться при переходе к малым частицам уже в микронном диапазоне

размеров; зависимость  $d - r$  оказывается сложной, и на ней в ряде случаев наблюдается излом или экстремум [138].

Если равновесная форма микрокристалликов при уменьшении  $r$  сдвигается от огранённой к сферической, то форма микрокапелек изменяется в обратном направлении - от сферической к неправильной или огранённой. У жидких островковых плёнок форма микрокапелек или “островков” обычно неправильная, а их пятно смачивания часто приближается к многограннику со сглаженными вершинами. Пятно припекания монокристалльной сферы к монокристаллической подложке также часто получается весьма неправильной формы [118]. Отметим также, что краевые углы смачивания  $\Theta$  малых капель начинают отличаться от углов  $\Theta_0$  больших капель также при размерах  $r$  порядка “коллоидного параметра”,  $r \approx L \approx R \approx 1$  мкм, то есть при величине порядка микрометра, а не нанометра, как следовало бы по традиционным представлениям.

#### 5.4. СПЕКАНИЕ И СМАЧИВАНИЕ. РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЙ И ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК

##### 5.4.1. КИНЕТИЧЕСКИЙ АКТ В ТРАДИЦИОННОЙ МОДЕЛИ

Как известно, образцы или частички твёрдого тела спекаются, если они приведены в контакт при повышенных температурах; на этом основана порошковая металлургия. Так, два образца железа при  $700^\circ\text{C}$  спекаются приблизительно за 1 час. Механическая прочность  $P$  их соединения возрастает со временем и достигает значений, примерно равных пределу объёмной прочности,  $P \approx P_0$ . Энергия взаимодействий частиц двух фаз через поверхность раздела и, соответственно, адгезия  $W = 2\sigma_t - \sigma_m$  двух образцов также возрастает за время спекания от нуля до равновесной величины  $W \approx 2\sigma_t - \sigma_m$ ; натяжение  $\sigma$  по поверхности спекания к концу процесса становится практически равным межзеренному натяжению  $\sigma_m$ .

Если в контакт с поверхностью твёрдого тела приводится жидкость, то адгезия  $W = \sigma_t + \sigma_j - \sigma_{tj}$  двух фаз возрастает, а  $\sigma_{tj}$  убывает до равновесного значения также не мгновенно, а за определённое время, например, за  $(10^{-5} - 10^0)$  с.

Динамическое межфазное натяжение  $\sigma$  в первый момент контакта фаз равно сумме двух поверхностных, и за время  $t$  приближается к равновесному значению  $\sigma_{tj}$ ; кинетику процесса приближения динамических значений адгезии  $W$  и межфазного натяжения  $\sigma_{tj}$  к равновесным величинам  $W_0$ ,  $\sigma_{tj0}$  можно проследить по изменению измеряемых динамических значений краевого угла  $\theta_0$ , которые также приближаются к равновесной величине за время  $t$ .

У процессов спекания и смачивания, как и у гетерогенной химической реакции, можно выделить: 1) транспортное звено и 2) собственно кинетический акт спекания (или смачивания) на границе фаз, наиболее интересный для нас.

Можно обеспечить такие условия, когда транспорт вещества к месту контакта или не требуется, или же идет достаточно быстро (за счёт пластического, вязкого течения, диффузии), и весь процесс идет в кинетическом режиме. Так, транспорт вещества не нужен, и можно наблюдать сам кинетический процесс спекания, если спекаемые поверхности химически чистые, плоские, гладкие и сжаты внешним давлением  $P$ . Если имеются микронеровности, то они сминаются на части поверхности, равной  $\alpha \approx P/P_0$ , где  $P_0$ -предел прочности материала. В начальный момент спекание пойдёт в кинетическом режиме на этой части поверхности. В этом вопросе выявляется обычная коллизия, рассматриваемая в каждом разделе книги. Последовательный анализ в рамках традиционной модели привел бы к выводу, что в кинетическом режиме два образца при любых температурах должны спекаться практически мгновенно, например, за  $10^{-12}$  с, то есть за время порядка периода колебаний атома. За такое время происходит спекание в компьютерной модели, и поэтому оказывается возможным компьютерное моделирование спекания, (например, [192]), даже при  $T \approx 0$  К. Между тем действительное время спекания всегда много больше этой величины. При пониженных температурах образцы могут пребывать в контакте, например год, без признаков спекания. В геологических процессах спекание может занимать  $10^6$  лет и более.

Нет причин, по которым частицы сближающихся фаз не вступили бы во взаимодействие, например, за  $10^{-12}$  с, в частности, ионы - в кулоновское взаимодействие, атомы металлов - в электрон-ионное взаимодействие металлической связи и др. Некоторая структурная подстройка внешних монослоев сближающихся фаз, как и другие изменения структуры в традиционной компьютерной модели, протекает безактивационно и не требует времени более  $10^{-12}$  с. Полученная граница в модели через  $10^{-12}$  с практически не отличается от границы сросшихся зёрен в поликристалле, а энергии взаимодействия частиц через границу достигают равновесной величины [192]. Электросопротивление контакта двух металлов и в действительности почти мгновенно падает до нуля. Не видно причин, по которым спекание сближающихся фаз при обычных взаимодействиях не прошло бы почти мгновенно.

Таким образом, при построении физико-химической теории спекания (и смачивания) в неё изначально закладывается коренное противоречие: реальная медленная, трудная, активационная кинетическая стадия спекания истолковывается на основании традиционной модели, в которой этот процесс является безактивационным и быстрым ( $t \approx 10^{-12}$  с). Естественно, это приводит к многочисленным трудностям и натяжкам в теории. Как обычно, противоречия либо не замечаются, либо обходятся, либо сглаживаются соответствующими объяснениями.

В технологических работах внимание к различным случаям в основном определяется их прикладным значением, а молекулярный механизм процесса обычно не обсуждается; применяется также несколько иная терминология.

#### 5.4.2. КИНЕТИЧЕСКИЙ АКТ СПЕКАНИЯ И СМАЧИВАНИЯ В ПРЕДЛАГАЕМОЙ МОДЕЛИ. ТРЕНИЕ

В традиционной модели для спекания двух образцов достаточно установление химических связей через границу и структурная подстройка тонких нанопленок, практически внешних монослоев. В предлагаемой модели с  $F_{ст}$ -дальнодействиями потребуется еще и установление " $F_{ст}$ -связей" через поверхность раздела, то есть согласования  $F_{ст}$ -полей двух фаз и объединения их в единое поле. Так как радиус дальнего действия структурных эффектов  $R$  имеет величину порядка 1 мкм, то для такого согласования  $F_{ст}$ -полей требуется согласование структуры двух фаз на глубину 1 мкм, то есть структурная подстройка, приближающаяся к рекристаллизации, на глубину 1 мкм. Это согласуется с данными опыта; при спекании действительно часто выявляется прорастание зёрен одного образца в глубь другого образца, то есть рекристаллизация [193-196]. Температура активного спекания соответствует температуре рекристаллизации, то есть условиям, при которых проявляется уже заметный рост зерна. Так, для железа средней чистоты как температура активного спекания, так и температура рекристаллизации составляют приблизительно 700 °С. При охлаждении техническое спекание, как и рекристаллизация, практически прекращаются с переходом металла в хрупкое состояние.

Для анализа спекания в предлагаемой модели существенно следующее: при потенциале (2.1) интенсивность  $F_{ст}$ -взаимодействий в поверхностных слоях одной фазы и  $U_{ст}$  уменьшается в результате приближения другой фазы, структура которой не согласована с первой; два несогласованных  $F_{ст}$ -поля могут взаимно ослаблять, гасить друг друга, а два согласованных поля взаимно усилятся. Понижение энергии  $U_{ст}$  при сближении образцов означает их " $F_{ст}$ -отталкивание" и отрицательный вклад структурных взаимодействий в адгезию. Не слишком большие внешние силы, сближающие образцы, в этом случае могут уравновеситься на расстоянии этим " $F_{ст}$ -отталкиванием", и молекулярный или атомарный контакт не образуется. В предлагаемой модели возможно скольжение одной фазы по поверхности другой, "как на магнитной подушке", без молекулярных контактов и без образования химических связей через границу. Именно такое скольжение фаз необходимо, чтобы моделировать реальные процессы трения твердых тел.

Наоборот, в традиционной модели даже малое усилие  $P$ , сжимающее образцы, может уравновеситься на границе лишь силами межмолекулярного или межатомного отталкивания частиц, которые появляются только на малых



расстояниях, и лишь после образования связи; любое сжатие  $P$  образцов означает, следовательно, молекулярный или атомарный контакт фаз, образование межчастичных связей через границу и спекание как минимум на части  $\alpha \approx P/P_0$  площади контакта.

Достаточно очевидно, что в рамках традиционных представлений невозможно описать или смоделировать также обычное трение твёрдых поверхностей с коэффициентом трения  $k = f_{\text{тр}}/P$  порядка 0,1-1 [121]. В точках контакта фаз в модели будет протекать образование новых связей через границу, то есть спекание, и трение двух отдельных образцов быстро перейдёт в пластическую или вязкую деформацию их объединяющейся массы. Чтобы получить в модели процесс, приближающийся к реальности, необходимо ввести какое-то отталкивание фаз на расстоянии, за счёт не межмолекулярных или межатомных сил, но за счёт каких-то качественно иных взаимодействий, подобное упомянутому отталкиванию дальнедействующих  $F_{\text{ст}}$ -полей, чтобы стало возможно скольжение поверхностей, "как на магнитной подушке", без молекулярного контакта.

Реальные процессы трения дают много интересных нетривиальных закономерностей [121] по зависимости силы трения от давления  $P$ , от скорости скольжения, материала поверхностей, включая случаи аномально лёгкого скольжения (как по льду) и случаи повышенной величины силы трения, по влиянию плёнок смазки и др. На более твёрдой из трущихся поверхностей обычно остаются чешуйки материала более мягкой поверхности и др. Ясно, что не удастся построить молекулярную модель подобных явлений в рамках традиционной теории.

На основе представления об  $F_{\text{ст}}$ -отталкивании фаз становится понятной и наблюдаемая очень сильная зависимость скорости спекания от величины давления  $P$ . При спекании взрывом удаётся спечь даже алмазы за небольшое время прохождения ударной волны [192]. При прессовании давлением порядка  $10^4$  атм порошки железа спекаются при комнатной температуре практически со скоростью прессования. В предлагаемой модели небольшие сжимающие усилия  $P$  полностью уравниваются  $F_{\text{ст}}$ -отталкиванием без молекулярного контакта; лишь при больших значениях  $P$ , превышающих  $F_{\text{ст}}$ -отталкивание, наступит контакт по большим площадкам, приводящий к интенсивной рекристаллизации и спеканию.

#### 5.4.3. ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ ПО СКОРОСТИ САМОГО АКТА СПЕКАНИЯ (КИНЕТИЧЕСКОГО ЗВЕНА)

Имеющиеся опытные данные по скорости спекания пластинок (то есть по скорости собственно процесса спекания, не осложненного транспортом вещества) относятся главным образом к технологически важному температурному интервалу активного спекания, близкому к температуре

рекристаллизации, 700 °С в случае железа. Так, при 750 °С ( $T = 0,55T_{пл}$ ) и сжимающем давлении  $p = 12,25 \text{ Мн/м}$  (122,5 атм или примерно 10% прочности  $P_0$ ) первые признаки спекания пластинок появляются через несколько минут, затем прочность спекания приблизительно линейно нарастает со временем. "Полное" спекание, когда прочность соединения образцов  $P$  приближается к пределу прочности  $P_0$ , наступает примерно через час [195].

При измерениях прочности припекания на начальной стадии она оказывается либо практически нулевой, либо уже значительной. Реальное спекание идёт, вероятно, "квантами", причём квант спекания соответствует рекристаллизации целого зерна или блока.

При охлаждении от 800 °С до 600 °С время  $t$  спекания при умеренном давлении  $p$  ( $p \ll P_0$ ) возрастает примерно на порядок величины [193-196], и кажущаяся энергия активации процесса спекания, как и процесса рекристаллизации, получается равной

$$E \approx -RT^2 \frac{d \ln t}{dT} \approx 6RT .$$

Чтобы получить общую физико-химическую схему температурной зависимости для времени кинетического акта спекания, нужно охватить значительно более широкий и разнообразный опытный материал. Экстраполяция имеющихся данных по времени  $t$  спекания пластинок железа от 700 °С даёт время спекания более года при комнатных температурах и величину  $t$  порядка нескольких минут около температуры плавления; это не противоречит имеющимся опытным данным для этих температур.

Интересная особенность реального спекания - соединение близких поверхностей "усами". Их образование наблюдали, в частности, при спекании NaCl, KJ и окисленной меди [118]. При прогреве двух параллельных монокристалльных пластинок NaCl, расположенных на расстоянии 200 мкм, 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". "Усы" не растут на отдельной пластинке или порошинке, если рядом нет другой поверхности, с которой "ус" соединит первую.

Даже "припекание" растекающейся жидкости к твёрдой подложке происходит не мгновенно, но требует заметного времени, например,  $10^{-5}$  с (см. ниже), и, следовательно, максимальная скорость перемещения периметра при растекании не превышает по порядку величины 1 м/с. Приблизительно такие же значения времени  $t$  "спекания" и предельной скорости растекания получаются и для процессов растекания одной маловязкой жидкости по другой. Видимо, лишь при растекании одной простой жидкости по другой возможно теоретическое

время "припекания жидкости"  $t \approx 10^{-12}$  с и большие скорости растекания ( $10^4$  м/с).

Наиболее медленные процессы "спекания" или слёживания дисперсного материала в сплошную прочную горную породу наблюдаются в геологических процессах; они занимают, например,  $10^6$  лет. Снег "спекается" в наст, например, за месяц и в монолитный лёд за несколько лет [154].

В случае аморфных веществ или стёкол температуре рекристаллизации (или кристаллизации) соответствует точка стеклования; здесь процессы спекания имеют время, например, 1 час. В целом совокупность перечисленных и других подобных данных укладывается в общую схему рис.5.13.

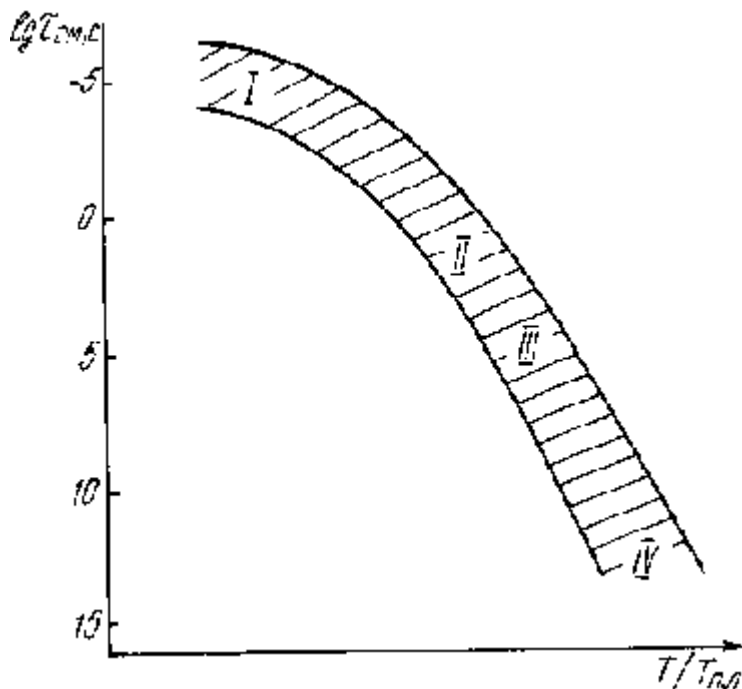


Рис. 5.13. Зависимость скорости спекания плоских образцов от приведенной температуры (схема)

Ещё одна интересная особенность - поворот крупинок при спекании таким образом, что достигается наиболее благоприятная ориентация решёток крупинок, обеспечивающая максимальную скорость спекания. В одном из экспериментов 5-8 тысяч идентичных медных монокристалльных шариков припекались к медной монокристалльной пластине; к концу отжига почти все они имели наиболее благоприятную для спекания ориентацию к подложке [118].

#### 5.4.4. КИНЕТИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ РАСТЕКАНИЮ

Если жидкость растекается по твёрдой поверхности, и периметр смачивания перемещается, например, со скоростью 10 см/с, то свежесформированная поверхность жидкость-твёрдое тело в полосе шириною  $b \approx 10^{-6}$  см около периметра натекания существует с момента соприкосновения фаз не более  $10^{-7}$

$10^6(\text{см})/10(\text{см}/\text{с}) = 10^{-7}$  с. По традиционным представлениям, для достижения равновесных значений адгезии  $W = \sigma_{\text{T}} + \sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\text{Tж}}$  требуется лишь  $t \approx 10^{-12}$  с, поэтому при обсуждаемой скорости натекания адгезия  $W$ , а, следовательно, и краевой угол  $\Theta$  должны быть равновесными. Лишь при скоростях натекания порядка  $10^6$  см/с, когда адгезия, определяющая динамический краевой угол, устанавливаются за время контакта  $10^{-6}/10^6 \approx 10^{-12}$  с, динамические значения  $\Theta$  могут отличаться от равновесных.

Однако опыт не подтверждает эти выводы из традиционной модели, как и аналогичные выводы для спекания твёрдых тел. Уже при скорости натекания  $10$  см/с краевой угол натекания  $\Theta$ , а, следовательно, адгезия  $W$  и динамическое межфазное натяжение  $\sigma_{\text{Tж}}$  заметно отличаются от равновесных значений  $W$ ,  $\sigma$ ,  $\Theta$ . Это значит, что за время контакта  $10^{-7}$  с адгезионные взаимодействия натекающей жидкости с подложкой не успевают установиться: для "спекания" жидкости с твёрдой подложкой требуется большее время. Максимальные или предельные скорости  $V_0$  растекания измерены в ряде систем с маловязкими жидкостями; они составили от  $30$  до  $200$  см/с [197, 198, 22].

С приближением скорости  $V$  натекания к  $V_0$  динамический краевой угол  $\Theta$  приближается к  $180^\circ$ , межфазное натяжение  $\sigma$  - к сумме двух поверхностных  $\sigma_1 + \sigma_2$ , а адгезия  $W = \sigma_{\text{ж}}(1 + \cos\Theta)$  - к нулю. Это означает, что за время контакта фаз  $10^{-8}$  с на свежесформированной поверхности жидкость - твёрдое тело адгезионное прилипание не успевают вырасти до заметной величины, и  $W \approx 0$ ; за это время успевает лишь исчезнуть исходное  $F_{\text{ст}}$ -отталкивание. За счёт внешних сил можно организовать и более быстрое натекание жидкости на твёрдую поверхность, однако в этом случае, при  $V > V_0$ , на залитой поверхности, как показывает опыт, остаются сухие несмоченные пятна; периметр натекания не перемещается быстрее  $V_0$ . При более быстром натекании жидкость уже "отрывается" от твёрдой подложки и "летит" над ней. Это можно, видимо, уподобить упоминавшемуся перемещению одной твердой поверхности над другой, как "на магнитной подушке" при  $F_{\text{ст}}$ -отталкивании поверхностей; такой процесс можно уподобить также скольжению одного твердого тела по поверхности другого с трением. Если время контакта фаз меньше  $10^{-8}$  с (скорость натекания больше  $1$  м/с), то проявляется, очевидно,  $F_{\text{ст}}$ -отталкивание фаз, то есть отрицательная адгезия. К моменту  $10^{-8}$  с протекает некоторая структурная подстройка, достаточная для того, чтобы отрицательная адгезия стала нулевой. При большем времени контакта появляется уже некоторое притяжение (прилипание) фаз, адгезия положительна; "скольжение" жидкости над подложкой без молекулярного контакта сменяется смачиванием. К моменту  $t = 10^{-6}$  с адгезия достигает практически равновесной величины.

При достаточно малой скорости  $V$  и у твердого тела скольжение с трением перейдет, очевидно, в спекание. Считая  $V_0$  обратно пропорциональной  $t$ ,

получаем около температуры плавления для минимальной скорости трения (или максимальной скорости, дающей спекание)  $V_0 = 10^{-3}$  мкм/с.

Капли воды, падающие на плоскую поверхность воды, иногда отскакивают от нее [191]; здесь проявляется, видимо, обсуждаемое отталкивание фаз на расстоянии ещё до молекулярного контакта.

Экспериментальную зависимость динамического краевого угла  $\Theta$  от скорости натекания  $V$  можно пересчитать в зависимость динамической адгезии фаз  $W$  на свежесформированной поверхности от времени  $t(c) = 10^{-6} \text{ см}/V$  контакта фаз. Для растекания жидкого цинка по железу в процессе цинкования (кривая 2, рис.5.14) получается следующая зависимость динамической адгезии  $W$  от времени контакта:

$t \cdot 10^{-8}, \text{ c}$	$t < 1$	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

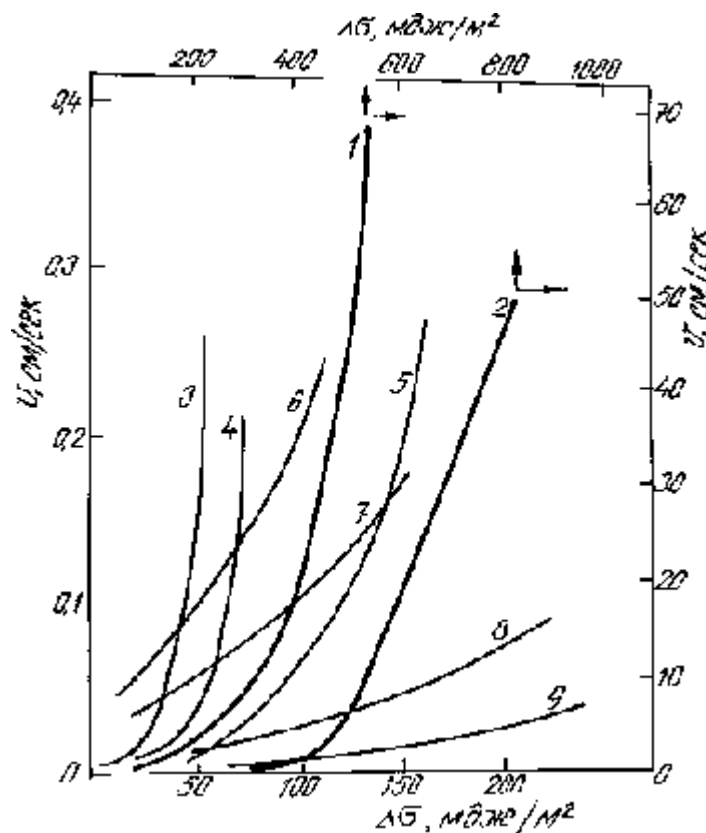


Рис. 5.14. Зависимость скорости натекания жидкости от величины движущей силы  $D_s$ : 1, 2 - растекание цинка по меди и по железу при 430 оС; 3,4,5 - растекание алюминия по железу при 900, 750 и 700 оС.; 6,7,8,9 - эмали по железу при 900, 800, 750 и 700 оС

При растекании одной маловязкой жидкости по поверхности другой жидкости получаются примерно такие же значения предельной скорости  $V_0$  и приблизительно такие же зависимости динамического краевого угла  $\Theta$  от скорости натекания  $V$ , а также динамической адгезии от времени контакта фаз (или от времени "спекания" двух жидкостей). Величину

$$\Delta\sigma = \sigma_{ж} (\cos\Theta - \cos\Theta_0) = \sigma_{тж} - \sigma_{тж}^0 = W - W^0 = f_{кин}$$

можно назвать кинетическим сопротивлением растеканию  $f_{кин} = \delta\sigma$ , а

$$\beta = f_{кин}/(f_{кин} + f_{тр})$$

- долей кинетического сопротивления в общем сопротивлении процесса. Эти величины характеризуют ту часть общей движущей силы процесса растекания, которая расходуется в узкой области около периметра натекания на реализацию кинетического акта на периметре, или на "спекание" новых порций натекающей жидкости с подложкой. Эта величина  $\delta\sigma$  характеризует также степень неравновесности процесса на периметре. Доля кинетического сопротивления при растекании капли часто оказывается наибольшей в начале процесса (рис. 5.15).

Зависимость  $V(\Theta)$  как характеристика акта смачивания на периметре должна оставаться "инвариантной", неизменной при всех способах организации процесса, не зависящей от параметров транспортных звеньев. Опыты по растеканию подтверждают постоянство зависимости  $V(\Theta)$ ; в координатах  $V - \Theta$  результаты разных экспериментов действительно укладываются на одну кривую. На рис 5.14 . приведены данные , характеризующие зависимость скорости натекания  $V$  от движущей силы  $\Delta\sigma = \sigma_{ж}(\cos\Theta - \cos\Theta_0)$  при растекании жидкого цинка, алюминия и эмали по железу и меди. Эти процессы во многом определяют технологию ряда способов нанесения цинковых, эмалевых и алюминиевых покрытий. Обращает внимание экспоненциальная зависимость скорости  $V$  адсорбционно-химического акта смачивания от движущей силы  $\Delta\sigma$ . Зависимости рис. 5.14. можно описать уравнением:

$$V = V_0 \exp(n \cdot \Delta\sigma \cdot \omega - E) / RT . \quad (5.22)$$

Здесь  $n$  - число атомов, участвующих в элементарном акте процесса;  $\omega$  - мольная площадь. Получается экспоненциальная зависимость скорости  $V$  от движущей силы процесса  $\Delta\sigma$ ; такие зависимости характерны для многих процессов при больших значениях движущих сил.

Скорости таких процессов линейно зависят от величины движущей силы  $f$  при небольших её значениях, однако при большой величине  $f$  линейная зависимость переходит в экспоненциальную. Линейный закон Ома  $i = U/R$  в сильных полях переходит в экспоненциальный закон Пула  $i = i_0 \exp(kU/RT)$ . Линейная (ньютоновская) зависимость скорости пластической деформации  $V$  от

напряжений сдвига  $\tau$  при больших  $\tau$  переходит в экспоненциальную формулу [35]  $V = V_0 \exp(n \cdot \tau \cdot v - E) / RT$ , которую называют иногда формулой Журкова; здесь  $v$  - мольный объем.

При такой линейно-экспоненциальной зависимости температурный коэффициент скорости и кажущаяся энергия активации понижаются с увеличением движущей силы. Действительно, при высоких давлениях  $p$  порядка  $10^4$  атм железный порошок спекается при всех температурах со скоростью прессования, и, следовательно  $dt/dT \approx 0$ ,  $E \approx 0$ . Для наших целей наиболее показательны скорость и время спекания при малых  $p$ .

Можно предполагать, что в менее изученной области, где движущая сила растекания  $\Delta\sigma$  мала, скорость перемещения периметра также линейно возрастает при увеличении  $\Delta\sigma$ ,  $V = k \cdot \Delta\sigma$ . Однако здесь скорость натекания  $V$  весьма мала, и часто предполагается, что при малых  $\Delta\sigma$  течение полностью прекращается. Если увеличивать угол  $\phi$  наклона плоской поверхности, то капля на ней до определённого угла  $\phi$  наклона остаётся часто практически неподвижной, а затем быстро скатывается.

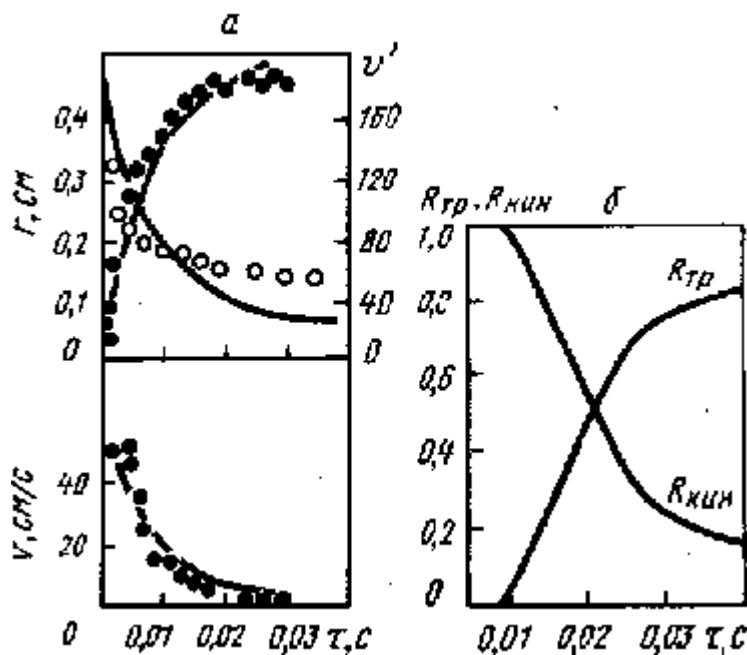


Рис. 5.15. Изменение радиуса  $r$ , угла и скорости  $V$  натекания, доли кинетического  $R_{кин}$  и транспортного сопротивления процесса со временем при растекании капли цинка по железу.

Таким образом, опытные данные вполне однозначно свидетельствуют о том, что на периметре натекания часто существует большое отклонение от равновесия. Значительная часть всей движущей силы процесса расходуется на перемещение самого периметра, на осуществление самого кинетического акта смачивания или на "припекание" новых порций жидкости к подложке. Зависимость  $V - \Delta\sigma$ , или  $V(\Theta)$ , характеризующая кинетику самого акта

смачивания на периметре, имеет характерный линейно-экспоненциальный вид, как и соответствующие зависимости кинетических актов других процессов.

#### 5.4.5. ТРАНСПОРТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СПЕКАНИЮ И СМАЧИВАНИЮ.

Теории спекания и смачивания возникли и развивались практически независимо; они предназначались первоначально для анализа весьма различных, далеких технологических процессов. Тем показательнее тот факт, что обе теории претерпели примерно одинаковую деформацию в связи с тем, что в молекулярной модели как спекания, так и смачивания, сопротивление самого кинетического акта при последовательном традиционном анализе оказывается практически нулевым.

Поэтому в молекулярной теории обоих процессов почти не уделяется внимание собственно спеканию и собственно смачиванию, то есть кинетическим стадиям процессов. Внимание сосредоточивается на транспортной стадии. Почти все имеющиеся физико-химические уравнения описывают транспорт вещества к месту спекания или смачивания, но не сами эти процессы.

Так, в теории спекания в центре внимания такие случаи, когда транспортное сопротивление спеканию 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 шарик.

Редко рассматривается физикохимия спекания двух сжатых плоских поверхностей, то есть системы, в которой транспортное сопротивление равно нулю или незначительно и закономерности собственно спекания проявляются наиболее отчетливо. Когда же спекание плоскостей всё же рассматривается, то это делается обычно в прикладных работах или при обобщении опытных данных, под давлением фактов. Затруднения процесса объясняются обычно поверхностными плёнками или же адсорбционными слоями, которые препятствуют молекулярному контакту фаз, или же влиянием остающихся несмятыми неровностей, хотя при значительном сжатии поверхностей неровности не могут исключить молекулярный контакт на большой доле поверхности.

Конечно, например, толстые плёнки окислов могут затруднить спекание металлов; для наших целей удобнее обсуждать спекание чистых поверхностей; известно значительное ускорение спекания в вакууме. Но в целом наличие пленок и адсорбционных слоев не препятствует спеканию при повышенных температурах, а их отсутствие не приводит к спеканию при пониженных температурах; в этом смысле их влияние невелико. На межзёренных границах в



поликристалле также часто имеются адсорбционные слои, что не мешает прочному сцеплению зёрен.

При спекании достаточно больших шариков ( $r \approx 100$  мкм и более), размер которых намного превышает "коллоидный параметр"  $L$ , достаточно строгий расчёт изменения формы "гантели" со временем приводит к удовлетворительному согласию с опытом. Важным результатом является закон размеров  $(r/R)^n = A \cdot t$ . Здесь  $r$  - радиус пятна спекания; показатель  $n$  изменяется от 2 при вязком течении до 5 при объёмной самодиффузии. Если транспорт вещества к зоне контакта идёт за счёт поверхностной самодиффузии, то  $n = 7$ . В основополагающей работе Я.И. Френкеля [105] вязкость материала при спекании оценивалась по формуле типа Стокса-Эйнштейна.

Если при больших размерах шариков, например, при  $R = 100$  мкм, достигается сравнительно хорошее согласие теории и эксперимента, то при малых размерах реальный процесс спекания оказывается аномально быстрым; "закон размеров" нарушается. Ультрадисперсные порошки спекаются даже при комнатных температурах; получено спекание даже при температуре жидкого азота. Так, из медного порошка с размером частиц  $10^{-6}$  см уже при  $50$  °С растут монокристаллы со скоростью  $10^{-5}$  см/с до размера  $10^{-3}$  см [118]. Спекание двух частичек может протекать всего лишь за  $0,01$  с, причём в электронном микроскопе отчётливо наблюдается их жидкоподобное поведение [118]; спекание переходит в слияние частичек.

Далее, и при спекании больших шариков или проволочек процесс идёт аномально быстро, пока он развивается в узком зазоре между шариками. Так, обычно первый же замер радиуса пятна припекания даёт  $(r/R) = (0,02 - 0,1)$ , а дальнейшая длительная выдержка увеличивает пятно лишь до  $(0,05 - 0,15)R$ . Для малых шариков сразу или "мгновенно" образуется пятно спекания размером  $(r/R) \approx 0,4$  [118, 193]. При выходе из зазора, то есть из области, где налагаются и взаимно ослабляются и  $F_{ст}$ -поля дальнего действия двух поверхностей, процесс сильно замедляется: показатель  $n$  возрастает, например, до 60 [118].

Выявляется также понижение прочности и предела текучести металла в зазоре между спекающимися шариками. Пластическое течение металла здесь наблюдается при небольшой движущей силе - лапласовском давлении  $p = 2\sigma / r$ , то есть при нагрузке, значительно меньшей прочности материала в объёме. После спекания травлением выявляются симметричные выходы дислокаций сдвига на расстояниях до  $100$  мкм от зоны контакта ("розетка спекания") и до  $50$  мкм в глубь металла [118].

Для нас эти данные интересны тем, что они явно указывают на изменение свойств вещества в околоповерхностных слоях микронных размеров и

дополняют в этом смысле данные масштабного фактора прочности, дисперсионного упрочнения, сверхпластичности и др.

Уравнения для кинетики растекания, как и для кинетики спекания, обычно содержат лишь транспортные составляющие [198,118]. В них фигурируют слагаемые, отражающие вязкие, инерционные силы, силы тяжести, давления и др., но отсутствует кинетическое сопротивление собственно смачивания, хотя существование неравновесности на периметре вполне очевидно.

К моменту написания статьи [199] лишь в небольшой части работ было найдено упоминание о кинетическом сопротивлении. Если кинетическое сопротивление обсуждается, то оно объясняется обычно, как и в случае спекания, адсорбционными слоями и поверхностными плёнками, замедленным установлением адсорбционного равновесия на вновь образованной поверхности, микронеровностями подложки, создающими механическое торможение периметра, и другими частными причинами. Между тем кинетическое сопротивление как неравновесность динамических углов натекания  $\Theta$  выявляется экспериментально почти во всех изученных системах и является, видимо, общим явлением, которое не устраняется очисткой поверхностей или переходом к системам с малой адсорбцией.

В целом учёт кинетического сопротивления (которое часто оказывается основным) соответственно предлагаемой модели в [199] позволил дать более адекватное описание кинетики растекания.

## 5.5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ СТРУКТУРНЫЕ

### "ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ". ЗАКЛЮЧЕНИЕ . СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Резюмируя материалы главы, можем констатировать, что в теории поверхностных явлений также отчетливо проявляется общая коллизия, обсуждаемая в данной книге. В предлагаемой модели добавляются структурные дальние действия  $F_{ст}$ , и наряду с обычным химическим поверхностным натяжением появляется еще структурная компонента натяжения, распределенная в толстой микронной пленке и пропорциональная не энергии связи, а жесткости структуры.

Опытные данные по кинетическим свойствам пленок, коллоидов, по масштабному фактору прочности, по дисперсионному упрочнению и другие вполне однозначно свидетельствуют о том, что вязкость, прочность и другие кинетические свойства в поверхностных слоях изменены уже на расстояниях порядка коллоидного параметра (или  $10^3-10^4$ ) монослоев) от межфазных границ; коллоидные частицы взаимодействуют на таких же расстояниях. Обычно с приближением к твердой подложке возрастает вязкость жидкости, с

приближением к границе возрастает прочность твердого вещества, и тонкие нити, проволочки или "усы" намного прочнее массивных образцов.

Но такие явления невозможны в традиционной молекулярной модели вещества, в которой рассматриваются лишь короткодействующие обычные парные химические связи. Вследствие нашей приверженности этой модели эффекты поверхностных дальнодействий чаще всего не замечаются, остаются неосознанными; в других случаях им дают сугубо предварительные "подсиленные" объяснения за счет конкретных особенностей систем - полярности молекул воды, ковалентных направленных связей в силикатах и др. В твердых телах привлекаются дислокационные представления. Если явно обнаруживается недостаточность таких пояснений, то нередко исследователи занимают колеблющуюся позицию: с одной стороны, наличие эффектов "как будто не вызывает сомнений"; с другой, - их всё равно следует считать лишь косвенными свидетельствами о дальнодействиях; нельзя надеяться, что "такие данные, будучи собранными все вместе, могут служить достоверными аргументами". Очевидно, причина такой позиции в том, что четкое признание эффектов привело бы к "слишком далеко идущим выводам", к признанию недостаточности традиционной модели и ломке идеологии.

На некоторых поверхностях обычное натяжение, обусловленное химическими взаимодействиями, очень невелико, и практически все измеряемое натяжение является структурным, относится к толстым пленкам. На таких границах, как вода-лед, или железа твердого с жидким, перепад обычных химических взаимодействий мал, и расчётная "химическая" компонента натяжения  $\sigma_x$  незначительна. На таких границах велик перепад жесткости структуры (величин  $E$ ), и расчет приводит к выводу, что значительное измеряемое натяжение является здесь практически полностью структурным. По традиционным представлениям, на границе кристалла с собственной жидкостью должно быть абсолютное смачивание ( $\Theta = 0$ ); эксперимент дает в этой системе значительные краевые углы, до  $43^\circ$ .

Практически полностью структурными оказываются также натяжения на межзеренных границах и на границе кристаллов разных полиморфных модификаций одного вещества. Разность поверхностного натяжения кристалла и жидкости также обусловлена в основном структурными дальнодействиями.

В традиционной модели огранка кристаллика или температура кристаллизации капельки заметно изменяются лишь при размерах порядка нанометра; в предлагаемой модели эти и другие размерные эффекты заметны уже при размерах порядка микрометров. Имеется значительный экспериментальный материал, подтверждающий этот вывод предлагаемой модели. В действительности при  $r \approx L \approx 10$  мкм наступает "глобуляция", или сфероидизация, микрокристалликов и изменяется точка плавления.

Акт спекания или смачивания в традиционной модели сводится к установлению между фазами химических связей и структурной подстройки в основном во внешних монослоях; такое спекание протекает в модели безактивационно и очень быстро, например, за  $10^{-12}$  с; реальное спекание всегда требует много большего времени, например, часа или даже года. В соответствии с традиционной моделью обычно молчаливо предполагается, что спекание (или растекание) протекает в транспортном режиме. В уравнениях для кинетики спекания (растекания) фигурируют обычно лишь транспортные члены, отражающие пластическое или вязкое течение, поверхностную или объёмную диффузию. Если же в опытных данных отчётливо проявляется все же кинетическое сопротивление процесса, то его объясняют обычно влиянием поверхностных плёнок, адсорбционных слоёв, микронеровностей сближаемых поверхностей и др.

В действительности для спекания необходима еще и структурная подстройка образцов, практически рекристаллизация на глубину порядка коллоидного параметра. Температура активного спекания (у железа - около 700 °С) практически совпадает с температурой начала рекристаллизации; при спекании зёрна одного образца нередко прорастают в глубь другого образца; энергии активации обоих процессов близки. В рамках традиционной модели нет надежды описать также трение твердых тел; получается практически почти мгновенное спекание. При учете дальнедействующего отталкивания  $F_{ст}$ -полей двух образцов получается скольжение поверхностей на расстоянии, без молекулярного контакта; это дает более реалистичную модель трения твердых тел.

В исследовании поверхностных явлений также наблюдается определённый разрыв между теорией и экспериментом, подобный аналогичному разрыву в теории квазикристаллических свойств или затвердевания (главы 2,3). Так, было минимальным или почти отсутствовало общение между теоретической и прикладными секциями на конференциях по поверхностным явлениям в расплавах, которые регулярно проводились в СССР с 1960 по 1991 гг. в Киеве, Москве, Тбилиси, Кишинёве, Свердловске, Томске и других городах СССР (всего 11 конференций).

Практические нужды требуют в основном исследований толстых, например, микронных поверхностных слоёв. Соответственно, большая часть исследователей прикладных секций занята такими вопросами, как механические свойства дисперсно-упрочнённых сплавов или композитных материалов, их зависимость от размера, состава, структуры, морфологии дисперсных частиц, от толщины разделяющих их плёнок; сами свойства толстых плёнок, нитей; реальная кинетическая скорость пропитки и смачивания, определяющие ряд процессов приготовления угле- и стеклопластиков. Важны также процессы, когда при пайке слой легкоплавкого

припоая выдавливается из зазора между двумя параллельными плоскими образцами тугоплавкого металла, или слой смазки выдавливается из зазора между двумя поверхностями, причем при толщине пленки порядка ( $10^1 - 10^2$ ) мкм течение резко замедляется и затем практически прекращается; вязкость жидкости оказывается формально бесконечной, то есть плёнка приобретает прочность и может выдержать весьма большие давления.

Однако подобные практически важные явления не имеют обычно значительной молекулярной теории, так как здесь необходима молекулярная модель со структурными дальнедействиями. Традиционная теория оперирует лишь парным короткодействующим межатомным притяжением и отталкиванием и может описать лишь тонкие плёнки, часто монослои; эти вопросы и обсуждаются в теоретической секции. Имеются также экспериментальные исследования, примыкающие к традиционной теории и подтверждающие её, например, измерения поверхностного натяжения чистых жидких металлов и простых двойных систем; подобные данные представлены на рис. 5.6. Для таких исследований выбираются системы, в которых невелика роль толстых пленок. Эти эксперименты обычно не связаны непосредственно с практическими вопросами, часто выполняются в университетах и докладываются в теоретической секции.

Теория и практика здесь как бы заняты в основном различными явлениями и объектами, области их интересов почти не перекрываются, и их взаимодействие невелико. В то же время в поверхностных явлениях, насколько нам известно, еще не осознаны прямые и явные противоречия теории и эксперимента, и здесь еще нет таких ожесточённых столкновений теоретиков и экспериментаторов, как по квазикристаллическим свойствам, например, по превращениям в жидком железе (глава 3). Здесь не было еще и требований к исследователям, обобщающим данные, "отречься" от определенных статей или книг, "дезаурировать" определенные публикации, как в исследованиях пленок.

Таким образом, вследствие нашей приверженности к традиционной модели нам приходится анализировать кинетическое сопротивление спеканию, толстые микронные поверхностные пленки и многие другие вопросы поверхностных явлений с помощью такой молекулярной модели, в которой этих явлений вообще нет. Это подобно существующему парадоксальному анализу затвердевания или квазикристаллических свойств жидкости с помощью традиционной модели, в которой принципиально нет ни затвердевания, ни квазикристаллических свойств (главы 2,3). Естественно, это приводит к грубым натяжкам в теории, к "непризнанию" больших массивов экспериментальных данных, также и в поверхностных явлениях; чаще всего такие данные остаются незамеченными или обходятся.

Чтобы исправить такое парадоксальное положение, необходимо признать принципиальную недостаточность традиционной модели в вопросах, связанных с жесткостью и стабильностью структуры; принять, что эту ситуацию нельзя исправить, например, ссылками на влияние направленности связи и другими "посильными" пояснениями; признать существование дальнодействий, стабилизирующих структуру. Но это означает, однако, трудную ломку идеологии.

Конечно, влияние обсуждаемых дальнодействий с радиусом порядка коллоидного параметра отнюдь не ограничивается явлениями, перечисленными в последних двух главах 4 и 5; при этом здесь в основном обсуждались, пересматривались с позиций предлагаемой модели свойства жидкости. Но, очевидно, трактовку ряда свойств твердого тела также можно и нужно дополнить по тому же алгоритму, по той же схеме.

К настоящему времени оформилась дисциплина и вузовская специальность "Физика и химия твердого тела"; сущность этого направления определяется положением: "...реальная структура твердого тела, т. е. его дефектность, определяет подавляющее количество свойств и процессов в твердом теле..." [214]. Свойства твердого тела рассматриваются на основе более целостной трактовки квазихимической кинетики образования и исчезновения вакансий, дислоцированных атомов, дислокаций и др., а также их квазихимических равновесий, причем, естественно, на основе обычных короткодействующих химических связей; рассматривается также влияние межзеренных границ, трещин, пор. Но если мы ограничиваемся рассмотрением лишь обычных химических короткодействующих связей, мы получим лишь весьма размытые переходы вместо реальных почти точечных, вообще не получим в модели твердого тела и др.

Материалы глав 4 и 5 показывают, по нашему мнению, что учет дальнодействий позволяет с успехом дополнить подобную квазихимическую трактовку плавления, фазовых переходов, соединений, масштабного фактора, эффекта Ребиндера и других явлений. Можно надеяться, что рассмотрение по тому же алгоритму будет полезным и для других атомарных свойств твердого тела.

## **Глава 6. Корреляция параметров затвердевания и стабильности структуры с приведенной температурой и с мерой квантовости.**

### **6.1. ОСНОВНАЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ИНТЕРВАЛА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ, $E \sim T^{-n}$ .**

#### **6.1.1. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТРАДИЦИОННОЙ И В ПРЕДЛАГАЕМОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ**

## ВЕЩЕСТВА. КОНСТАНТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ОБЫЧНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ И СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ СТРУКТУРУ ЭФФЕКТАМИ.

Как известно, понятие об энергии активации сформировалось первоначально в теории скорости химических реакций. Аррениус показал, что скорость реакции  $V$  зависит от температуры по уравнению  $\ln V = A - B/T$  или  $\ln V = A - E/RT$ . В теории Эйринга такая зависимость объясняется тем, что при перегруппировке атомов, соответствующей элементарному акту реакции, комплекс проходит через "активированное" состояние, или преодолевает энергетический барьер высотой  $E$ ; равновесная концентрация активированных комплексов в соответствии с распределением Больцмана пропорциональна  $\exp(-E/RT)$ . Позднее было замечено, что вязкость или коэффициент самодиффузии также зависят от температуры по экспоненте [77], и следовательно, процессы переноса также принадлежат к активационным процессам, в элементарном акте которых преодолевается энергетический барьер высотой  $E_v, E_D$ . В период распространения, "популярности" квазикристаллических концепций жидкости, существовала тенденция определять энергии активации даже у простых жидкостей, например, у высокотемпературных металлических расплавов [30]; существование этих энергетических барьеров считалось очевидным. Энергии  $E$  определяли обычно по тангенсу угла наклона корреляции  $\ln \eta - 1/T$ , то есть в полулогарифмических координатах. И сейчас иногда определяют  $E$ , которые оказываются меньше  $RT$ . Конечно, это не физические, а лишь формальные "энергии активации"; такая же обработка данных по разреженным газам формально дала бы  $E_D = 3/2RT$ ,  $E_v = 1/2RT$ , хотя, конечно, диффузия или течение в газе идут без преодоления каких-либо энергетических барьеров.

В настоящее время квазикристаллические концепции несколько потеснены и, соответственно, имеется обратная тенденция строить теорию кинетических свойств реальных жидкостей и даже твёрдых тел без энергетических барьеров и без энергий активации, например, на базе модели жёстких сфер [51, 77]; в таких теориях перегруппировки атомов затруднены лишь чисто кинетическими причинами. Однако для последовательного описания широкого опытного материала практически невозможно обойтись без представления об активированных элементарных актах процессов переноса.

Согласно традиционным представлениям, энергии активации  $E$  должны быть почти постоянными, почти независимыми от температуры, как и энергия связи. Действительно, величина  $E$  расходуется на разрыв части связей и определяется разностью энергии связи в активированном  $U_a$  и исходном  $U_o$  состояниях;  $E = U_o - U_a$ . Производная  $dE/dT = \Delta C = C_a - C_o$  равна разности теплоёмкостей в активированном и исходном состояниях; теплоёмкости имеют величину около  $3R$ , и, следовательно, их разность также должна быть величиной порядка не

более  $R$ ,  $ABS(dE/dT) \forall R$ . Так как энергии активации диффузии или вязкости часто составляют 100 - 1000 кДж/моль, то они должны изменяться не больше, чем приблизительно на 1/10000 на градус, то есть должны оставаться практически постоянными; так ведут себя обычно теплоты испарения или тепловые эффекты реакций.

Согласно предлагаемой модели, стабильность структуры и характеризующие её величины энергий активации обусловлены квантовыми эффектами и при охлаждении должны возрасти соответственно росту квантового параметра. Это подтверждается основной закономерностью интервала затвердевания - ростом энергий активации пропорционально  $T^{-n}$ , например, примерно в 30 раз от температуры  $T_{п}$  перехода в состояние реальной жидкости до точки стеклования,  $T_{ст}$ , и от  $E_v \approx RT_{пл}$  при  $T = T_{п}$  до  $E \approx 30RT_{пл}$  при  $T = T_{ст}$ .

Первые данные об интенсивном изменении энергий активации с температурой были получены давно [81, 30], когда вязкость стёкол и аналогичных низкотемпературных жидкостей была изучена в широком интервале в несколько порядков величины. Выяснилось, что зависимость  $\ln\eta - 1/T$  не остаётся линейной, но закономерно искривляется; её считали линейной, а её угловой коэффициент - энергию активации - считали постоянным лишь потому, что искривление незаметно в узких интервалах, изученных ранее. Для температурной зависимости  $E$  в изученных стёклах был предложен ряд уравнений [81, 30]. Мы описываем эту зависимость формулой  $E \sim T^{-n}$ , у стёкол  $n \approx 2$ . Последующий анализ опытных данных с позиций предлагаемой модели привел к выводу, что подобное нарастание энергий активации и жесткости структуры при охлаждении - общая закономерность, характерная не для некоторых стёкол, 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 маловязких жидкостей в той области несколько ниже  $T_{п}$ , где отклонения от модели простой жидкости ещё невелики и вязкость мала; примерно так же нарастают при охлаждении величины  $E_v$ ,  $E_D$ , даже у кристаллических веществ около температуры плавления.

Зависимость  $E_v \sim T^{-n}$  удобно выявлять, располагая опытные данные в координатах  $(d\ln\eta/d\ln T - \ln\eta) - \ln\eta$ . На таком графике получается линейная зависимость с угловым коэффициентом, равным  $n$ . Широко использовали также более простые координаты  $(d\ln\eta/d\ln T - \ln\eta)$  и  $(d\ln\eta/d\ln T - T)$ .

Можно выделить две группы процессов и, соответственно, два типа констант скорости и равновесия различных процессов:

а) константы, связанные с обычными взаимодействиями; их энергия активации (или теплота  $\Delta H$ ) почти не зависит от температуры.



б) константы, связанные со стабилизирующими эффектами; энергии активации интенсивно зависят от температуры,  $E \sim T^{-n}$ .

К первым можно отнести, например, давления паров жидкостей или твёрдых тел, константы скоростей испарения, константы равновесия диссоциации прочных газовых молекул и константы скорости этих процессов. Примером констант, связанных со стабилизирующими эффектами, с жёсткостью структуры, могут служить обсуждаемые коэффициенты вязкости, диффузии, ионной электропроводности в интервале затвердевания.

Уже выработался [7] ряд способов выяснения - является ли данная константа  $k$  обычной или связана со стабилизирующими эффектами, то есть относится ли к группе а) или б);

1) Первый способ состоит в том, что опытные данные представляют в координатах  $(\ln k / \ln T - \ln k) - \ln k$ . На таком графике обычные константы дают практически горизонталь, а вязкость реальной жидкости - наклонную прямую с большим угловым коэффициентом  $1 - 5$ , равным показателю  $n$  уравнения  $E \sim T^{-n}$ . Рост  $E$ , то есть жесткости структуры, при охлаждении отражает затвердевание.

2) В привычных полулогарифмических координатах  $\ln k - 1/T$  обычные константы дают практически линейную зависимость, а коэффициенты вязкости, диффузии и др. - искривлённую, см. рисунок 6.1. Однако различить "на глаз" две группы констант в этих координатах труднее; как обычно, характер экспериментальной зависимости легче определяется в тех координатах, где данная зависимость "спрямляется", близка к прямой.

3) Еще одно отличие процессов и констант а) и б) выявляется по величине предэкспоненциального множителя  $k_0$ . Экстраполяция зависимости  $\ln k - 1/T$  до оси ординат ( до  $1/T = 0$  ) даёт, как известно, предэкспоненциальный множитель  $k_0$  зависимостей  $k = k_0 \exp(E/RT)$ . У обычных констант предэкспоненциальный множитель имеет "нормальную" величину, равную константе скорости или равновесия процесса в такой же системе, но без энергетических барьеров, при  $E = 0$ ; например, случае коэффициентам вязкости или диффузии в простой жидкости. У констант группы б), определяемых стабилизирующими структуру эффектами, предэкспоненциальный множитель вследствие искривления графика  $\ln k - 1/T$  получается переменным и завышенным, например, на  $5 - 10$  порядков величины. По этой причине теория предэкспоненциального множителя часто оказывается "самой сложной частью теории диффузии"[200] или вязкости.

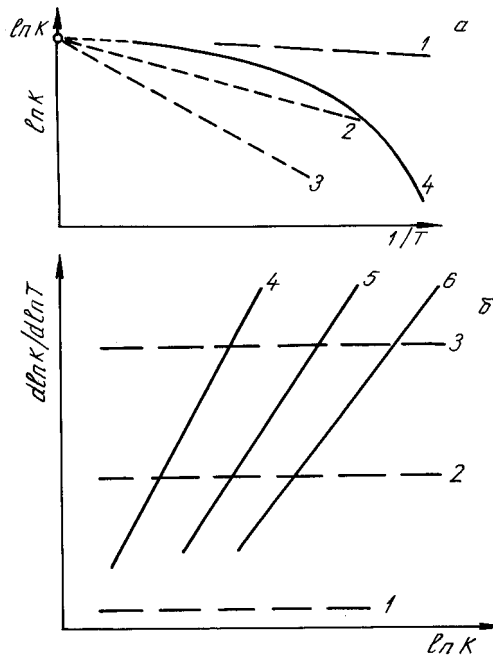


Рис.6.1 Вид политерм в случае констант, связанных с обычными химическими взаимодействиями (1, 2, 3) и констант, обусловленных стабилизирующими структуру эффектами (4, 5, 6) в дифференциальных (б) и обычных полулогарифмических координатах (а).

4) Кроме того, обычные константы дают весьма слабые компенсационные эффекты (КЭФ) со степенью компенсации в несколько процентов, тогда как у коэффициентов вязкости, диффузии реальной жидкости степень компенсации КЭФ приближается к 100% ([7], подробнее см. ниже).

По этим признакам или их совокупности нетрудно выяснить, определяется ли рассматриваемый процесс обычными взаимодействиями или стабилизирующими структуру эффектами, если имеется достаточно длинная температурная зависимость константы данного процесса, определённая с не слишком большими ошибками.

Все перечисленные особенности констант, связанных с жесткостью структуры, отражают интенсивную зависимость этой жесткости и энергий активации от температуры; в сущности, они выражают затвердевание. Почти горизонтальные политермы обычных констант свидетельствуют о слабой зависимости энергии связи от температуры.

Эти особенности кинетических коэффициентов (и всех констант группы б)) не поддаются объяснению в рамках традиционной молекулярной модели вещества, по крайней мере, при обычных представлениях о механизме процессов переноса. В частности, при традиционном рассмотрении расчётные величины теплоёмкости  $C_a$  активированных частиц получаются нефизическими; например, расчёт  $C_a$  по формуле  $C_a = C + \Delta C = C + dE/dT = C + d/dT(RT * \ln k / dT)$  несколько выше точки стеклования даёт аномальные,

например, завышенные на порядок величины, и к тому же отрицательные значения теплоёмкости  $C_a$  активированного атома, например  $C_a = -30R$ . Однако данное противоречие традиционной модели и опытных данных в основном оставалось незамеченным и не вызвало, насколько нам известно, больших дискуссий, таких, как дискуссии по "фазовым переходам" в расплавах или по микрорасслоению эвтектик. Вместе с тем аномальные значения расчётных теплоёмкостей ещё в 50-е годы были одним из основных аргументов теоретиков при "опровержении" особенностей на политермах, найденных Кочневым И.М. (см. параграф 3.1.)

#### 6.1.2. КОРРЕЛЯЦИИ, ВЫРАЖАЮЩИЕ ЗАВИСИМОСТЬ $E \sim T^{-n}$ .

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 более многочисленны. Другие кинетические коэффициенты рассмотрены здесь ниже. Коэффициенты диффузии, ионной электропроводности и др. изменяются качественно так же, как и вязкость; изменения всех кинетических свойств отражают нарастание общей жесткости структуры при охлаждении.

Рассмотрели и представили в координатах  $d \ln \eta / d \ln T - \ln \eta$  данные по вязкости нескольких сотен веществ. Были рассмотрены практически все достаточно длинные политермы вязкости, данные для которых нашлись в доступных справочниках, особенно в [9,10], а также в ряде обзоров и оригинальных работ. Проанализировали политермы более 100 оксидных, в основном, силикатных систем ([10] и др.); для многих таких расплавов изменение вязкости прослеживается на интервале до 10 порядков величины вязкости и более. Политермы жидких металлов и сплавов часто довольно короткие, но известны точки стеклования, где  $\eta = 10^{12}$  Па\*с. Это позволяет уверенно судить об общем виде политермы, так как известно, в какую точку она "приходит" после увеличения вязкости, например, на 15 порядков величины.

По данным для предельных углеводородов, от 1-го ( $CH_4$ ) до 64-го ( $C_{64}H_{130}$ ) хорошо прослеживается влияние размера молекулы на положение прямой  $d \ln \eta / d \ln T - \ln \eta$ . Рассматривали также неорганические жидкости, сжиженные газы, солевые расплавы, полимеры и их растворы и др. Некоторые данные приведены на рисунках 6.2, 6.3, 6.4, 6.5. Здесь даны приведённые значения вязкости  $\eta_1 = \eta / \eta_{rg}$ , где  $\eta_{rg}$  вязкость разреженного газа. На таком графике при достаточном перегреве каждая политерма "приходит" в начало координат, соответствующее состоянию разреженного газа. Точки перегретой простой жидкости располагаются недалеко от начала координат.

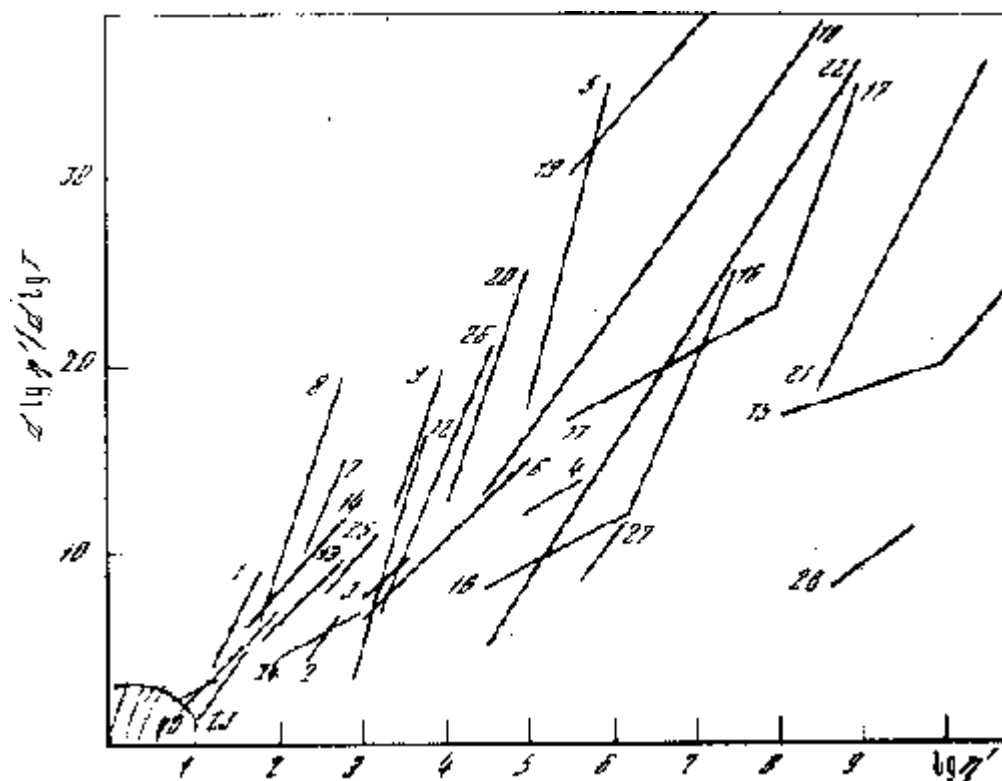


Рис. 6.2 Политермы вязкости жидкостей различной природы в дифференциальных координатах. 1, 2, 3, 4, 5, 6 - 16 непредельные углеводороды, 17 - 24 полимеры и их растворы.

Все жидкости дают наклонные прямые; средний угловой коэффициент составляет около трёх:  $\text{tg} \alpha = n+1 \approx 3$ , что соответствует зависимости  $E \sim T^{-2}$ . Энергии активации вязкости  $E$ , а значит, и стабильность, жёсткость структуры жидкости, интенсивно нарастают при охлаждении. Если бы энергии активации  $E$  почти не зависели от температуры, как это считается обычно при традиционном подходе, то в обсуждаемых координатах  $\text{dln} \eta / \text{ln} T - \text{ln} \eta$  получились бы почти горизонтальные

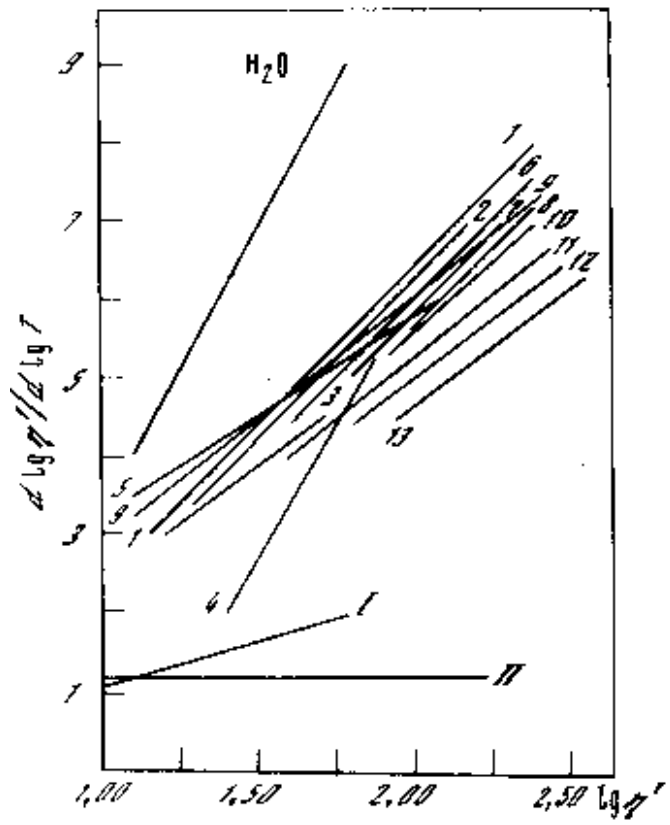


Рис. 6.3 Полимеры воды и предельных углеводородов до (13).

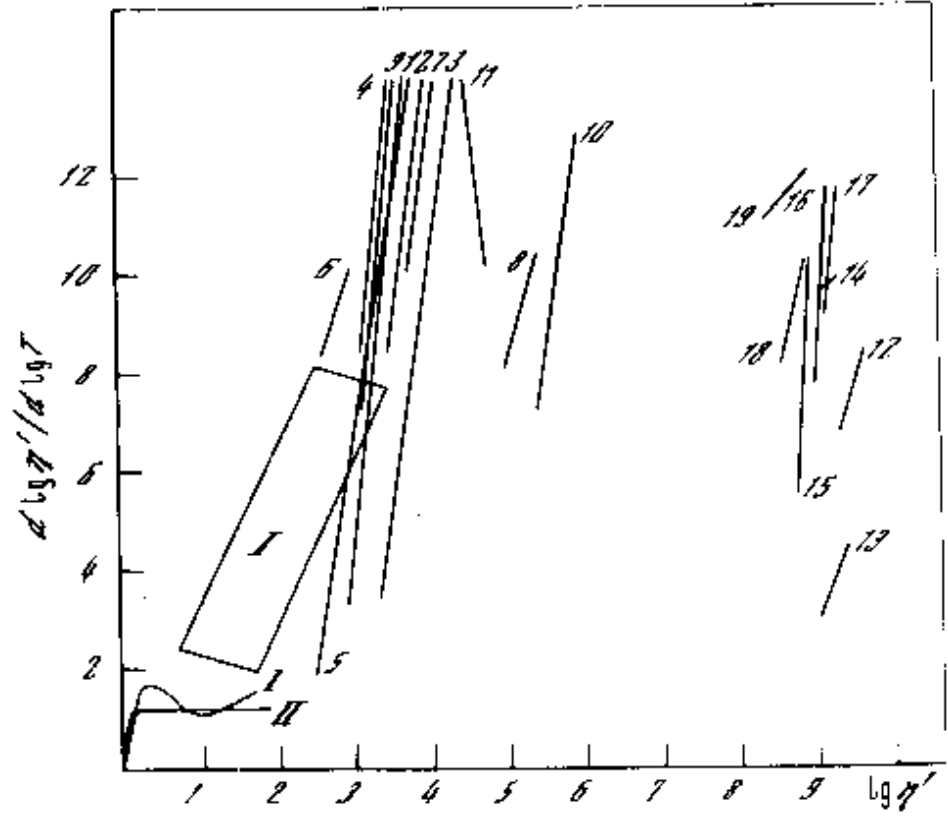


Рис. 6.4 Политермы вязкости растворов полимеров, смол, битумов (1-11). (12-19)-полиэтилен различных марок. Для сравнения нанесена область 1 воды и предельных углеводородов.

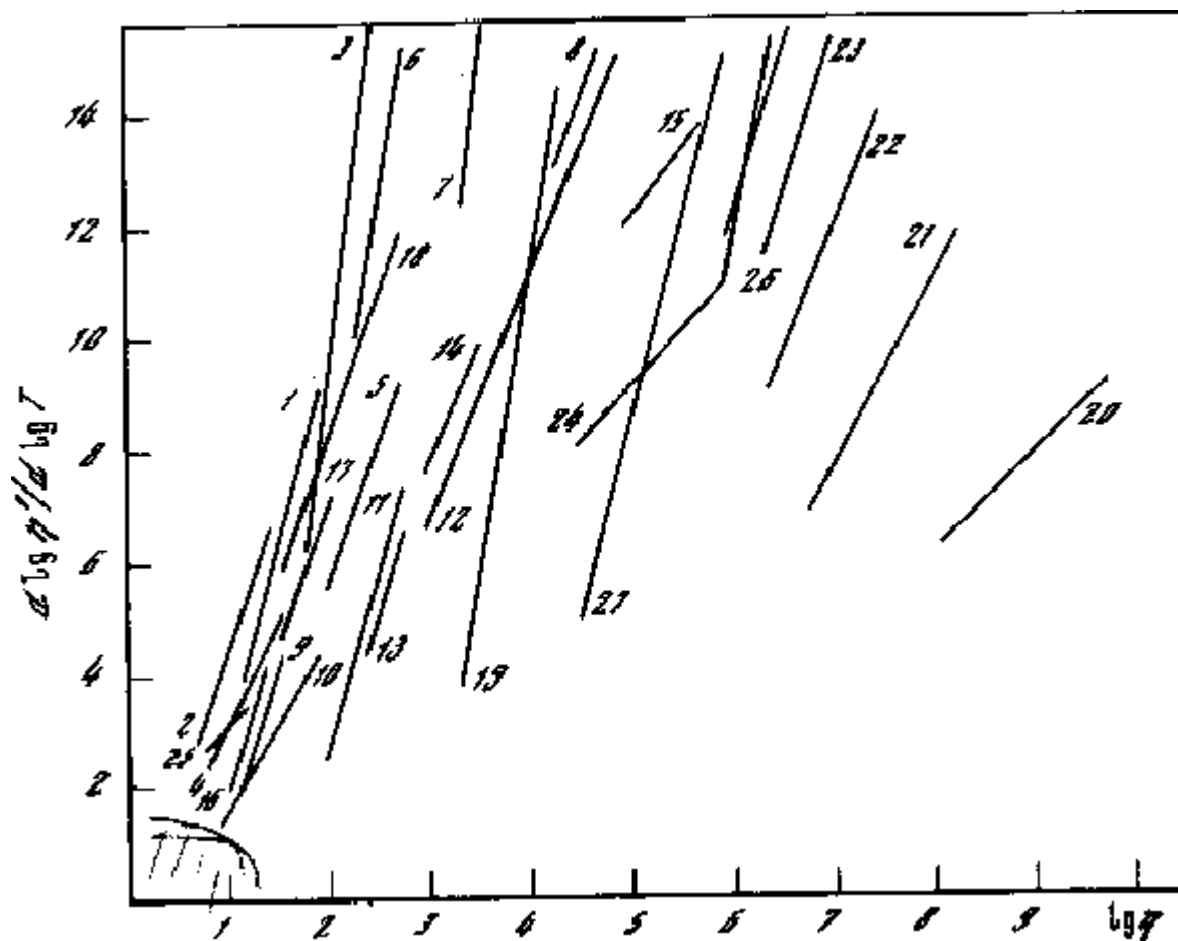


Рис.6.5 Политермы оксидов, солей и жидких металлов, стеклообразующих окислов. В этих координатах политермы высоко- и низкотемпературных жидкостей

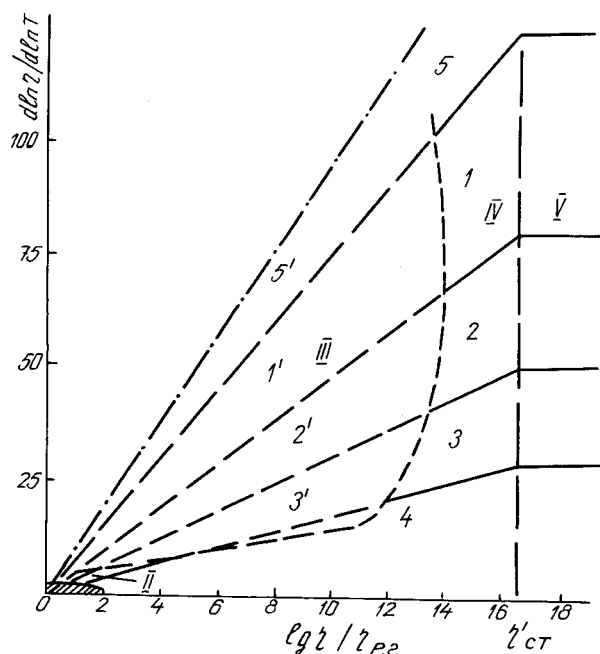


Рис.6.6 Схема расположения политерм основных групп вещества в дифференциальных координатах. 1,11 - молекулярные жидкости и кристаллы; 2,21 - жидкие и твёрдые металлы; 3,31 - оксидные расплавы; 4 - стеклообразующие окислы, полимеры; 5 - быстрозатвердевающие жидкости с крупными молекулами типа глюкозы. Штриховой кривой выделена область метастабильных состояний между жидкостью и кристаллом.

Обсуждаемые прямые на графике 6.6. исходят из области около начала координат, соответствующей газам и простым жидкостям, и доходят до линии "а" точек стеклования  $T_{ст}$ , рисунок 6.6, на которой  $lg \eta / \eta_{рг} \approx 17$ . Далее располагается уже область твёрдого состояния. Значительные участки многих политерм приходятся на область термодинамически неустойчивых состояний между жидкостью и твёрдым телом, где опытных данных мало, но о ходе политерм можно судить по имеющимся данным выше и ниже этой области.

Экстраполяцией высокотемпературного жидкостного участка часто удаётся с удовлетворительной точностью определить температуру стеклования и другие точки низкотемпературной ветви политермы вязкости, поэтому нет оснований считать, что политерма идёт как-то иначе в средних, неизученных в настоящее время участках.

На некоторых политермах выявляются аномальные участки в виде минимумов или изломов, а также осцилляций и др. Вследствие таких аномалий экстраполяция некоторых прямых на рис. 6.2 - 6.5 приводит в область, довольно далёкую от начала координат. Это показывает, что на неизученных участках имеются искривления или какие-то другие особенности, благодаря которым политерма всё же приходит к состоянию простой жидкости около начала координат.

Различие угловых коэффициентов политерм вязкости на рис. 6.2 - 6.6 свидетельствует о том, что различным жидкостям присущ разный темп затвердевания, нарастания стабильности и жёсткости структуры при охлаждении. 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 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и др.), а также полимеров; они отличаются от молекулярных веществ тем, что жесткость структуры и энергии активации по внутри- и межкомплексным связям близки.

Приведём некоторые числовые значения параметров интервала затвердевания. Для повышения вязкости  $\text{B}_2\text{O}_3$  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  $140^\circ\text{C}$  до  $22^\circ\text{C}$ ). Стеклообразующий оксид  $\text{B}_2\text{O}_3$  даёт весьма медленное затвердевание ( $\text{tg}\alpha \approx 2$ ), а глюкоза, как молекулярная жидкость, быстрое ( $\text{tg}\alpha \approx 5$ ).

Зависимость  $E \sim T^{-n}$  или  $E = E_0 T^{-n}$  приводит к изменению вязкости с температурой по уравнению:  $\eta/\eta_{\text{пр}} = \exp(E_0 T^{-n}/RT)$  (6.1)

Здесь  $\eta_{\text{пр}}$  - вязкость простой жидкости. Дифференцируя (6.1) по температуре, получаем уравнение линейных зависимостей, представленных на рис. 6.2 - 6.6:

В точке стеклования  $\eta = 10^{+12}$  Па\*с, и величина  $\ln\eta/\eta_{\text{пр}}$  в формуле (6.1) равна примерно  $15 \cdot 2,3 = 35$ ; около температуры перехода  $T_{\text{п}}$  можно принять  $\ln\eta/\eta_{\text{пр}} = 1$ . Получается, следовательно,  $\ln \eta/\eta_{\text{пр}} = (T/T_{\text{п}})^{n+1}$  (6.2)

При самом медленном затвердевании, при  $n = 1$ , интервал затвердевания от  $T_{\text{п}}$  до  $T_{\text{ст}}$  займёт примерно 6-кратное изменение температуры: при  $T_{\text{п}}/T_{\text{ст}} \approx 6$  и  $(n+1) = 2$  выполняется условие (6.2). При среднем значении  $n = 2$   $T_{\text{п}}/T_{\text{ст}} \approx 3,2$ , а при быстром затвердевании, когда  $n = 5$ ,  $T_{\text{п}}/T_{\text{ст}} \approx 1,8$ . В действительности у воды этот интервал занимает изменение температуры от 470 К до 138 К то есть в 3,4 раза, а у жидкого железа - от 1900 К до 900 К, то есть в 2,1 раза, и т.д.

Изменение энтропии взаимодействия  $\Delta S_{\text{вз}}$  в интервале затвердевания получается обычно от  $R$  до  $3R$ , то есть примерно столько же, или несколько больше, чем при кристаллизации. По этому параметру непрерывное затвердевание от  $T_{\text{п}}$  до  $T_{\text{ст}}$  термодинамически эквивалентно кристаллизации, или несколько больше ее.

Приведём ещё результаты определения точек стеклования  $T_{\text{ст}}$  ряда молекулярных жидкостей экстраполяцией политермы вязкости по формуле (6.1):

Т, К	Вода	Дихлор	Пиридин	Тиофен	Ацетон	Этан
------	------	--------	---------	--------	--------	------



По формуле (6.1)	135	140	93	110	93	84
Опытные д., [66]	138	125	90	106	87	79

Видно, что такая экстраполяция примерно на 15 порядков величины по вязкости даёт удовлетворительные результаты.

Если рассматривать вязкость как функцию не температуры, а степени квантовости, то есть энтропии,  $\eta = f(S)$ , то с удовлетворительной точностью вычисляется обычно также и скачок вязкости при кристаллизации [7].

Удовлетворительные результаты таких расчетов и экстраполяций свидетельствуют о достаточной точности и общности найденных уравнений, в частности,  $E \sim T^{-n}$ .

Таким образом, анализ обширного экспериментального материала приводит к выводу, что в найденные уравнения и простые линейные графики рис. 6.2 - 6.6 с определённой точностью укладываются имеющиеся ([9, 10] и др.) данные по вязкости практически всех основных типов реальных жидкостей, (не считая областей аномалий), и даже данные ряда твёрдых стёкол около точки стеклования и кристаллических веществ около температуры плавления. Все рассмотренные жидкости имеют широкий интервал температур, от состояния простой жидкости до точки стеклования (до состояния твердого стекла), в котором жесткость структуры и отражающие её энергии активации нарастают при охлаждении пропорционально  $T^{-n}$ , от практически нулевой жёсткости простой жидкости до высокой и не изменяющейся далее жесткости структуры твердого тела; вполне естественно называть этот интервал температур интервалом затвердевания. Применялся также термин "интервал реальной или затвердевающей жидкости". Если допустить кристаллизацию, то часть данного интервала проходится скачком, "свёртывается" в точку кристаллизации. Затвердеванием в настоящее время часто называют другой процесс - изотермическую кристаллизацию; во избежание недоразумений нужно разграничивать такие применения терминов.

Выше обсуждаемого интервала затвердевания лежит область простой жидкости с практически нулевой жесткостью структуры,  $E = 0$ . Ниже по температуре располагается область твердого состояния с высокой и практически постоянной жесткостью структуры ( $E_v \approx 30RT_{пл} \approx const$ ). Имеются, следовательно, переходы от простой жидкости к реальной и от реальной жидкости к твердому телу; эти превращения соответствуют началу и концу интервала затвердевания.

## 6.2.ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАЧАЛЕ И КОНЦЕ ИНТЕРВАЛА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ.

### 6.2.1. НАЧАЛО ИНТЕРВАЛА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ИЛИ ПЕРЕХОД ОТ СОСТОЯНИЯ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ К СОСТОЯНИЮ РЕАЛЬНОЙ (ЗАТВЕРДЕВАЮЩЕЙ) ЖИДКОСТИ.

Многие исследователи, начиная с последователей Ван-дер-Ваальса, систематизировали и обобщали данные по вязкости и другим кинетическим свойствам жидкостей около критической температуры ([77, 51] и др.); в этих данных незаметны отклонения реальных веществ от уравнений кинетической теории простой жидкости. В настоящее время можно считать, следовательно, что в околкритических состояниях все вещества являются простыми жидкостями. Лишь при более низких температурах появляются закономерности интервала затвердевания типа приведённых на рисунках 6.2 - 6.6; это свидетельствует о появлении  $E$  и определенной жесткости структуры. Для количественных сопоставлений вязкость простой жидкости определяли тремя методами:

1. По формулам теории жёстких сфер в варианте [51], удобном для конкретных вычислений.
2. По формулам теории коррелятивных функций.
3. По данным компьютерных определений вязкости в модели методами молекулярной динамики.

Усредняя эти результаты, политерму вязкости простой жидкости можно изобразить горизонталью  $d \ln \eta / d \ln T \approx 1$ , соответственно прямой 1 рис. 6.1.; подробнее расчёты и результаты приведены в [7]. Не обнаруживается расхождений с моделью простой жидкости у высокотемпературных состояний ряда металлов и таких жидкостей, как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ , а также у соответствующих плотных газов.

Жидкости имеют, следовательно, два качественно различных участка или интервала на политермах вязкости. Переход от состояния простой жидкости к состоянию реальной жидкости сопровождается возрастанием углового коэффициента на рисунке 6.1 или многократным возрастанием второй производной  $d^2 \ln \eta / d \ln T * d \ln \eta$  от незначительной величины у простой жидкости до примерно 3 у реальной, затвердевающей. При дальнейшем охлаждении уже не только вторая, но и первая производная, а затем и сама вязкость реальной жидкости начинают заметно превышать вязкость простых жидкостей и соответствующих моделей. Можно также сказать, что вязкость жидкости из "константы, определяемой обычными взаимодействиями", превращается в "константу, определяемую структурными дальнедействиями" соответственно рис. 6.1.

Хотя сам факт существования перехода от почти горизонталей к наклонным политермам типа приведенных на рис. 6.1 - 6.6 не вызывает сомнений, этот

переход редко удаётся подробно проследить на политерме той или иной жидкости; для этого нужно, чтобы выше и ниже точки перехода были известны данные, позволяющие построить достаточно длинную политерму и выявить два значения второй производной  $d^2 \ln \eta / d \ln T \cdot d \ln \eta$ , несмотря на значительные ошибки измерения вязкости.

У щелочных и легкоплавких тяжёлых металлов (Na, K, Rb, Cs, Hg, Ga, Pb, Sn) почти все имеющиеся данные укладываются в полосу значений простой жидкости; очевидно, закономерности реальной или затвердевающей жидкости у этих металлов отчетливо проявляются лишь в переохлаждённых состояниях, ниже точки плавления. Несколько выше  $T_{пл}$  в ряде случаев наблюдается лишь тенденция к образованию некоторых отклонений от зависимости простой жидкости.

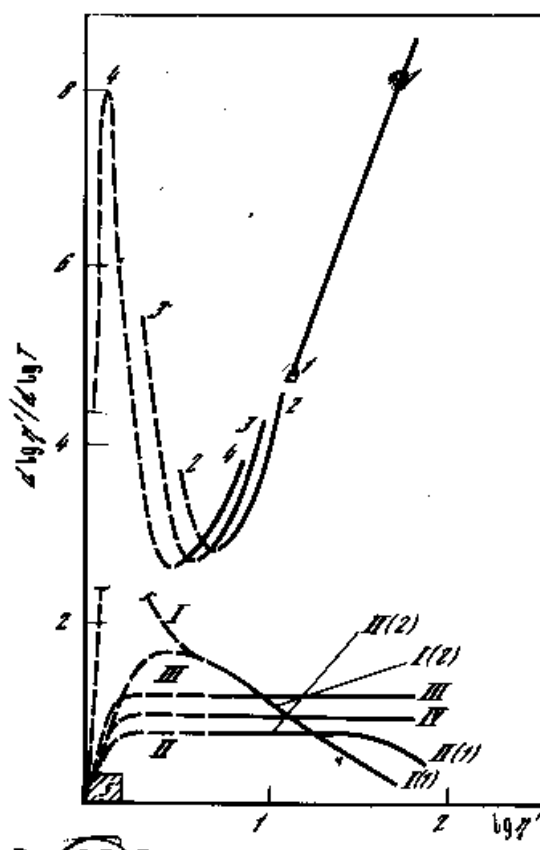


Рис. 6.7. Политермы вязкости воды 1- 4 в околукритической области при давлениях 20, 100 и 200 атмосфер. 1 - интервал 0 -100 оС, давление 1 атм. Внизу - зависимости различных вариантов теорий простой жидкости и модели жёстких сфер, 5 - область разреженных газов.

У молекулярных жидкостей и оксидных расплавов изученный интервал политермы вязкости полностью относится обычно к области реальной жидкости, а вязкость значительно превышает  $\eta_{пр}$ . На рисунке 6.7 представлены данные для воды, вязкость которой хорошо изучена в перегретых выше точки кипения и в околукритических состояниях. Из рисунка видно, что при перегреве вода попадает в область околукритических аномалий раньше, чем её

политерма выходит на зависимости простой жидкости. В этих околокритических состояниях она следует, очевидно, кинетическим закономерностям простой жидкости, однако для сопоставлений здесь требуются более сложные формулы. Отклонения воды от формулы простой жидкости по абсолютной величине вязкости становятся малозаметными около 200 °С и выше. Если при 0 °С вязкость воды превышает расчётную вязкость простой жидкости в 8,5 раз, то при перегреве до 200 °С расчётное превышение составляет уже лишь 30 %.

Достаточно длинные политермы, на которых одновременно выявляются участок простой жидкости, участок интервала затвердевания и область перехода около  $T_p$ , известны у ряда сплавов на основе железа, хрома, кобальта, никеля и других переходных металлов, а также алюминия и др. (параграф 3 главы 3, рис. 3.1 - 3.3). Это - те области аномалий на политермах вязкости металлов, по которым прошло много дискуссий и столкновений теоретиков с экспериментаторами. Вязкость в состоянии простой жидкости для таких сопоставлений оценивали по простой формуле:

$$\eta_{пр} = \sigma * (m/kT)^{1/2} * (16/15) \quad (6.3)$$

вытекающей из теории коррелятивных функций. Она проверена для многих жидкостей и дала хорошие результаты. Обычно хорошо согласуются выводы о близости данной жидкости к простой, сделанные по формуле (6.3), по величине температурного коэффициента вязкости и по угловому коэффициенту  $\tan \alpha$  на рис. 6.2 - 6.6.

### 6.2.2. КОНЕЦ ИНТЕРВАЛА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ. ПЕРЕХОД ОТ РЕАЛЬНОЙ (ЗАТВЕРДЕВАЮЩЕЙ) ЖИДКОСТИ К ТВЕРДОМУ ТЕЛУ.

Если устранена кристаллизация, то интервал затвердевания ( $E \sim T^{-n}$ ) заканчивается при охлаждении точкой стеклования, после которой идёт уже область аморфного твёрдого тела, где  $E = \text{const}$ .

Известно, что в точке стеклования наблюдаются изломы на политерме вязкости, представленной в обычных полулогарифмических координатах  $\ln \eta - 1/T$ . Определим параметры этого излома, вытекающие из того факта, что зависимость  $E \sim T^{-n}$  сменяется здесь закономерностью  $E = \text{const}$ , нарастание жесткости структуры при затвердевании сменяется ее постоянством в твердом состоянии. Покажем, что изломы с именно такими параметрами встречаются на экспериментальных политермах коэффициентов ионной электропроводности и диффузии.

Как известно, кажущаяся энергия активации  $E_{\text{каж}} = RT * d \ln \eta / d \ln T$ , определяемая по температурной зависимости кинетических коэффициентов ( $\eta$ ,  $D$  и др.)

совпадает с истинной, входящей в уравнение вида  $\eta = \eta_{\text{пр}} \exp(E/RT)$ , лишь в том случае, если эта истинная энергия активации, (или преодолеваемый в процессе энергетический барьер  $E$ ), не зависят от температуры. Если же  $E$  зависит от температуры,  $E = a + bT$ , то переменная часть энергии  $E$ , равная  $bT$ , попадает в предэкспонентный множитель

$$\eta = \eta_{\text{пр}} \exp((a+bT)/RT) = \eta_{\text{пр}} \exp(b/R) * \exp(a/RT)$$

а по температурному коэффициенту определяется лишь постоянная часть,  $E_{\text{каж}} = a$ . В этом случае предэкспоненциальный множитель "искажается" и отличается от нормальной величины  $\eta_{\text{пр}}$  в  $\exp b/R$  раз; здесь  $\eta_{\text{пр}}$  - та величина вязкости, которую имела бы система в отсутствие энергетических барьеров  $E$ , то есть в состоянии простой жидкости. Величина  $\eta_{\text{пр}}$  составляет приблизительно  $10^{-3}$  Па\*с.

Вычисляя температурный коэффициент  $d \ln \eta / d \ln T$  из формулы  $\eta = \eta_0 \exp(E/RT)$  при  $E \sim T^{-n}$ , получаем, что кажущаяся энергия активации в  $n+1$  раз больше истинной. Показатель экспоненты  $E/RT$  растёт при охлаждении не столько из-за уменьшения температуры в знаменателе, сколько из-за роста  $E \sim T^{-n}$  в числителе. Получаются следующие параметры излома политермы ионной электропроводности  $\chi = \chi_0 \exp(-E/RT)$  при прохождении точки стеклования, где  $E \approx 6RT_{\text{пл}} \approx 12RT_{\text{ст}}$ :

Конец интервала затвердевания ( выше $T_{\text{ст}}$ ) $d \ln \chi / d \ln T \approx (25 - 30)$ $\chi_0 \approx 10^7$ $E_{\text{каж}} \approx (25-30)RT_{\text{ст}}$	Начало области твёрдого тела (ниже $T_{\text{ст}}$ ) $d \ln \chi / d \ln T \approx ( 10 - 15 )$ $\chi_0 \approx 10^1$ $E_{\text{каж}} \approx (10-15)RT_{\text{ст}}$
--	--

Кажущаяся энергия активации при прохождении точки стеклования уменьшится в  $n+1$  раз; в случае силикатных расплавов, у которых  $n \approx (1,5-2)$ , уменьшится в 2,5 - 3 раза. Предэкспонентный множитель  $\chi_0$  уменьшится примерно на 6 порядков величины. Приведём примеры опытных данных, свидетельствующих о таком изменении характера температурной зависимости коэффициентов вязкости, диффузии, электропроводности.

1) На корреляции рис.6.8 ясно виден обсуждаемый скачок температурного коэффициента при  $T_{\text{ст}}$ ; правда, он несколько сглажен и по этой причине отношение энергий активации до и после скачка получается несколько меньше вычисленной выше (2,5 - 3) - кратной величины.

В области твёрдого состояния ( правая ветвь III корреляции на рис. 6.8 ) угловой коэффициент корреляции близок к единице, что соответствует постоянству энергий активации,  $E = \text{const}$ , в области твёрдого тела, то есть у стёкол ниже  $T_{\text{ст}}$ ,

и у щёлочногалоидных кристаллов NaCl, NaBr и др. - при пониженных температурах.

В интервале затвердевания (левая ветвь I на рис 6.8) угловой коэффициент составляет  $n = 2,7$ , что отвечает нарастанию энергий активации в затвердевающей жидкости пропорционально  $E^{-1,7}$ . Если корреляции рис. 6.2 - 6.6 выражают основную закономерность интервала затвердевания для вязкости ( $E_V \sim T^{-n}$ ) то рассматриваемая здесь корреляция свидетельствует о выполнении такой же закономерности  $E_D \sim T^{-n}$ ,

$E_R \sim T^{-n}$  и для коэффициентов самодиффузии  $D$  и ионной проводимости  $\chi$  (или электросопротивления  $R$ ). Как обычно, коэффициенты вязкости, диффузии, электропроводности и др. изменяются единообразно, и их изменения отражают возрастание общей жесткости структуры расплава при охлаждении, то есть затвердевание.

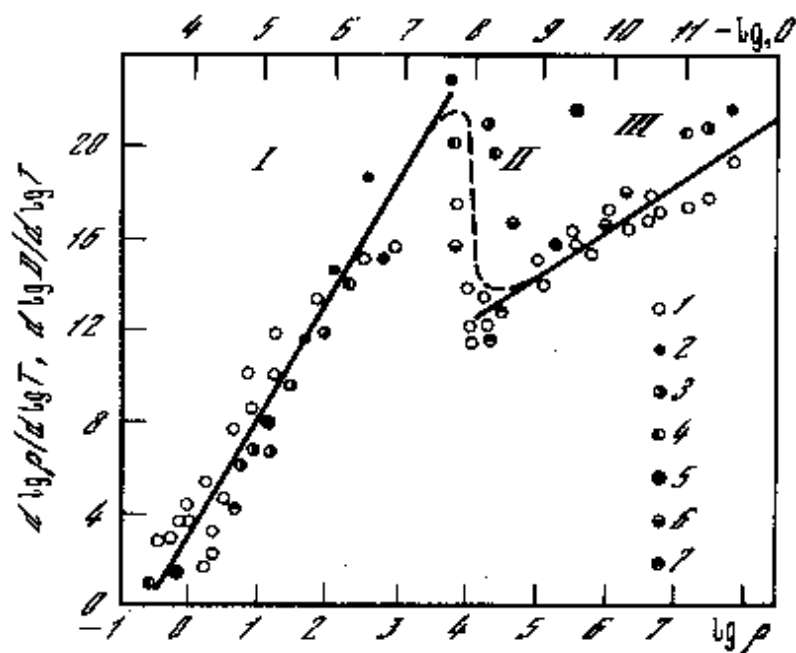


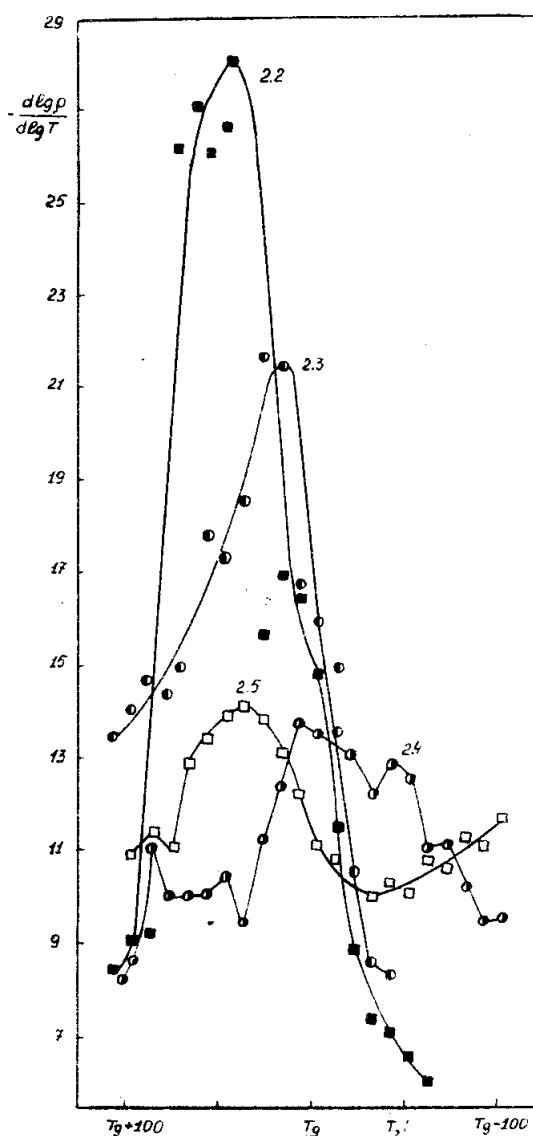
Рис.6.8 Политермы электропроводности и коэффициентов диффузии в дифференциальных координатах . (1- 6) - данные по ионной электропроводности силикатных, боратных, хлоридных, нитратных расплавов; 7- данные по диффузии ионов в силикатных расплавах и стеклах [10].

У обычных стёкол типа  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  такое изменение характера температурной зависимости со скачком температурного коэффициента примерно от 25 до 12 приходится на температуру около (300 - 400) °С.

2) На рис 6.9 приведены " максимумы стеклования" на политермах электропроводности стёкол, полученные Донцовым В. И. [124], в координатах  $d \ln \chi / d \ln T - T$ . Эти измерения дают более подробные данные о поведении температурного коэффициента в области скачка рис 6.8. В целом они подтверждают уменьшение  $d \ln \chi / d \ln T$  при прохождении точки стеклования в 1,5

- 3 раза и показывают также, что в действительности этот переход проявляется в сильно размытом виде, причём вид максимума существенно зависит от скорости охлаждения.

3) Общий вид политермы электропроводности, охватывающей состояния простой жидкости, интервала затвердевания и твёрдого тела, представлен на рис. 6.10. При измерениях от металлургических до комнатных температур можно получить почти всю такую политерму для силикатных систем; правда, о состоянии простой жидкости обычно приходится судить с помощью экстраполяции и по данным для более простых расплавов щёлочногалоидных солей. В этих координатах точке стеклования отвечает не максимум, а излом с уменьшением углового коэффициента при охлаждении в несколько раз (теоретически - в  $n+1$  раз).



[Рис.6.9](#) Максимумы стеклования на политермах электропроводности натриево-силикатных расплавов [124].

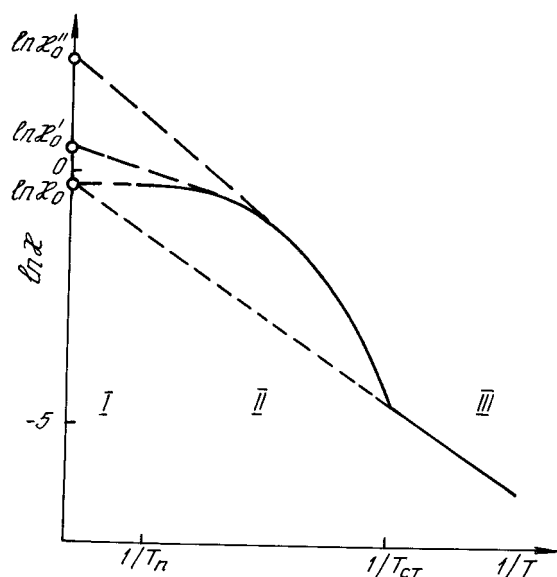


Рис.6.10 S-образный вид политерм электропроводности в полулогарифмических координатах. При охлаждении возрастает наклон касательных, увеличиваются энергия активации и предэкспоненциальный множитель - наблюдается компенсационный эффект. I - область простой жидкости, II - интервал затвердевания, III - стекло.

4) Многие экспериментальные политермы соответствуют тем или иным участкам схемы см. рис. 6.10. Так, Сиригулян и Костанян обобщили данные для более чем двухсот стёкол и сделали вывод, что на политермах, как и на рис. 6.10, имеется излом, причём экстраполяция высоко- и низкотемпературной ветви политермы к точке  $1/T = 0$  даёт одно и то же значение предэкспоненциального множителя,  $\ln \chi_0 = 1$  [201]. Эта величина  $\chi_0$  на схеме рис.6.10. оказывается близкой к электропроводности простой жидкости. Исследователи стеклообразного состояния неоднократно анализировали такие политермы типа рис.6.10 и обычно называют их "S-образными" [124].

Таким образом, в разных системах выявляются особенности политерм, соответствующие концу интервала затвердевания и стеклованию. Сам по себе тот факт, что около точки стеклования политермы кинетических свойств имеют особенности, достаточно хорошо известен. Но приведенные здесь данные показывают, что обсуждаемые особенности (максимумы, скачки, изломы и др.) соответствуют переходу от нарастания жесткости структуры (при охлаждении) выше  $T_{ст}$  ( $E \sim T^{-n}$ ) к постоянной жесткости ниже  $T_{ст}$ . Изменения температурных коэффициентов политерм (обычно в 2,5 - 3 раза) и предэкспоненциального множителя (на 5 - 10 порядков величины) соответствуют теоретическим изменениям этих величин в конце интервала затвердевания.

Дифференциальные координаты позволяют также выявлять эти особенности более явно и с большим числом подробностей.

### 6.2.3. "ТОЧКА СТЕКЛОВАНИЯ" КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.



Интересный и неожиданный результат состоит в том, что у кристаллических веществ несколько ниже точки плавления выявляется практически такой же максимум в дифференциальных координатах или излом в полулогарифмических координатах, и с таким же изменением кажущейся энергии активации и предэкспонентного множителя, как и у стёкол в точке стеклования.

Давно известны изломы на политермах электропроводности  $\ln\chi - 1/T$  щёлочно-галоидных кристаллов при температурах примерно на (100 - 300) °С ниже точки плавления (см., например [103]). Сопоставляя величины  $E$  и  $\chi_0$  до и после изломов с параметрами изломов стеклования, мы убедились, что они практически одинаковы.

Вещество	$E_{до}/E_{посл}$ e	$\chi_0$ , до излома	$\chi_0$ , после	$T_{пл}-T_{изл}$
RbBr	2,2	-6	-0,2	80
RbCl	1,9	-5,7	1,0	110
KCl	2,4	-5,0	1,3	230
KBr	1,8	-5,0	1,2	240
NaCl	1,9	-5,3	0,2	300
NaBr	1,7	-5,0	-0,5	200
Теория	2-2,5	7	0,5	-

Из таблицы видно, что угловой коэффициент и кажущаяся энергия активации  $E$  убывают при изломе примерно вдвое, и в результате, как и у стёкол, показатель  $d\ln\chi/d\ln T$  уменьшается от 25-30 до нормальной величины 10-15.

Предэкспонентный множитель убывает, как и на схеме рис.6.10, от завышенной величины  $10^{-5}-10^{-6} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , до "нормальных" значений,  $\lg\chi \approx (0,5-1,0)$ , соответствующих электропроводности простой ионной жидкости, например, перегретого расплава NaCl. Вся политерма  $\lg\chi - 1/T$  щелочногалоидных кристаллов практически повторяет область около излома на политерме стёкол, см. рис.6.10, причём высокотемпературная ветвь политермы от точки плавления до "точки стеклования" (до излома) охватывает интервал (100-300) °С.

На рисунке 6.11 представлены данные [202] по коэффициентам самодиффузии циркония, ванадия, молибдена. На политермах  $\lg D - 1/T$  виден характерный излом примерно с теми же параметрами, как и рассмотренные изломы на политермах электропроводности и приблизительно при тех же значениях

коэффициента самодиффузии ( $\lg D = (9-11)$ ), как и подобный излом в точке стеклования у оксидных расплавов, приведённых на рисунках 6.8 - 6.10.

Нойман [202], систематизируя опытные данные по самодиффузии ОЦК-металлов (V, Nb, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Hf), констатировал наличие у всех веществ подобного излома политермы  $\lg D - 1/T$  при температуре около  $T \approx 0,8T_{пл}$ .

Труднее проследить подобный излом на политерме вязкости или других механических свойств кристаллических веществ, в частности, из-за скудости данных по вязкости кристаллов. Но имеется много указаний на то, что энергия активации процессов деформации, ползучести, релаксации механических напряжений кристаллических веществ около точки плавления значительно выше, чем при низких температурах, в качественном соответствии с данными рис. 6.8 - 6.10. Очевидно, это то же самое явление, как и повышенные значения кажущейся энергии активации стекла в области выше  $T_{ст}$ ; у кремнезёма несколько выше  $T_{ст}$   $E_V$  достигает 800 Кдж/моль [30]. У льда также отмечается очень интенсивная температурная зависимость кинетических свойств и отчасти "жидкостное" поведение около  $0^\circ\text{C}$  [154].

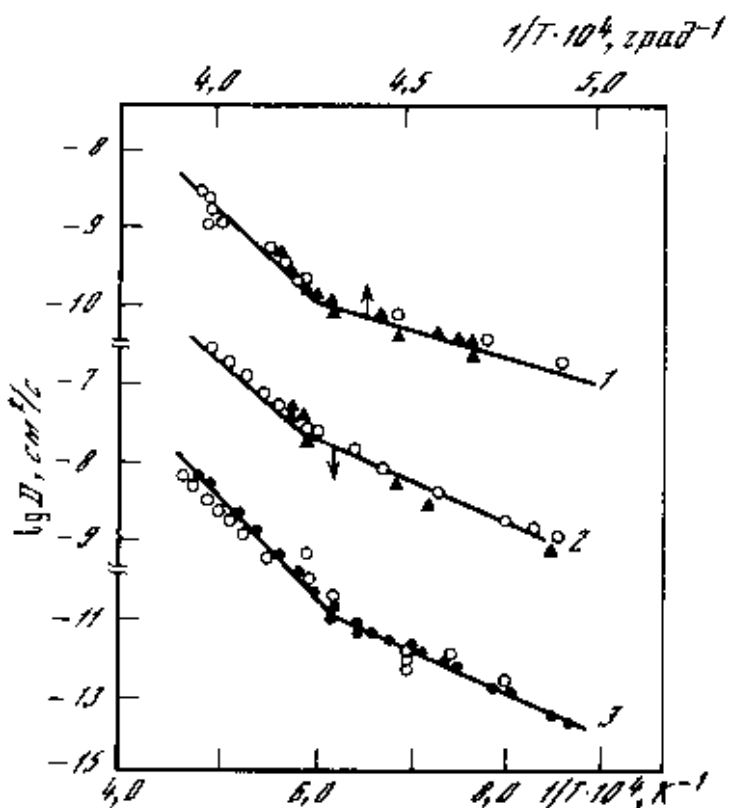


Рис.6.11 Политермы самодиффузии циркония (1), ванадия (2), молибдена (3) [202]. Видны изломы с параметрами точки стеклования.

Вследствие обсуждаемого эффекта энергии активации твёрдых тел повышены, например, в два раза около точки плавления, а скорость соответствующих процессов нарастает при нагреве около  $T_{пл}$  примерно вдвое интенсивнее. Это

явление часто трактуется как один из эффектов предплавления кристаллов. В этом плане трактуются в монографии Уббелоде [54] обсуждавшиеся изломы для солей цезия CsF и CsBr. В этом же плане рассматривается аномально быстрое повышение скорости ползучести в олове около  $T_{пл}$ , скорости диффузии - в индии, и др. Отмечается повышение теплоёмкости веществ в этой области.

Величину  $T_{ст}$  стекол можно определить как такую температуру, при которой достигается заметная скорость кристаллизации стекла (например,  $10^{-6}$  мм/с). Выявленную "точку стеклования" металлов, (температуру обсуждаемых изломов) также можно считать подобной температуре рекристаллизации, при которой скорость роста одних зерен поликристалла за счет других достигает заметной величины.

Таким образом, приведенные данные однозначно свидетельствуют о том, что у кристаллических веществ около  $T \approx 0,8T_{пл}$  имеется "точка стеклования" -  $T_{ст}$ , в которой происходит такое же изменение характера температурной зависимости кинетических свойств, как и в точке стеклования стекол. Кристаллическое вещество выше  $T_{ст}$  по кинетическим свойствам соответствует не стеклу, у которого  $E = const$ , а высоковязкой жидкости выше  $T_{ст}$ . Здесь жесткость структуры кристалла (и  $E$ ) еще не достигли нормальной твердотельной величины; при охлаждении еще продолжается "затвердевание" кристалла, то есть нарастание жёсткости структуры и энергий активации  $E$ , как в высоковязкой жидкости ( $E \sim T^{-2}$ ). Лишь на несколько сотен градусов ниже точки кристаллизации достигается нормальная постоянная жесткость структуры.

Интервал затвердевания охватывает больший интервал изменения кинетических свойств, чем кристаллизация. В этом смысле затвердевание начинается обычно намного выше точки кристаллизации ( $T_{п} > T_{пл}$ ) и заканчивается намного ниже ее.

### 6.3. ОБЩАЯ СХЕМА ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

#### 6.3.1. ОБЩАЯ СХЕМА ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ СТЕКЛОВАНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

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. 6.12. При другом темпе затвердевания и другом показателе "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  $S$ .

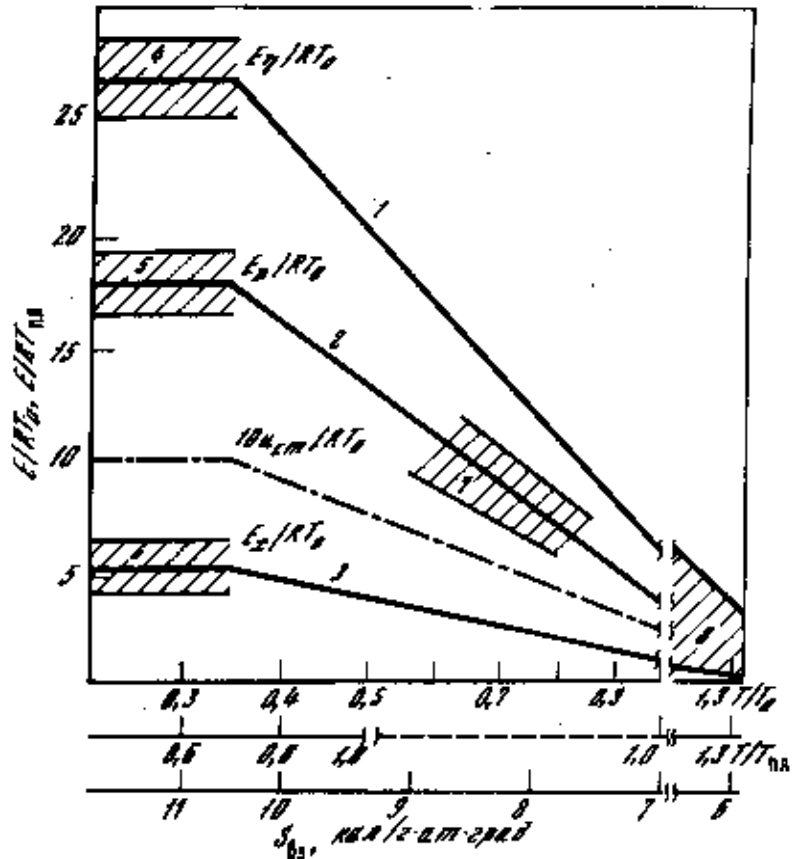


Рис.6.12 Общая схема изменения кинетических коэффициентов вязкости, диффузии, электропроводности в интервале затвердевания жидкостей. Кривые 1,3 получены из корреляций рис.6.6 и 6.8.; 4- данные испытаний твёрдых материалов на время разрушения; 5- диффузия в твёрдых металлах и полупроводниках; 6- электропроводность щёлочногалоидных кристаллов, 7- диффузия многозарядных ионов в оксидных расплавах и стёклах ; 8- самодиффузия и вязкость жидких металлов.

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 (2.1) 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.

Эта схема передаёт приведённые выше корреляции по температурной зависимости вязкости жидкостей и стёкол различной природы, а также данные по диффузии и ионной электропроводности. Линия 2 отражает температурную зависимость коэффициентов самодиффузии таких сильно связанных ионов, как Si в силикатных расплавах. В эту схему укладываются и такие данные, как значения коэффициентов самодиффузии и электропроводности щёлочногалоидных кристаллов и их расплавов; данные испытаний материалов на время разрушения [35]; данные по диффузии в твёрдых металлах и полупроводниках [200], и в их расплавах; данные по вязкости перечисленных веществ в расплавленном состоянии. В целом схема на рис. 6.12 охватывает весьма обширный материал; она даёт ту общую схему изменения кинетических свойств вещества при затвердевании, которую должна описать адекватная молекулярная модель затвердевания.

### 6.3.2. ОБЩИЙ ВИД И ИСТОЛКОВАНИЕ ПОЛИТЕРМ ВЯЗКОСТИ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.

Рассмотренные данные и корреляции рис.6.2-6.12. показали, что все вещества дают качественно одинаковую политерму вязкости в интервале затвердевания примерно в 15 порядков величины вязкости, от состояния простой жидкости до твёрдого тела в точке стеклования. Отличия одних жидкостей от других сводятся к разной величине показателя  $n$  зависимости  $E \sim T^{-n}$ , то есть к разному темпу затвердевания, а также к образованию неодинаковых особенностей или аномалий на политермах.

Ниже интервала затвердевания, от температуры стеклования или от соответствующего  $T_{ст}$  деформируемого кристаллического твёрдого тела можно проследить при охлаждении нарастание вязкости ещё примерно на 7 порядков величины, до  $10^{19}$  Па\*с, что является в настоящее время пределом возможностей измерения вязкости. При  $\eta > 10^{19}$  вещество ведёт себя уже как абсолютно твёрдое тело или как абсолютно хрупкое тело, в котором незаметны какие-либо признаки течения или релаксации напряжений; наблюдается лишь хрупкое разрушение.

С другой стороны интервала затвердевания, выше его, при нагревании от точки перехода  $T_n$  в состояние простой жидкости можно проследить изменение вязкости ещё примерно на два порядка величины при переходе к состоянию перегретой простой жидкости, затем к околоскритическим состояниям и к состояниям плотного и разреженного газа, где  $\eta \approx 10^{-5}$  Па с.

В целом, следовательно, каждое вещество имеет политерму вязкости длиной 24 порядка величины, в том числе 15 порядков величины в состоянии непростой жидкости, то есть в интервале затвердевания, и 7 порядков на стадии деформируемого твёрдого тела; это не зависит от того, являются ли взаимодействия в нём сферически-симметричными или направленными,

ковалентными или ионными, металлическими и др. Однако такая полная политерма вязкости  $\eta - T$  длиной 24 порядка величины ни у одного вещества, видимо, не изучена полностью, и само её существование остаётся обычно неосознанным. Тем не менее, целесообразно обсуждать полную политерму, выявляя её особенности по хотя бы немногим имеющимся данным, по немногим изученным её "кускам". Часто вязкость изучена в лучшем случае лишь от точки плавления до точки кипения, что у воды, например, составляет лишь 0,7 порядка величины из 24.

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  $T_n$ ) "направляется" в точку стеклования, 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  $d \ln \eta / d \ln T = n \ln \eta + \text{const}$ , соединяющей эти известные "концы" политермы. Ясно, что жидкое железо можно провести через вязкие, затем высоковязкие состояния и далее получить в известном стеклообразном состоянии, где  $\eta \approx 10^{12}$  при  $T_{ст} \approx 600$  °С. Это и происходит при переохлаждении и закалке "спиннингованием".

Промежуточные состояния при вязкости  $10^0$  Па\*с характеризуют как "консистенцию глицерина", при  $10^4$ - густого меда (точка проседания); при  $10^7$  Па\*с - как консистенцию мягкого асфальта (точка размягчения). В таких состояниях расплавы на основе железа не могут существовать длительное время, например, более  $10^{-3}$  с; они быстро кристаллизуются. Однако при обсуждении характера политермы вязкости малая устойчивость расплавов в промежуточных состояниях не имеет большого значения.

Наоборот, у силикатных расплавов часто изучены лишь вязкие и высоковязкие состояния; об этих расплавах в состоянии простой жидкости можно судить в основном лишь по данным экстраполяции; обычные вискозиметры не могут работать при температурах, соответствующих переходу кремнезёма в состояние простой жидкости (выше 4000К). Но по некоторым расплавам, например, по  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  есть данные, достаточно близкие к этому состоянию. Известно также, что подобные вязкие низкотемпературные жидкости типа смол, глюкозы и др. при достаточном перегреве разжижаются и приближаются к простым. Насколько нам известно, нет жидкостей, вязкость которых заметно отклонялась бы от формул простой жидкости в околоскритической области.

В целом во всём интервале затвердевания, на интервале в 15 порядков величины, политермы жидких металлов, благородных газов и силикатных расплавов, очевидно, качественно одинаковы, хотя показатель  $n$  у металлов

больше. Затвердевание как повышение вязкости на 15 порядков величины от  $10^3$  до  $10^{12}$  Па с является, очевидно, универсальным явлением, которое протекает качественно одинаково у всех веществ, независимо от характера межчастичного взаимодействия.

Изучение жидкостей и затвердевания началось исторически с маловязких жидкостей, таких как вода или жидкие металлы; их считали простыми вплоть до точки плавления. Позднее приняли во внимание и высоковязкие жидкости, но "атомом водорода" теории продолжали считать кристаллизацию маловязких жидкостей. Теперь становится ясно, что и эти жидкости в точке плавления являются уже далеко не простыми. Так, вязкость у жидкого аргона при  $T_{пл}$  повышена уже (в результате появившейся жёсткости структуры) примерно в 3 раза по сравнению с простой жидкостью, у воды - в 8,5 раз, у оксида алюминия в 100 раз, у глицерина - в 100 000 раз, у оксида бора в  $10^{10}$  раз, у оксида кремния - в  $10^{14}$  раз [7], и т.д. У достаточно чистого кремнезёма равновесная "жидкость" около точки плавления имеет вязкость примерно  $10^{11}$  Па\*с [10], что на несколько порядков величины превышает вязкость твёрдых тел в точке размягчения по Литтлону ( $10^7$  Па\*с [10]). Имеются жидкости, которые вообще не удается закристаллизовать, и само существование кристаллической фазы сомнительно [31]. У таких жидкостей, как  $B_2O_3$  или  $SiO_2$ , при охлаждении большая часть роста  $E$  и, в этом смысле, почти всё затвердевание происходит выше точки плавления, ещё до кристаллизации. На кристаллизацию приходится меньшая часть затвердевания и обычно малое изменение энтропии  $\Delta S$ . Так, у кремнезёма  $\Delta S$  при кристаллизации составляет лишь  $0,17R$ , тогда как обычно  $\Delta S \approx R$ , а весь интервал затвердевания соответствует изменению  $S$  на  $(1-3)R$  в расчете на грамм-атом.

### 6.3.3. ОПИСАНИЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ В ТЕРМИНАХ ВЯЗКОСТИ И ПРОЧНОСТИ. О КАЧЕСТВЕННОМ РАЗЛИЧИИ ЖИДКОСТИ И ТВЕРДОГО ТЕЛА.

Реологическое поведение твердого тела обычно характеризуют величиной прочности, а в качестве реологической характеристики жидкости используют вязкость. Тем самым и здесь подчеркивается, как отмечено выше, противоположность свойств жидкости и твердого тела: жидкость не сохраняет формы, не имеет прочности, "уступает всякой силе", причем скорость течения  $V$  пропорциональна напряжению  $\tau$ :  $V = \tau/h$ , рис. 6.13., прямая I. Твердое тело, наоборот, даже при больших нагрузках сохраняет неизменную форму; если же нагрузка  $\tau$  превышает предел прочности  $\tau_{пл}$ , то наступает разрушение, рис. 6.13, кривая II. Жидкость не имеет прочности, к твердому неприменимо описание через вязкость, в этом смысле их реологические свойства противоположны, качественно различны, и не могут быть выражены в одних единицах.

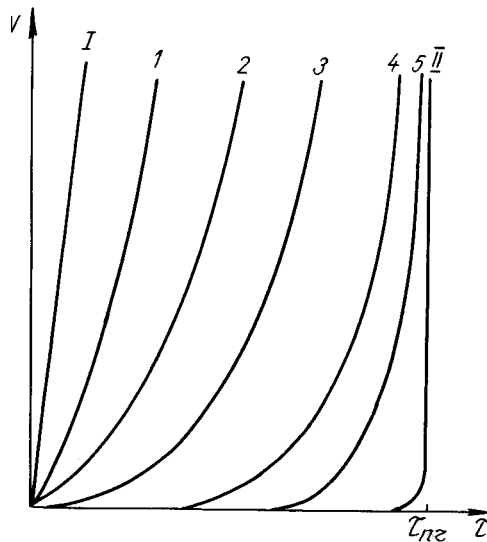


Рис. 6.13. Зависимость скорости течения  $V$  от нагрузки  $\tau$ . I-жидкостное поведение, II-твердотельное, 1-5 - последовательные промежуточные стадии, которые проходит реальная жидкость при охлаждении в интервале затвердевания.

На рис. 6.13 это качественное различие выражается различным характером зависимостей I и II в координатах  $V$ -  $\tau$ .

Однако в настоящее время становится ясно, что в интервале затвердевания вещество и по этим характеристикам непрерывно переходит от типично жидкостной зависимости I к типично твердотельной II через все промежуточные стадии 1,2....5, рис. 6.13. У жидкости по мере повышения вязкости и соответствующего увеличения действующих нагрузок  $\tau$  все более заметной становится зависимость вязкости или скорости течения от усилия  $\tau$ . По мере охлаждения жидкость становится все более неньютоновской, ее вязкость - непостоянной, а зависимость  $V(\tau)$  - все более искривленной, рис. 6.13. Имеющиеся опытные данные по силикатным расплавам

удовлетворительно описываются из условия: напряжение  $\tau$  влияет на вязкость  $\eta$  так же, как давление  $P$ , и пропорционально влиянию на  $S_{вз}$  [7]:  $d\eta/d\tau : d\eta/dT = dS_{вз}/dP : dS_{вз}/dT$

Если же двигаться от противоположного предельного случая, от "абсолютно твердого тела", то при нагреве становится все более заметным течение и "временной аспект разрушения" - большая нагрузка приводит к более быстрому разрушению. В кинетической теории прочности [76] такая зависимость  $V$  (или  $\eta$ ) от нагрузки описывается экспоненциальной формулой Журкова:  $V = V_0 \cdot \exp(E - qv\tau)/RT$

В переходной области оба описания согласуются, "смыкаются", [76]. Таким образом, описание реологических свойств в интервале затвердевания через вязкость или через прочность становятся практически эквивалентными, если учесть зависимость вязкости от нагрузки и "временной аспект" разрушения или



течения твердого тела. По этим характеристикам также выявляется непрерывный переход от жидкостного поведения к твердотельному через все промежуточные стадии.

Можно, вероятно, подобным же образом "сомкнуть" описание разрушения твердого тела и хрупкого разрушения жидкости при ударе [80].

#### 6.3.4. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ, СОПРОВОЖДАЮЩИЙ ПОВЫШЕНИЕ ВЯЗКОСТИ.

Согласно традиционным представлениям, затвердевание обусловлено обычными межмолекулярными или межатомными химическими связями. Тепловой эффект затвердевания - это теплота кристаллизации, то есть перехода беспорядок - порядок; она обусловлена увеличением числа связей, или увеличением координационного числа, например, от (10 - 11) до 12 и, соответственно, ростом энергии межатомного взаимодействия примерно на  $1/10$ ,  $\Delta H_{пл} \approx 10^{-1} U_{вз}$ . Теплота кристаллизации стекла с этой точки зрения примерно равна теплоте кристаллизации равновесной жидкости при  $T = T_{пл}$ . При затвердевании в форме стеклования координационное число обычно почти не изменяется, и, следовательно, теплота процесса незначительна. Затвердевание в форме стеклования происходит без появления каких-либо новых взаимодействий, объясняется, например, уменьшением свободного объёма без изменения энергии взаимодействия, как в модели жёстких сфер. Следовательно, нарастание вязкости не сопровождается тепловым эффектом, если оно не совпадает с упорядочением; затвердевание в форме стеклования не является размытым фазовым переходом.

Исходя из предлагаемой модели, мы приходим по всем этим вопросам к противоположным выводам. В этой модели теплота затвердевания связана не с упорядочением, а с ростом интенсивности стабилизирующих структуру эффектов  $F_{ст}$  и должна выделяться в тех температурных интервалах, где наиболее интенсивно возрастают  $E_v$ ,  $\ln \eta$ ,  $F_{ст}$ , необязательно при упорядочении. Затвердевание в форме стеклования обусловлено появлением новых эффектов "взаимодействия" - стабилизирующих структуру сил  $F_{ст}$ , и должно сопровождаться примерно таким же тепловым эффектом, как и кристаллизация жидкости; наоборот, теплота  $\Delta H$  кристаллизации стекла должна быть незначительной,  $\Delta H \ll \Delta H_{пл}$ . Теплоёмкость при стекловании должна давать максимум, площадь которого примерно равна теплоте кристаллизации. Опытные данные в основном подтверждают эти следствия предлагаемой модели.

Действительно, у стёкол, особенно у стабилизированных и отожжённых, термодинамические свойства почти равны соответствующим свойствам кристалла [10], теплота их кристаллизации мала,  $\Delta H \ll RT_{пл}$ . Если разделить повышение вязкости и упорядочение, провести затвердевание как стеклование с

последующей кристаллизацией стекла, то основная часть тепла действительно выделяется при повышении вязкости, а не при упорядочении; тепловой эффект приходится на область твердения структуры, роста  $E$ ,  $\ln \eta$ , но не на область увеличения координационного числа.

Отметим что оценка теплового эффекта кристаллизации по изменению координационного числа  $Z$  нередко кажется убедительной, а её ошибочность - странной. Однако подобные оценки и в других случаях дают неудовлетворительные результаты. Так, для перехода  $\alpha$ -Fe в  $\delta$ -Fe при 1400 °С координационное число  $Z$  изменяется от 8 до 12, расчётная теплота получается 50 ккал/моль; в действительности  $\Delta H$  - 0,15 ккал/моль. Уменьшение числа связей практически полностью компенсируется увеличением энергии каждой остающейся связи.

Максимум теплоёмкости, соответствующий стеклованию, нетрудно проследить в случае легко переохлаждаемых жидкостей, таких как силикатные расплавы, глицерин, полимеры и др., см. рис.6.14. Площадь под таким максимумом (заштрихована на рис. 6.14.) даёт величину теплоты стеклования, которая примерно равна теплоте плавления. Удовлетворительные результаты даёт оценка высоты максимума стеклования по его известной площади, то есть по формуле  $\Delta C \approx \Delta H_{пл} / (T_{пл} - T_{ст})$ .

Для кремнезёма эта оценка даёт несколько заниженное значение высоты максимума теплоёмкости  $\Delta C$ , для глицерина - завышенное. У рассматриваемых легко переохлаждающихся жидкостей теплоты плавления обычно невелики, и максимумы теплоёмкости при стекловании получаются невысокими. Вид максимумов часто искажается тем, что они 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 (рис. 6.14.).

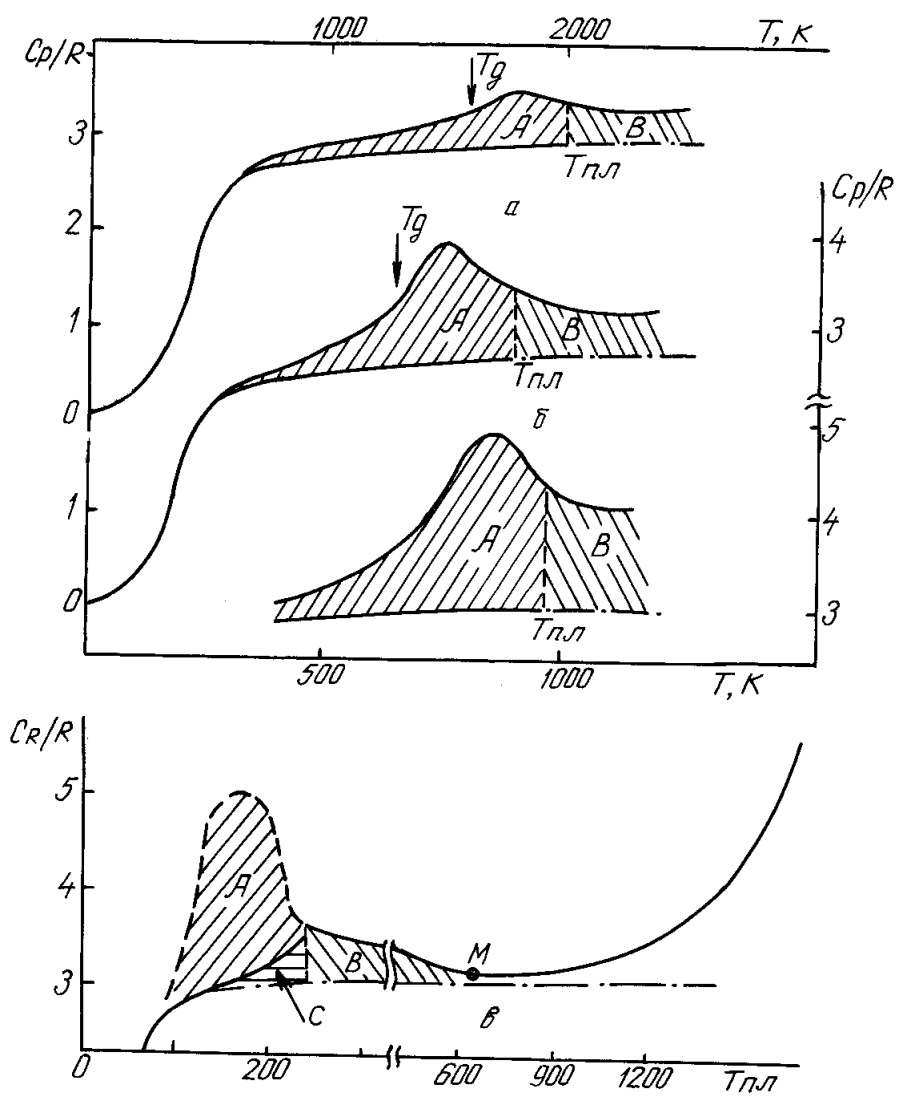


Рис. 6.14-1. Максимумы теплоемкости, соответствующие стеклованию. Вверху-кварц, кремнезем(а), стекло (б); внизу - ртуть (в).

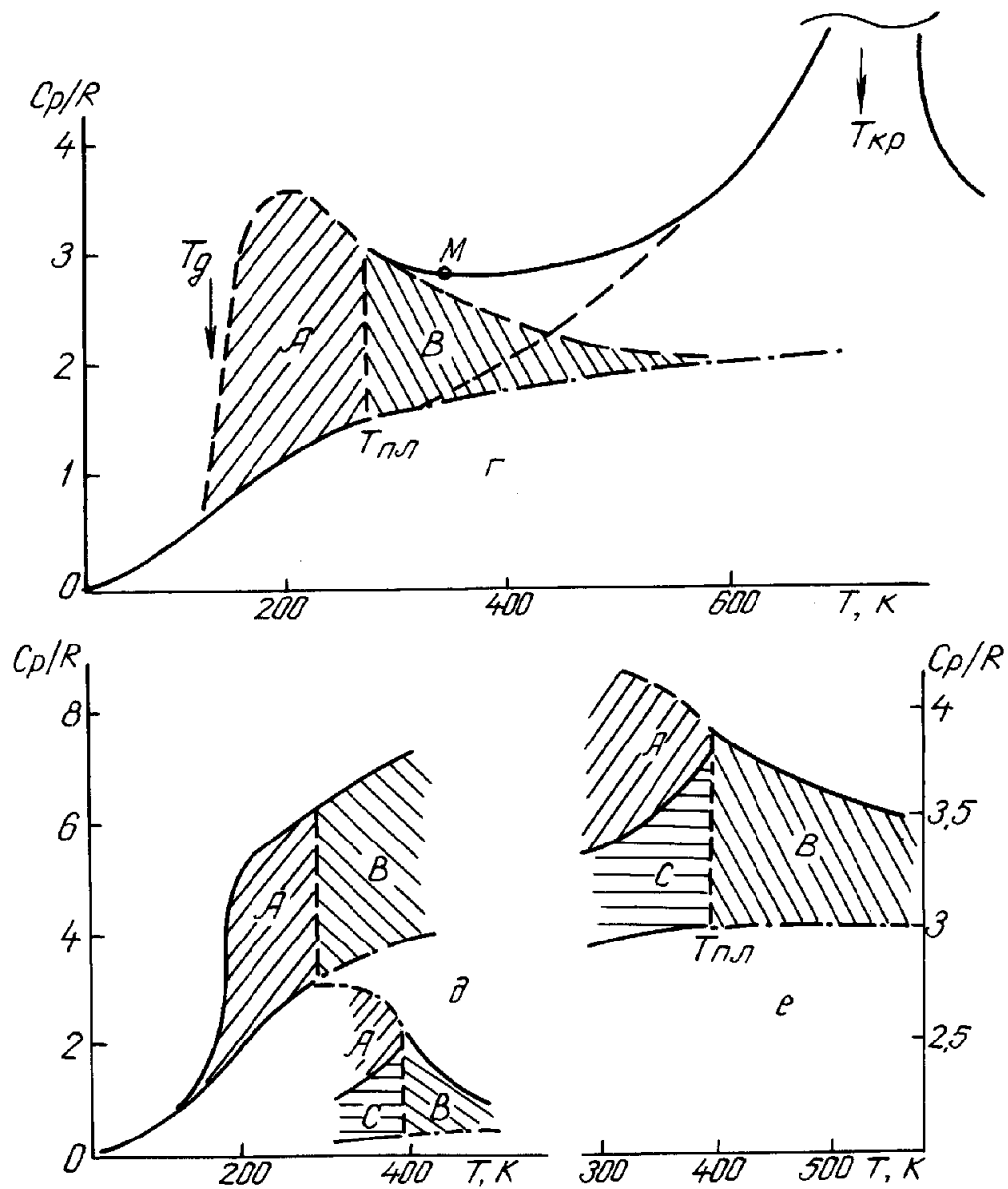


Рис.6.14-2. Максимумы теплоёмкости при стекловании. г)- вода, д)-натрий, е)- глицерин и полиэтилен. Данные справочников [9,10] . Сплошные линии - эксперимент , штриховые - расчёт, штрих пунктир - теплоёмкость в отсутствие явлений затвердевания. Площадь А выражает теплоту стеклования; В- теплоту нарастания 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.

У жидких металлов и других легко кристаллизующихся жидкостей теплоёмкость их в переохлаждённом состоянии неизвестна, но максимум теплоёмкости при стекловании можно достаточно уверенно построить, зная его площадь ( $\Delta H_{пл}$ ) и оценку высоты ( $\Delta C \approx \Delta H_{пл}/(T_{пл}-T_{ст})$ ); кроме того, часть

восходящей и ниспадающей ветвей такого максимума обычно удаётся проследить по имеющимся опытным данным, см. рис. 6.14.

На подобных графиках часто можно выделить и теплоту равновесного затвердевания жидкости выше точки плавления ( заштрихованная площадь "А", рис. 6.14 ) примерно равную энергии стабилизирующих "взаимодействий" в точке плавления. У кремнезёма, как отмечено выше, эта часть является основным слагаемым всей теплоты затвердевания; большая часть тепла затвердевания поглощается ещё до точки плавления; большая часть нарастания  $E$ ,  $\ln \eta$  также происходит здесь. Площадь "Б" рис. 6.14 выражает часть теплоты затвердевания, приходящуюся на кристаллическое состояние, то есть на рост  $E$ ,  $F_{ст}$  и жесткости структуры при охлаждении кристалла от точки плавления до конца интервала затвердевания, от  $T = T_{пл}$  до  $T \approx 0.8T_{пл}$ , на обсуждавшемся интервале "затвердевания" кристалла длиной, например, 100-300К.

"Нормальная" теплоёмкость жидкости  $C$ , не искажённая стабилизирующими эффектами, 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  $37^{\circ}\text{C}$ , у ртути около  $300^{\circ}\text{C}$  см. рис.6.14. Теплоёмкость воды сильно завышается также из-за того, что максимум стеклования у неё в значительной степени накладывается на максимум кипения-критического перехода, рис. 6.14в). У металлов, в частности, у ртути, эти максимумы обычно разделены, и теплоемкость между ними опускается до нормальных значений  $C \approx 3R \approx C_{п} + R/2$ , рис. 6.14б).

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  $E$ ,  $F_{ст}$ . Существование максимумов теплоёмкости при стекловании ещё недостаточно осознано, особенно у легко кристаллизующихся жидкостей.

Если жидкость сначала стеклует, и лишь затем стекло кристаллизуется, то почти всё затвердевание ( рост  $E$  ) происходит в интервале существования одной - неупорядоченной фазы. Затвердевание и упорядочение разделяются, и

основная часть теплового эффекта и в этом случае приходится на стадию затвердевания - роста  $E$ ,  $\ln \eta$ ,  $F_{ст}$ .

Затвердевание и упорядочение разделены также в системах с образованием жидких кристаллов, причём здесь наоборот, при охлаждении сначала происходит упорядочение - переход неупорядоченной жидкости в жидкий кристалл с незначительным тепловым эффектом. Затвердевание - превращение жидкого кристалла в твёрдый - происходит в интервале существования одной упорядоченной фазы и может не изменять характер дальнего порядка; тепловой эффект почти весь приходится на эту стадию и имеет величину, обычную для кристаллизации. Тепловой эффект и в этих системах в основном приходится на стадию затвердевания, а не упорядочения. Представления традиционной модели не подтверждаются. Приведённые факты согласуются с предлагаемой моделью в том, что теплота затвердевания связана не с изменением координационного числа и других параметров обычных взаимодействий; тепловой эффект затвердевания выражает появление дополнительных стабилизирующих структуру "взаимодействий" в тех интервалах температуры, где возрастают  $E$ ,  $\ln \eta$  и жёсткость структуры. При этом опытные данные позволяют выделить максимум теплоёмкости стеклования и теплоту этого процесса, а также отдельно теплоты нарастания вязкости (затвердевания) выше и ниже точки кристаллизации, в области соответственно жидкого и кристаллического состояния.

Отмеченные здесь противоречия традиционной теории с опытными данными в основном не замечаются, или они не осознаны еще в такой степени, на которой начинаются ожесточенные столкновения теоретиков и экспериментаторов, как аналогичные противоречия по квазикристаллическим свойствам (глава 3). Известна, однако, длительная дискуссия по вопросу: не следует ли рассматривать стеклование как фазовый переход второго рода [54]? В рамках традиционной модели на этот вопрос получается отрицательный ответ. Но появление или "включение" качественно иных стабилизирующих структуру взаимодействий, а также образование характерных  $\lambda$ -максимумов теплоёмкости является аргументом в пользу того, что стеклование является фазовым переходом, хотя и очень размытым по температуре.

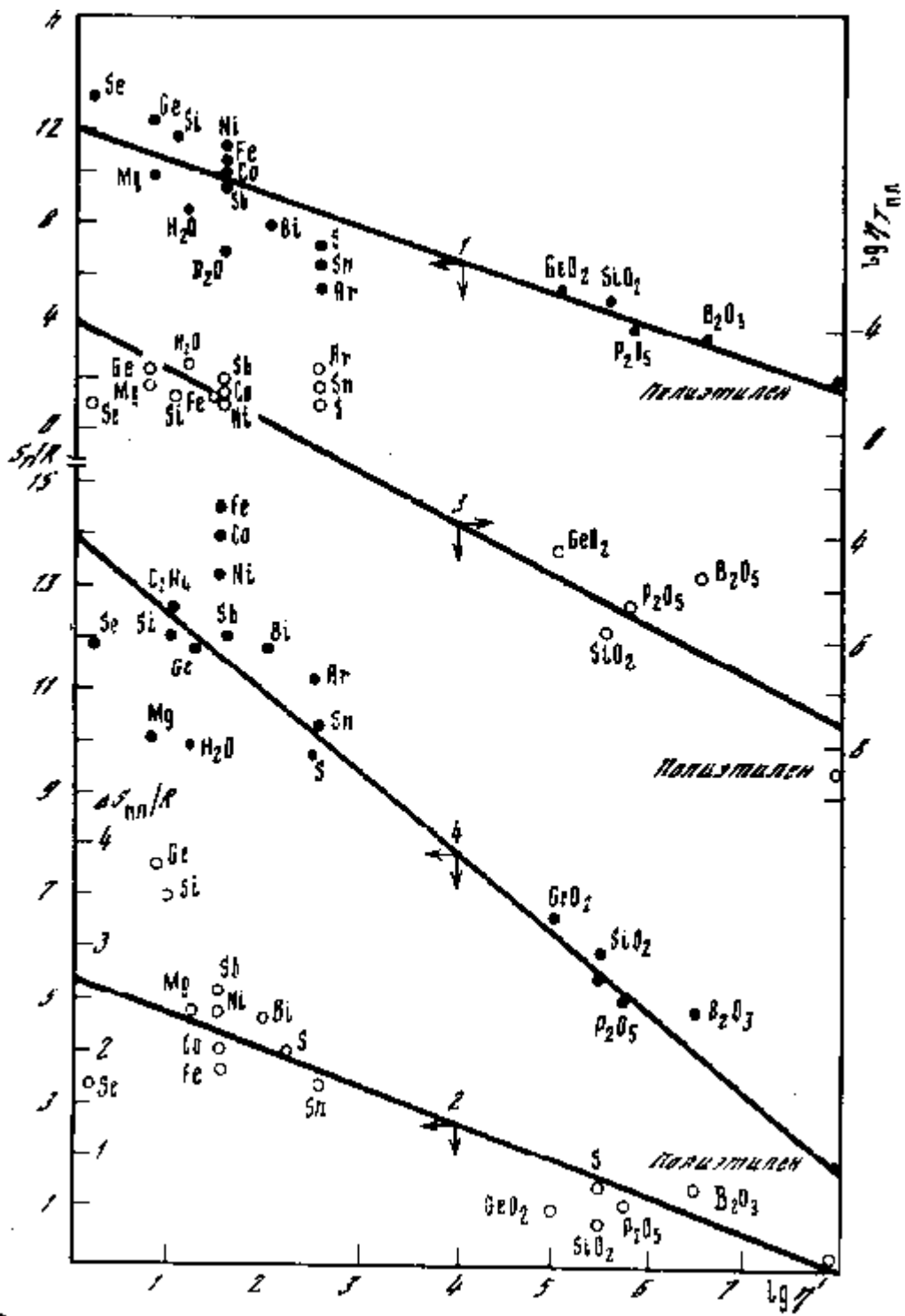


Рис.6.15 Корреляции энтропии взаимодействия (1), полной энтропии  $S_{пл}/R$  (4), вязкости жидкости в точке плавления  $lghT_{пл}$  (3) и величины  $DS_{пл}$  (2) со сдвигом вправо  $lgh1$  в вереве линий корреляции рис. 6.6.

### 6.3.5. ХИМИЧЕСКИЕ КЛАССЫ ЖИДКОСТЕЙ И СТАДИИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ.

Часто считается, что аргон и "хорошие" жидкие металлы являются "по природе" маловязкими и простыми жидкостями, так как межатомные

взаимодействия в них являются сферически-симметричными; поэтому данные вещества являются "атомом водорода" теории жидкости и затвердевания; на них данные закономерности проявляются в наиболее чистом и ясном виде. Отсюда международные программы изучения аргона и др. Наоборот, силикатные расплавы являются "по природе" весьма непростыми высоковязкими жидкостями из-за направленных связей Si - O, образующих каркас, сетку и др.

Но в действительности 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 из-за неотработанности методов перегрева и переохлаждения жидкостей мы знаем лишь небольшие "куски" 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.

Если бы, наоборот, у аргона была изучена область высокой вязкости, а у силикатов - низкой, мы, вероятно обосновали бы так или иначе сферически-симметричное взаимодействие в силикатах и направленное взаимодействие в аргоне. Действительно, для подобных целей обосновывается направленное взаимодействие например, даже в NaCl и других щёлочногалоидных соединениях [104]; так как ион натрия не имеет валентных электронов, а у иона хлора внешняя оболочка заполнена, то приходится предполагать, что решётки таких кристаллов "организуются" направленными связями электронов, входящих во внутренние или заполненные оболочки ионов. Далее, углекислота CO<sub>2</sub>, например, является химическим аналогом кремнезёма SiO<sub>2</sub>, но близка к простой жидкости, и поэтому межмолекулярные взаимодействия в ней считаются обычно сферическими. Простым является жидкий метан, молекулы которого по геометрии близки к кремнекислородным тетраэдрам, и т.д.

Наши представления о характере взаимодействия в данной жидкости во многом определяются тем, на каком участке политермы  $\eta - T$  имеются данные по её вязкости и другим кинетическим свойствам, то есть тем, на какой стадии затвердевания мы её знаем, "встречаем", с каким уровнем стабильности, жёсткости структуры и энергий активации E.

То, что мы называем кинетическими свойствами жидкостей ассоциированных, или с линейными, плоскими, объёмными сетками или с каркасами ковалентных и направленных связей, жидкостей с комплексообразованием и полимеризацией, жидкостей простых и непростых - всё это скорее свойства не химических классов веществ, а различных стадий затвердевания, то есть разных участков длинной (15 порядков) политермы вязкости, отличающихся жесткостью структуры, величиной E, интенсивностью эффектов F<sub>ст</sub>,



стабилизирующих структуру. В традиционной молекулярной модели приходится объяснять все наблюдаемые особенности параметрами обычных химических связей.

С необходимостью все объяснить особенностями обычных химических взаимодействий связано, очевидно, и распространение квазихимических методов. Так, если компоненты А и В в растворе взаимно понижают термодинамическую активность друг друга и их добавки повышают вязкость раствора, то представляется естественным постулировать образование химически инертных молекул АВ (или ассоциатов, комплексов и др.), и описать активность, подбирая соответствующую константу равновесия. Так поступают, в частности, в квазихимической теории растворов. Чтобы перейти к расчёту вязкости, можно, например, принять, что энергия активации вязкого течения пропорциональна размеру комплексов или молекул. Подобным образом удаётся описать вязкость, активность и некоторые другие свойства силикатных расплавов, постулируя образование сложных комплексов из кремнекислородных тетраэдров и других ионов [30]. Аналогично объясняют повышение вязкости при полимеризации углеводов, предполагая реакцию удлинения углеводородных цепей, и др.

Но в настоящее время уже ясно, что на основе таких представлений не удастся построить количественную атомарную компьютерную модель твердого или высоковязкого полимера, силиката, и др. При попытке построения такой модели твердого тела на основе обычных химических связей мы встретим все те трудности, которые рассмотрены в главе 2. Недостаточность квазихимических представлений выявляется также в том случае, когда мы переходим к описанию почти точечных или скачкообразных превращений, к описанию скачков на изотермах в точках соединений или скачков на политермах в точке кристаллизации. Для подобного квазихимического описания потребовались бы аномальные или нефизические значения констант, тепловых эффектов, энергий активации, теплоёмкостей; значения теплоёмкости активированного атома получаются нефизическими ( $C = -30R$ ) уже при описании достаточно "размытого" интервала затвердевания (см. выше, раздел 5.1.). Квазихимические представления достаточны лишь для "предварительного", "посильного" пояснения этих явлений; чтобы построить, например, количественную компьютерную модель твердения при полимеризации, потребуются качественно иные "взаимодействия" типа  $F_{ст}$  (3.1); одного удлинения цепей недостаточно. Действительно, углеводороды, молекулы которых содержат сотни атомов, (например,  $C_{60}H_{122}$ ) могут иметь вязкость, близкую к вязкости воды. Каждую жидкость в принципе можно получить, видимо, в любом из перечисленных выше состояний: в состоянии простой, ассоциированной или "полимеризованной" жидкости, жидкости с сеткой, каркасом и др., с соответствующей вязкостью и другими

кинетическими свойствами; однако каждая жидкость практически изучена обычно на какой-то одной стадии. Так, ассоциированные жидкости - такие, вязкость которых повышена по сравнению с простой обычно не больше, чем на порядок, жидкости с каркасом - на 5 -10 порядков , и т.д.

Конечно, дисперсионные, водородные связи или направленные ковалентные связи, вероятно и непосредственно отражаются на характере политерм вязкости; однако это будут не такие отличия, как между жидким аргоном, водой и жидким кремнезёмом, а значительно более тонкие отличия, сохраняющиеся при одинаковой вязкости, которые ещё предстоит выявить. В частности, у кремнезёма меньше величина показателя "n" по сравнению с жидкими металлами и аргоном, меньше темп затвердевания ( роста  $E$  ) при охлаждении, меньше скачок вязкости, и других свойств при кристаллизации, и, соответственно, значительно больше вязкость жидкости в точке плавления ( на 12 порядков величины ), а поэтому меньше скорость кристаллизации и выше устойчивость метастабильных состояний переохлаждённой жидкости. С точки зрения предлагаемой модели, эти особенности кремнезёма и других легко стеклующихся жидкостей скорее объясняются их переходной, промежуточной природой между молекулярными и атомарными веществами, промежуточной "степенью квантовости" и среднего атомного веса. Если в точке плавления у железа ( $A = 56$ )  $h\nu/kT_{пл} = 0,2$ , то у кремнезёма ( $A_{ср} = 20$ )  $h\nu/kT_{пл} = 0,4$ ; у молекулярного водорода ( $A = 1$ )  $h\nu/kT_{пл} > 10$ .

Как отмечено в главе 1, со временем происходит как бы "отбор" опытных данных под господствующую идеологию. Данные, противоречащие идеологии, часто не замечаются как "нетипичные", "нехарактерные", или "непоказательные", слишком сложные и неудобные для анализа, и др; нередко появляется даже тенденция "опровергать" неудобные данные с тем или иным обоснованием. Данные, наиболее соответствующие установившимся взглядам, привлекают наибольшее внимание, как "атом водорода" существующей теории. По мере того, как замечались противоречия традиционной молекулярной модели с опытными данными по вязкости различных жидкостей, их относили к слишком сложным для рассмотрения, непростым, и др.; к настоящему времени этот процесс зашел уже далеко, выявлены расхождения с традиционной теорией у многих веществ. Экспериментальный материал, описываемый на основе традиционной модели, становится все более узким по мере повышения точности анализа. Наоборот, теория, которая описала бы схему 6.12., была бы весьма общей, так как в эту схему укладываются почти все общеизвестные опытные данные.

#### 6.4. ВЛИЯНИЕ АТОМАРНЫХ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ.

##### 6.4.1. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ И "СТЕПЕНЬ КВАНТОВОСТИ".

Если ряд жидкостей имеют один потенциал межчастичного взаимодействия  $\phi(r)$  (например, потенциал Леннард-Джонса, Морзе, Борна-Майера), и различаются лишь глубиной потенциальной ямы, размером и массой частиц, то состояния таких жидкостей при одинаковых значениях  $RT/U_{вз}$  в традиционной теории называют соответственными; группа соответственных состояний моделируется одним компьютерным экспериментом. Точки плавления (разупорядочения) таких жидкостей также соответствуют одинаковой приведенной температуре  $RT/U_{вз}$ . Одинакова в соответственных состояниях и приведенная вязкость. В координатах  $d\ln\eta/d\ln T - \ln\eta$ , принятых для рисунков 6.2-6.6, политермы всех жидкостей с одинаковым потенциалом уложились бы на одну кривую.

В действительности на рис.6.6 получается не одна прямая, а довольно широкий веер или семейство прямых. В теории соответственных состояний такие зависимости называют двухпараметрическими; вязкость зависит от двух параметров. Первым параметром можно считать температуру или приведённую температуру  $RT/U_{вз}$ . Изменению этого параметра соответствует перемещение по одной из политерм семейства, рис.6.6. Изменению второго параметра соответствует переход с одних линий семейства на другие, сдвиг на рис. 6.6.. по горизонтали слева направо. Покажем, что вторым параметром можно взять “степень квантовости” системы, то есть величину квантового параметра  $h\nu/kT$  при определённом фиксированном значении первого параметра  $U_{вз}/RT$ , или же при определённой вязкости, или при заданной величине  $m = d\ln\eta/d\ln T$ , или в точке плавления, и др.

На корреляциях рис.6.2 - 6.5 была отмечена горизонталь  $m=d\ln\eta/d\ln T=6$ , пересекающая много политерм, и абсцисса точек пересечения были выбраны в качестве меры сдвига данной политермы вправо на рис.6.6. На рис. 6.15 представлена корреляция этого сдвига вправо в семействе кривых рис.6.6 с энтропией  $S$  и параметром  $h\nu/kT$  в данном состоянии при  $m = 6$ . Получается чёткая корреляция. Вещества с большим значением  $h\nu/kT$ , то есть с большей степенью квантовости располагаются на рисунке правее. Если не рассматривать молекулярные жидкости и благородные газы, то энергия взаимодействия всех остальных обсуждаемых веществ выражается величинами одного порядка,  $U_{вз} \approx 100$  ккал/г-атом. В этом случае большую интенсивность квантовых эффектов будут иметь просто атомы с наименьшим атомным весом. На рис. 6.15. крайними справа действительно являются линии, принадлежащие наиболее лёгким веществам - полимеризованным углеводородам со средним атомным весом  $A_{ср}$  около 4,6. Далее располагаются линии стеклообразующих оксидов, таких как  $B_2O_3$  ( $A_{ср} - 14$ ),  $SiO_2$  ( $A_{ср} - 20$ ). С добавлением кристаллизующихся окислов, таких как  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $FeO$ ,  $PbO$  средний атомный вес увеличивается и соответствующая политерма располагается ещё левее. Далее лежат прямые тяжёлых металлов с атомным весом порядка 50 и более. С

увеличением среднего атомного веса полимера почти монотонно смещается влево.

Все полимеры рис. 6.2 - 6.6 начинаются в области простой жидкости около начала координат, поэтому сдвиг вправо означает переход к более медленному затвердеванию, к меньшим значениям угловых коэффициентов  $\text{tg}\alpha = n+1$  полимер на рис. 6.15, то есть вторых производных или показателей  $n$  зависимости  $E \sim T^{-n}$ . Для веществ, полимеры которых располагаются справа, характерно медленное нарастание вязкости при охлаждении и большая длина интервала затвердевания по температуре, а также высокие значения вязкости жидкости в точке плавления ( см. корреляцию 3 рис.6.15 ), и, соответственно, медленная кристаллизация и лёгкое стеклование. Изменение энтропии  $\Delta S$  и скачок вязкости при кристаллизации по мере сдвига вправо становятся меньше; у некоторых веществ типа смол  $\Delta S$ ,  $\Delta\eta$ , видимо, становятся нулевыми, исчезает и сама кристаллизация [31]. Наглядным признаком перехода в квантовую область является понижение теплоёмкости по сравнению с классической величиной  $C = 3R$ , то есть начинающееся при охлаждении квантовое “вымораживание” некоторых степеней свободы. По теории Дебая, это понижение теплоёмкости составляет 1% и, следовательно, может быть замечено при  $h\nu/kT = 0,4$ ; у “наиболее квантовых” веществ, полимеры вязкости которых расположены на рис.6.6 справа, теплоёмкость действительно понижена по сравнению с классической величиной  $3R$ .

В точке плавления у полиэтилена  $C \approx 1,2R$ , у  $B_2O_3 \approx 2,4R$ , у  $P_2O_5 \approx 2,5R$ , у  $SiO_2 \approx 2,6R$ . На рисунке 6.16. показано, какой стадии понижения теплоёмкости или вымораживания степеней свободы соответствуют температуры плавления различных веществ. Эти данные наглядно опровергают существующее мнение о том, что точки плавления лежат глубоко в классической области.

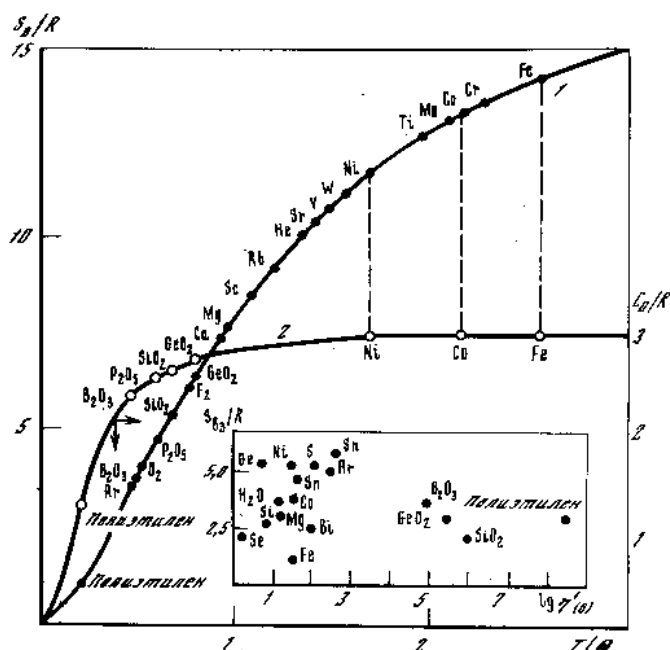


Рис.6.16 Энтропия и теплоёмкость жидкостей в точке плавления. Вещества с малым средним атомным весом плавятся при высокой степени квантовости и пониженной теплоёмкости.

Представляют интерес также данные о парциальной теплоёмкости  $C$  кал/г-ат град, элементов в твёрдых и жидких сплавах, шлаках, стёклах [9]:

Элементы	C	H	N	B	Be	O	F	S	P	Si	Остальные
Твёрдые	1,8	2,3	2,7	2,8	3,8	4,0	5,0	5,4	5,5	4,8	6,3
Жидкости	2,8	4,3	-	4,7	-	6,0	7,0	7,4	7,0	5,8	8,0

Теплоёмкость значительно понижена у перечисленных десяти лёгких элементов, которые относятся в основном к первой строке периодической системы ( S, Si - ко второй ). У C, H, N, B в твёрдых системах теплоёмкость меньше половины классического значения, то есть более половины степеней свободы “выморожены”. Невелика степень квантовости всех остальных элементов, кроме перечисленных десяти, поэтому из них нельзя получить медленно увеличивающие вязкость вещества с малым показателем  $n$ , большой вязкостью в точке плавления и легко стеклующиеся.

С традиционной точки зрения такими же свойствами должны обладать и другие вещества, химически подобные рассмотренным. Однако это не так; химически подобные вещества, но составленные из более тяжёлых элементов, увеличивают вязкость быстрее и не стеклуются; здесь важны не особенности химической связи, а “степень квантовости”, сильно зависящая от атомного веса. Так, соединение  $In_2Te_3$  является химическим аналогом  $B_2O_3$  но отнюдь не является сильным стеклообразователем, как  $B_2O_3$ . Si, Ge, Sn, Pb являются химическими аналогами углерода, однако из их соединений с водородом

невозможно получить вязкие легко стеклующиеся вещества типа смол или полимеров.

В настоящее время достигнуты высокие скорости охлаждения (до  $10^5$  К/с) и за счет этого получено множество новых стекол. Для стеклования многих металлических сплавов необходимы скорости порядка  $10^3$  К/с. Для получения стеклообразного селена достаточны скорости охлаждения порядка десятков градусов в минуту. Давно известные силикатные, боратные и другие стёкла на основе перечисленных десяти лёгких элементов отличаются тем, что стеклование идет уже при обычной в лаборатории скорости охлаждения порядка  $(10^0-10^1)$  К/мин. Для стеклования кремнезема достаточна скорость охлаждения  $10^{-2}$  К/мин.

Перечисленные десять лёгких элементов являются и лучшими “аморфизаторами” металлов - добавками, способствующими их стеклованию. Распространёнными аморфизаторами сплавов на основе железа являются кремний, фосфор, углерод; ещё более сильное аморфизирующее действие оказывает более лёгкий бор. Наиболее сильным аморфизатором является, видимо, водород, однако его общее действие не столь велико из-за малых концентраций вследствие очень низкой растворимости ( $10^{-2}\%$ ).

Таким образом, вид политерм вязкости в интервале затвердевания зависит от квантового параметра  $h\nu/kT$ . При высоких значениях  $h\nu/kT$  жидкость (не молекулярная) медленно увеличивает вязкость в интервале затвердевания, имеет малый показатель  $n$  в зависимости  $E \sim T^{-n}$ , высокую вязкость в точке плавления и легко стеклует. Такое вещество нельзя получить без десяти перечисленных лёгких элементов с высокой “степенью квантовости”.

Отметим ещё, что при переходе к веществам с ещё большими значениями квантового параметра, мы попадаем из области стёкол в область молекулярных жидкостей ( область 1 на рис. 6.6 ) для которых справедливы уже другие зависимости. Связь стеклообразования с молекулярностью и степенью квантовости обсуждается ниже.

#### 6. 4. 2. ВЛИЯНИЕ КВАНТОВОГО ПАРАМЕТРА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ.

Согласно традиционным представлениям, температура плавления различных веществ должна приходиться на одинаковые значения приведённой энергии взаимодействия  $U_{вз}/RT$  или энтропии взаимодействия  $S_{вз}$ , относительной амплитуды колебаний атомов  $q_c/q$ . Известное правило Линдемана утверждает, что все вещества плавятся при достижении одинаковой величины приведённой амплитуды колебаний,  $q_c/q = \text{const}$  при  $T_{пл}$ . Правило Линдемана остаётся одной из наиболее применяемых закономерностей, связывающих температуру

плавления с параметрами межатомных взаимодействий:  $T_{\text{пл}} = C(\Theta/AV^{2/3})^{1/2}$ ;  $C$  - постоянная Линдемана,  $\Theta$  - температура Дебая.

Кристаллизация в традиционной модели, то есть переход беспорядок-порядок, подробно изучен к настоящему времени, как аналитически, так и с помощью компьютерных экспериментов [2, 4, 55, 56]. При одинаковом потенциале состояния различных веществ с равными значениями  $U_{\text{вз}}/RT$  (или с одинаковыми  $S_{\text{вз}}$ ,  $V_c/V$ ,  $q_c/q$ ) являются соответственными и моделируются одним компьютерным экспериментом. Хорошо изучено упорядочение (кристаллизация) в системе жёстких сфер. Упорядоченная система с плотнейшей шаровой упаковкой ГЦК или ГПУ разупорядочивается, если амплитуда атомных колебаний возрастает до  $q_c/q \approx 0,13$ , плотность упаковки  $Y$  и энтропия взаимодействия  $S_{\text{вз}}$  понижаются до значений соответственно  $Y \approx 0,54$ ,  $S_{\text{вз}} \approx 6R$ . Эти величины  $Y$  и  $S_{\text{вз}}$  связаны соотношением  $S_{\text{вз}} = R * [(4Y - 3Y^2)/(1 - Y)^2]$  [78]. Приблизительно при этих же значениях  $S_{\text{вз}}$ ,  $Y$ ,  $q_c/q$ ,  $V_c/V$  наступает разупорядочение или плавление и в моделях с более реальными потенциальными ямами, при этом оно приходится на значение приведенной температуры около  $RT/U_{\text{вз}} \approx 0,02$ .

Однако реальные кристаллические решетки часто оказываются значительно более устойчивыми к разупорядочению (плавлению), чем соответствующие структуры в модели. Это считается “настоящим вызовом теоретикам” [55]; реальные вещества плавятся при больших значениях  $q_c/q$ ,  $V_c/V$ ,  $RT_{\text{вз}}/U_{\text{вз}}$ , меньших  $S_{\text{вз}}$  и  $Y$ . Параметры плавления в модели и в действительности особенно сильно разнятся при большой степени квантовости  $h\nu/kT$ . Это привело к предположению, что здесь также более точными будут двухпараметрические корреляции, при втором параметре  $h\nu/kT_{\text{пл}}$ .

Пользуясь энтропией межатомного взаимодействия  $S_{\text{вз}} \approx 3R \ln(q_c/q)$ , модельное правило Линдемана  $q_c/q = \text{const}$  можно записать в форме термодинамического условия  $S_{\text{вз}} = \text{const}$ ; возможности расчетов при этом намного увеличиваются.

На рисунке 6.17 представлены результаты проверки правила в форме условия  $S_{\text{вз}} = \text{const}$  для элементов периодической системы. Видно, что энтропия взаимодействия действительно примерно одинакова у всех веществ в точке плавления. В среднем  $S_{\text{вз}} \approx 5,19R$  и среднеквадратичная ошибка (дисперсия)  $S_{\text{вз}}$  составляет  $0,94R$ ; температуры плавления элементов можно рассчитать из такого правила Линдемана со средней ошибкой примерно в два раза.

Разброс значений на графике или дисперсия (ошибка правила) уменьшается, если выделить группу веществ с близкими свойствами и без лёгких элементов. Например, щелочные металлы K, Rb, Cs попадают в узкий интервал  $4,2 < S_{\text{вз}}/R < 4,35$ . Дисперсия несколько уменьшается также, если выделить группы

элементов с одинаковой кристаллической решёткой предплавления. На рисунке 6.17 корреляции для ОЦК, ГЦК, ГПУ - элементов представлены отдельно.

Температура плавления также значительно точнее описывается двухпараметрической зависимостью, как и рассмотренные выше политермы вязкости. Вторым параметром здесь также оказывается квантовый параметр  $h\nu/kT$  или степень квантовости атомарной системы. Постоянная Линдемана  $S$  или величина энтропии взаимодействия в точке плавления сильно зависит от параметра  $h\nu/kT_{пл}$  (от  $S_{пл}$ ) в этом состоянии.

Согласно правилу Линдемана, “различные вещества плавятся при достижении определённой относительной амплитуды колебаний. ” Было проверено другое правило: “различные вещества плавятся при достижении определённой степени квантовости”, то есть в точке плавления  $h\nu/kT = const$ ,  $S = const$ . Точность последнего условия получается примерно такой же, как и у самого правила Линдемана. Другие возможные условия или “правила” помимо этих, дают большую ошибку [203].

Статистическая обработка данных по корреляциям для ОЦК, ГЦК и ГПУ структурам рис.6.17 дала следующие уравнения:

$$\text{ОЦК: } S_{вз} - 0,24S = 2,23$$

$$\text{ГЦК: } S_{вз} - 0,21S = 2,81 \text{ ( 6.4 )}$$

$$\text{ГПУ: } S_{вз} - 0,34S = 2,39$$

Эти уравнения можно рассматривать как новые “правила”, определяющие температуру плавления различных веществ с учётом уже двух факторов - плотности упаковки структуры и “степени квантовости”, то есть  $S_{вз}$  и  $S$ . Дисперсия или средняя ошибка этих “правил” составляет около  $0,25R$ ; с помощью такого условия  $S_{вз} - aS = const$  можно рассчитать температуру плавления в 3-4 раза точнее, чем по исходному правилу Линдемана или по условию постоянства “степени квантовости” -  $(h\nu/kT)$  в точке плавления.

Полученные корреляции показали, что повышение величины квантовых эффектов приводит к более раннему затвердеванию при охлаждении.

Квантовые эффекты способствуют затвердеванию, повышают стабильность упорядоченной структуры. Параметры реального плавления приближаются к теоретическим для традиционной модели лишь в области малых квантовых эффектов, то есть для тяжёлых и тугоплавких элементов и их соединений, для которых параметр  $h\nu/kT_{пл}$  составляет 0,1-0,2. Компьютерные эксперименты и аналитические решения дают плавление ( разупорядочение ) при :

$$S_{вз} = 6R; q_c/q = 0,13; V_c/V = 0,002; Y = 0,54; RT_{пл}/U_{вз} = 0,02$$



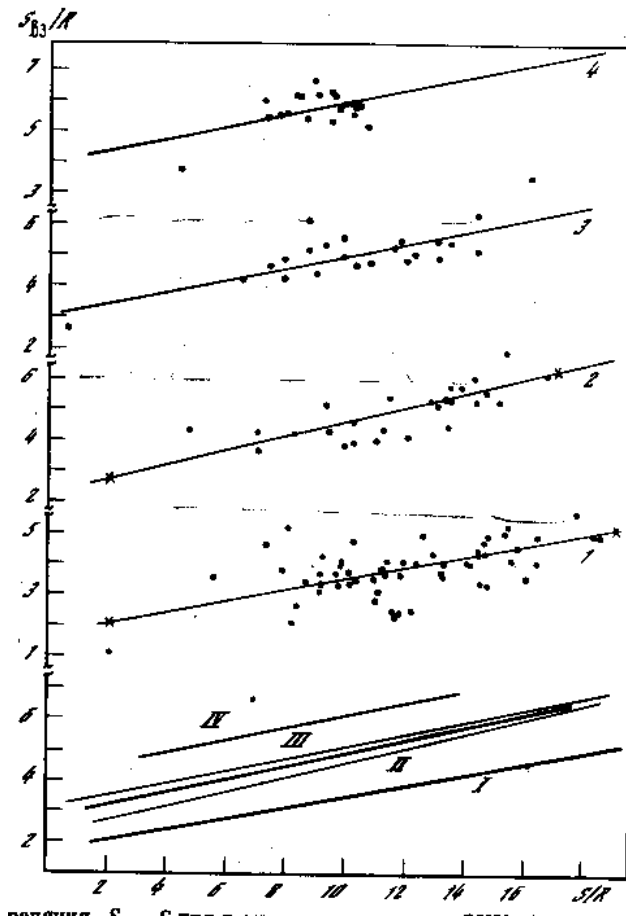


Рис.6.17 Корреляция плотности упаковки и степени квантовости в форме  $S_{вз}-S$  для температур плавления ОЦК, ГЦК и ГПУ - элементов (прямые 1,2,3). 4 - Та же корреляция для полиморфного превращения ОЦК - ГПУ. Вещества с большими значениями квантового параметра (с меньшей  $S$ ) плавятся при меньшей плотности упаковки атомов (меньшей  $S_{вз}$ ).

Из рисунка 6.17 видно, что, по мере увеличения квантового параметра, величина  $S_{вз}$  всё больше удаляется вниз от теоретического значения  $6R$ . В среднем для всех элементов  $S_{вз} \approx 5,19R$ . Лёгкие и легкоплавкие вещества, которые имеют наибольшее значение параметра  $h\nu/kT_{пл} = (1-10)$  и являются “наиболее квантовыми”, плавятся при  $S_{вз} \approx (2,5-3,5)R$ , рис.6.17. Расчёт по приведённым выше формулам показывает, что “наиболее квантовые” вещества плавятся при повышенной почти на порядок величины приведённой температуре ( $RT_{пл}/U_{вз} \approx (0,10-0,15)$  вместо  $0,02$ ), увеличенной относительной амплитуде колебаний ( $q_c/q \approx (0,3-0,5)$  вместо  $0,13$ ), весьма низкой плотности упаковки “жёстких сердцевин” атомов  $Y$  порядка  $0,2$  (вместо  $0,54$ ).

Интересно, что атомарные вещества He, Ne, Ar здесь попадают в ту же корреляцию, как и молекулярные; важна суммарная степень квантовости и неважно, обусловлена ли она единственной связью данного атома в молекуле ( $H_2, N_2, CO$ ), или же создаётся одинаковыми связями атома со всеми соседями, как в He, Ne, Ar. Гелий здесь не образует исключения, как во многих корреляциях; здесь он выступает не как отличная от других особая квантовая

жидкость, или квантовый кристалл, а укладывается в общую закономерность. При увеличении давления и, соответственно, температуры плавления, степень квантовости гелия уменьшается, и приведённая температура плавления приближается к нормальной величине; при увеличении  $P_{пл}$  до 13900 атм и  $T_{пл} = 77,3$  К приведённая температура плавления понижается уже с  $10,7 \cdot 10^{-2}$  до  $3,5 \cdot 10^{-2}$ . В целом повышение приведенной температуры плавления у веществ из легких элементов видно из табл. 3.

“Степень квантовости” веществ здесь выражена величиной квантового понижения теплоемкости  $C$  и принята равной  $(3R/C-1)$ ; эта величина в данном случае удобнее, так как для ряда веществ есть данные по теплоемкости, но нет по энтропии.

Обычно считается, что у таких жидкостей, как вода и углеводороды, величина квантовых эффектов незначительна. Однако даже в точке плавления льда его теплоёмкость составляет лишь половину классического значения  $3R$ ; примерно половина степеней свободы “выморожена”, параметр  $(h\nu/kT)_{ср} \approx 4$  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, см. таблицу).

Повышение температуры плавления у рассмотренных жидкостей с высокими значениями  $h\nu/kT$  приводит к тому, что температура плавления приближается у них к температуре кипения. Отношение  $T_{пл}/T_{кип}$  повышается до 0,7 - 0,95, тогда как у “нормальных” (тяжелых) веществ и в модели -  $T_{пл}/T_{кип}$  - (0,25 - 0,4). Ряд таких закономерностей приведены в монографии Уббелоде [29]. Например, у воды температура плавления (0 °С) выше, чем у тяжелой и “малоквантовой” ртути, (-40 °С) хотя температура кипения (100 °С) намного ниже (357 °С).

Вещество	$T_{пл},$ К	”степень квантовости” $3R/C-1$	Приведённая $T_{пл}$ $(RT_{пл}/U_{вз})*10^2$	$T_{пл}/T_{кип}$
Вещества из легких элементов:				
He	1,8	20	10	-
He	2,0	15	10,4	-
He	4,0	10	10,7	-
He	14	2,3	8,8	-
He	77,3	0	4,8	-
Ne	24,3	0,5	10	0,9
H <sub>2</sub>	14	10	14	0,7

D <sub>2</sub>	19	6	11	0,8
N <sub>2</sub>	63	0,3	15	0,8
CO	68	0,15	10	0,85
NH <sub>3</sub>	195	1	6,2	0,8
H <sub>2</sub> O	273	1	5,4	0,73
CH <sub>4</sub>	90	5	8,5	0,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	90	3	5,2	0,46
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	178	2	3,4	0,52
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	310	2	2,0	0,50
Вещества из тяжелых элементов:				
Hg	233	0	3,5	0,33
K	336	0	4,5	0,32
Pb	600	0	2,6	0,29
Fe	1808	0	3,7	0,25
В модели	--	2,0	0,2	30,3

## 6.5. АНАЛОГИЧНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЛЯ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

### 6.5.1. ПОДОБИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДЛЯ СТАБИЛЬНОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ. ПОСТАНОВКА ВОПРОСА.

Выше рассмотрены корреляции, характеризующие стабильность межмолекулярной или межатомной структуры жидкости и твёрдого тела; мерой этой стабильности или жесткости решетки являются энергии активации вязкости  $E_v$ , диффузии  $E_d$  и др., характеризующие трудность перегруппировок частиц в данной структуре. Аналогично энергию активации химической реакции  $E_x$  можно рассматривать как меру стабильности внутримолекулярной структуры, образованной атомами в молекуле. Стабильность той и другой структуры можно характеризовать также частотами  $\nu$  соответствующих колебаний, особенно минимальными частотами спектра. Стабильностью или

устойчивостью структуры называют также кривизну графика потенциальной ямы или вторую производную  $D = d^2U/dx^2$ ;  $D^2$  пропорциональна частоте  $\nu$ .

Меж- и внутримолекулярные взаимодействия часто имеют одинаковую природу и сводятся к ковалентным, полярным, ионным и другим химическим связям. Естественно предположить, что стабильность той и другой структуры, а, значит, поведение  $E_\nu$  и  $E_x$  подчиняются одинаковыми закономерностям.

Квантовомеханические расчёты энергии активации реакций выполняли еще в теории абсолютных скоростей реакций [79]; При определённых допущениях такие расчёты дают разумные значения  $E_x$ . 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 подгоночных допущений.

Если описать взаимодействие атомов в молекуле какими-либо парными потенциалами типа Леннард-Джонса или Борна-Майера, или соответствующими направленными взаимодействиями, то можно определить энергию активации реакции в компьютерном эксперименте, выполняя по ходу моделирования соответствующую перегруппировку атомов, как это сделано в главе 2 для диффузионного скачка атома в вакансию (рис.2.17.). Практически очевидно, что во многих случаях такое определение даст нулевое или почти нулевое значение  $E_x$ , то есть безактивационное протекание химической реакции, подобно безактивационному переносу массы, импульса, заряда и др. в компьютерных экспериментах (глава 2). Для качественных пояснений жёсткости, стабильности внутримолекулярной структуры мы ссылаемся обычно на жесткие ковалентные связи, их направленность и насыщаемость, зависимость прочности одних связей от энергии взаимодействия по другим, и др. Следует, однако, помнить, что сами понятия ковалентности, направленности, насыщаемости связей и др. сформировались преимущественно как раз в связи с необходимостью объяснять структуру молекул и ее стабильность. Если же мы попытаемся от пояснений перейти к определению реальных значений энергии активации реакции в точной компьютерной модели, то мы встретимся, очевидно, с теми же трудностями, которые возникают и при попытках аналогичного обоснования энергий активации процессов переноса (глава 2).

Стабильность меж- и внутримолекулярной структуры имеют, повидимому, близкую природу; можно предположить, что те закономерности, которые получены выше для энергий активации процессов переноса, могут оказаться справедливыми и для энергий активации химических реакций. Ниже рассмотрены корреляции, проверяющие это предположение, в частности, в следующих вопросах:

1) В широком температурном “интервале затвердевания” энергии активации вязкости, диффузии и др., быстро убывают при нагреве,  $E \sim T^{-n}$ , и затем исчезают. Это отражает размягчение структуры вязкой жидкости с повышением температуры, а затем переход её в простую жидкость. Зависимость  $E \sim T^{-n}$  приводит к интенсивным компенсационным эффектам (КЭФ). Интересно выяснить - не наступает ли подобное размягчение и внутримолекулярной структуры при нагреве, не зависит ли подобным образом от температуры и энергия активации химических реакций? Или же величины  $E_x$  практически постоянны, как  $E_v$  твёрдых тел? По традиционным представлениям, энергии активации  $E_x$ , как и  $E_v$ , считаются обычно константами, независимыми от температуры.

2) Энергии активации процессов переноса дают чёткие корреляции не только с параметрами межчастичного взаимодействия, с приведённой энергией связи  $U_{вз}/RT$ , но и с квантовым параметром  $h\nu/kT$ . Одна из целей данного раздела - рассмотреть подобные корреляции и для  $E_x$ , то есть для стабильности молекул и степени их обособления в жидкости.

3) Если стабильность структуры внутри молекул имеет такую же природу, как и стабильность межмолекулярной структуры, и также связана с дальнодействием, то величины  $E_x$  соседних молекул в растворе должны взаимовлиять и, например, усредняться. Возможно изменение стабильности молекул на значительных расстояниях под действием поля дальнодействия соседней фазы. Далее, если стабильность меж- и внутримолекулярной структуры, величины  $E_v$  и  $E_x$  обусловлены одними и теми же дальнодействиями, то возможно их взаимовлияние, например, процессы перераспределения суммарной величины  $E_x + aE_v$  между слагаемыми  $E_x$  и  $aE_v$  ( $a$  - весовой множитель).

Были рассмотрены корреляции и сопоставления для проверки этих предположений; по нашему мнению, данные предположения в основном оправдались. Рассмотрим такие корреляции.

#### 6.5.2. ЗАВИСИМОСТЬ СТАБИЛЬНОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И “СТЕПЕНИ МОЛЕКУЛЯРНОСТИ” ОТ КВАНТОВОГО ПАРАМЕТРА.

Согласно традиционным представлениям, энергия активации  $E_x$  необходима для разрыва или ослабления старых связей, исчезающих в элементарном акте реакции; величина  $E_x$  определяется прочностью и характером связей, зависящих от строения электронных оболочек атомов; величины  $E_x$  должны быть примерно одинаковы у химически подобных веществ с одинаковыми связями.

Согласно предлагаемой модели, стабильность структуры молекул и  $E_x$ , как и жесткость структуры твердого или затвердевающего вещества, определяются степенью квантовости вещества, то есть параметрами  $h\nu/kT$ ,  $S$ ,  $A_{ср}$ . При одних

лишь обычных парных взаимодействиях и классическом движении частиц перегруппировки были бы безактивационными,  $E_x \approx 0$ , структура была бы нестабильной.

Приведенные выше корреляции показали, что квантовые эффекты способствуют образованию стабильной структуры жидкости или твёрдого тела; при больших значениях  $h\nu/kT$  кристаллизация при охлаждении наступает раньше, при более высоких приведённых температурах. Лишь при высоких значениях  $h\nu/kT$  и лишь на основе десяти лёгких элементов с интенсивными квантовыми эффектами получается медленное нарастание вязкости в интервале затвердевания, с малым коэффициентом  $n = (1-1.5)$  зависимости  $E \sim T^{-n}$  и, соответственно, образуются легко стеклющиеся системы. Цель данного раздела - рассмотреть подобные корреляции для стабильности внутримолекулярной структуры.

Обычно различают лишь чисто атомарные и чисто молекулярные жидкости, не рассматривая промежуточные формы; нет количественной характеристики “степени молекулярности” жидкости. Между тем, варьируя температуру и концентрации, нередко можно непрерывно перейти от “чисто атомарной” жидкости к “чисто молекулярной” через все промежуточные состояния. Количественной характеристикой степени молекулярности жидкости может служить величина  $\beta = U_e/U_i$ , которая показывает, во сколько раз энергия взаимодействия по связям внутри молекул  $U_e$  (или комплексов, группировок) больше энергии взаимодействия  $U_i$  таких же атомов, но принадлежащих к разным молекулам. В простой атомарной жидкости, например, в перегретом жидком металле все связи равноценны,  $\beta = 1$ . Так, в сплавах Fe-Si длительное время предполагалось существование молекул FeSi, так как при этом составе выявляются особенности изотерм. К настоящему времени достаточно ясно, что “соединения” типа FeSi в жидком металле - это не молекулы, а “мотив структуры”, то есть “F<sub>ст</sub>-соединения”. Дифракционные исследования убеждают, что в расплаве нет выделенных связей Fe-Si с уменьшенным расстоянием между ядрами и, соответственно, с повышенной энергией взаимодействия; все связи равноценны. В простой атомарной жидкости безактивационны все перегруппировки атомов;  $E_x = 0$ , и для таких перегруппировок, которые в молекулярной жидкости соответствуют химической реакции.

Другим предельным случаем - “наиболее молекулярной жидкостью” можно считать вещества, подобные жидкому водороду, у которого внутримолекулярное взаимодействие каждого атома H со своим партнёром в молекуле имеет примерно в 2000 раз большую энергию, чем взаимодействия с каждым из атомов в соседних молекулах:  $\beta = U_e/U_i \sim 2000$ . Для практических расчётов удобнее величина  $\beta = \Delta H_{ат}/\Delta H_{исп}$ , то есть отношение теплоты атомизации к теплоте испарения. Для водорода получается  $\beta = 400$ , для CH<sub>4</sub> -

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 случаи от 1 до 2, или несколько более. Энергия связи внутри комплексов  $SiO_4$ ,  $BO_3$ , может, например, вдвое превышать энергию внешних взаимодействий. Если величина  $\beta$  не превышает нескольких единиц, то обычно говорят не о молекулообразовании, а о комплексообразовании.

Наиболее стабильны резко обособленные молекулы, при больших значениях  $\beta$ . В простой атомарной жидкости, при  $\beta = 1$ , когда все связи равноценны, перегруппировки, соответствующие реакциям, идут безактивационно, стабильность нулевая,  $E_x \approx 0$ . Легко определяемую “степень молекулярности”  $\beta$  удобно принять за меру стабильности молекул.

Молекулообразование или комплексообразование в жидкости можно выявить также по понижению её приведённой температуры кипения и плавления  $RT_{кип}/\Delta H_{ат}$ ,  $RT_{пл}/\Delta H_{ат}$ . Так, резкое обособление молекул в жидком водороде (внутримолекулярная связь примерно в 2000 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.

Если стабильность молекул определяется квантовыми эффектами, то должна существовать чёткая корреляция характеристик стабильности и обособленности молекул ( $\beta$ ,  $RT_{кип}/\Delta H_{ат}$ ,  $RT_{пл}/\Delta H_{ат}$ ) с показателями меры квантовости системы ( $h\nu/kT$ ,  $S$ ,  $A_{ср}$ ). Действительно, каждая такая величина, характеризующая стабильность молекул (степень молекулярности жидкости), хорошо коррелирует с каждым показателем квантовости; все такие корреляции имеют качественно одинаковый вид [204].

На рисунке 6.18 приведена одна из таких корреляций в координатах  $\beta - h\nu/kT$ , а на рисунке 6.19 подобная корреляция в координатах  $\ln RT_{пл}/\Delta H_{ат} - \ln A_{ср}$ . Всего здесь представлено 260 неорганических веществ, данные по которым имеются в справочниках [9, 205]. Видно, что степень молекулярности (отношение теплоты атомизации к теплоте испарения) у молекулярных веществ (крестики) интенсивно зависит от квантового параметра  $h\nu/kT$ . Получается чёткая корреляция  $\ln(RT_{пл}/\Delta H_{ат}) = 0,6 \ln A_{ср} + const$  с дисперсией (средней ошибкой) - 0,34. Однако характер химической связи также существенно влияет на “степень молекулярности” жидкости, на стабильность её молекул и величины  $E_x$ . Так, металлы, инертные газы, бор, углерод (точки на рис. 6.18, 6.19.) образуют полосу атомарных веществ, в которой  $\beta$  или  $RT_{пл}/\Delta H_{ат}$  значительно слабее зависят от  $h\nu/kT$  или  $S$ ,  $A_{ср}$ . Большая величина атомарных квантовых эффектов является, следовательно, необходимым, но недостаточным условием высокой

степени молекулярности, резкого обособления молекул. В частности, при металлической связи молекулообразования нет. Однако при малых значениях квантового параметра молекулы не образуются ни в одном случае; нет точек ниже молекулярной полосы на рис 6.18, 6.19. Тяжёлые элементы не образуют молекул независимо от характера связи, строения электронных оболочек, принадлежности элемента к определённой группе периодической системы.

Рассмотрим одну частную закономерность - изменение температур плавления простых веществ с двухатомными молекулами  $\text{Э}_2$ :

Элемент	$\text{H}_2$	$\text{D}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$	$\text{P}_2$	$\text{S}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
$A_{\text{ср}}$	1	2	14	16	19	31	32	80	160
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	14	19	63	55	53	317	392	266	387

Видно, что температура плавления почти монотонно растёт с увеличением атомного веса, то есть с уменьшением интенсивности квантовых эффектов, так как энергия связи всех рассматриваемых веществ имеет величину одного порядка.

Согласно предлагаемой модели, и приведённой корреляции рис.6.19, при прочих равных условиях температура плавления должна возрастать пропорционально  $A_{0.6\text{ср}}$  и при изотопическом эффекте, когда масса атома изменяется при неизменном взаимодействии. Действительно, более тяжёлые изотопы плавятся при более высоких температурах. В ряду водород ( $T_{\text{пл}} = 14\text{K}$ ), дейтерий ( $T_{\text{пл}} = 19\text{K}$ ) и тритий ( $T_{\text{пл}} = 21\text{K}$ ) количественное изменение температуры плавления получается из уравнения  $T_{\text{пл}} A_{0.6\text{ср}}$  примерно таким же, как в действительности. У других веществ повышение температуры плавления при переходе к более тяжёлым изотопам получается по уравнению значительно больше, чем в действительности (например, при переходе от  $\text{N}^{14}$  к  $\text{N}^{15}$   $\Delta T_{\text{пл}}$  в действительности составляет лишь  $0,05\text{K}$ ). Вероятно, здесь нужно учитывать ещё и изменение нулевой энергии при варьировании  $A_{\text{ср}}$ .



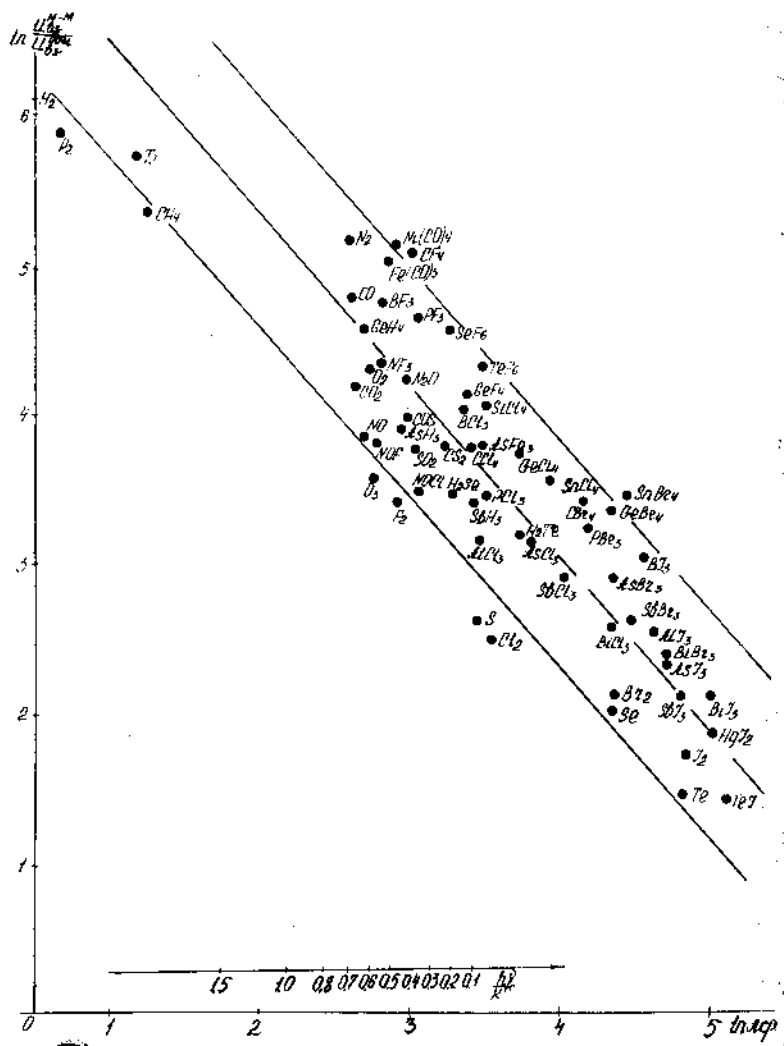


Рис. 6.18 Зависимость "степени молекулярности"  $b = U_{ат} / D_{Нисп.}$  от квантового параметра  $\ln(h\nu/kT)$  и от среднего атомного веса.

Чтобы остаться в рамках традиционного подхода, можно было бы попытаться объяснить высокую степень молекулярности водорода тем, что атом Н имеет лишь один электрон и способен образовать лишь одну ковалентную связь; с ростом числа электронов во внешней оболочке растёт и возможность образования многих связей, необходимых для атомарной решётки. Однако весь материал, представленный на корреляциях, не поддаётся подобным объяснениям. Трудно так объяснить, например, рост степени молекулярности в рядах  $J_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$ ,  $F_2$ ;  $GeCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $CCl_4$  и др.

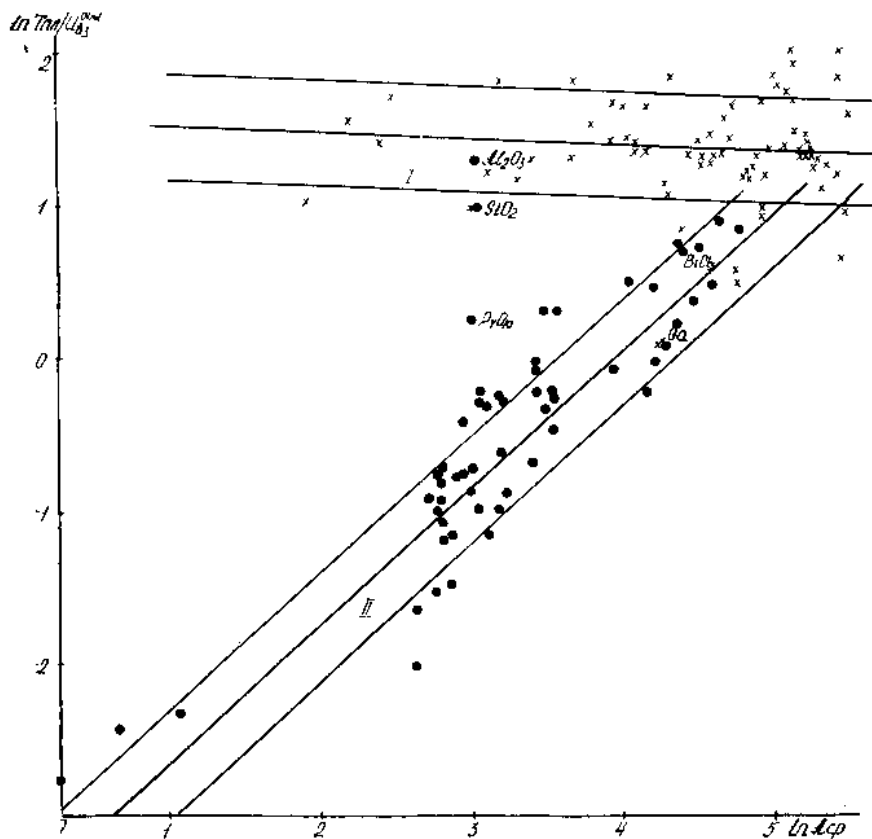


Рис. 6.19 Зависимость степени молекулярности ( $RT_{пл}/U_{вз}$ ) от среднего атомного веса. Видны две полосы корреляций соответственно для атомарных и молекулярных веществ.

Таким образом, степень молекулярности жидкости, которая характеризуется величинами  $\beta$ ,  $RT_{кип}/\Delta H_{ат}$ ,  $RT_{пл}/\Delta H_{ат}$  даёт чёткую корреляцию с величинами, характеризующими степень квантовости системы:  $h\nu/kT$ ,  $S$ ,  $A_{ср}$ . Эта корреляция прослеживается на интервале более трёх порядков величины  $\beta$ .

Образование резко обособленных молекул, с многократным превышением внутримолекулярного взаимодействия по сравнению с межмолекулярным, практически невозможно без участия первых 9-ти элементов периодической системы (из её первой строки) или первого - второго периодов, без которых, как отмечалось выше, невозможно и стеклообразование. И в составе молекул (как и в составе стекол) только эти элементы (и ещё  $S$ ,  $Si$ ) имеют парциальную теплоёмкость, заметно пониженную по сравнению с классическим значением  $3R$  вследствие квантового вымораживания части степеней свободы.

Естественно, наиболее сильным молекулообразователем является самый лёгкий элемент - водород. Если исключить все его соединения, то совокупность молекулярных веществ сразу резко обедняется. Только соединения водорода с углеродом и их производные образуют целую органическую природу.

В расплавах, составленных из одних лишь тяжёлых элементов, часто вообще нет заметного молекулообразования и явно выраженных соединений, образуются лишь растворы. Нет, соответственно, и химических реакций; это

“чисто физические” системы. Чтобы выявить и характеризовать химические свойства тяжёлых элементов, рассматривают, как известно, их реакции не с аналогичными тяжелыми элементами, но с лёгкими водородом и кислородом, дающие явно выраженные соединения.

Ещё Д.И. Менделеев отмечал, что химические свойства лёгких элементов более резко выражены [206]; их особые свойства многократно обсуждались, в частности, в связи с Периодической системой элементов. Однако в рамках традиционных представлений, естественно, не удаётся дать исчерпывающую теорию этого явления. В предлагаемой модели лёгкие элементы и их соединения - это вещества с наибольшими квантовыми эффектами и поэтому с наибольшей степенью молекулярности, с наиболее обособленными и стабильными молекулами.

### 6.5.3. ПЕРЕХОДЫ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОРМЫ К АТОМАРНОЙ. СТЁКЛА КАК ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ.

Об атомарном или молекулярном состоянии вещества можно судить по положению изображающей его точки на корреляциях, приведённых на рисунках 6.18, 6.19, в зависимости от того, попадает ли эта точка в молекулярную или же атомарную (верхнюю) полосу корреляции. Галлий - единственный металл, попадающий в молекулярную полосу; действительно, по данным диффракционных исследований кристаллы галлия образованы молекулами [207]. Точки гидридов металлоидов располагаются между двумя полосами, что отражает, вероятно, их промежуточную структуру.

Для нашей темы интересны превращения, в результате которых изображающая точка вещества перемещается из молекулярной полосы в атомарную или же происходит частичный сдвиг от одной полосы к другой. Таковы процессы полимеризации. Например, молекулярный этилен плавится при 104 К и даёт жидкость с обычным значением вязкости ( $\eta \approx 10^{-3}$  Па\*с). Если при дальнейшем нагреве он полимеризуется (в присутствии катализатора), то снова получается, несмотря на нагрев, твёрдое вещество с температурой плавления 410 К, и с температурой разжижения до вязкости  $10^{-3}$  Па\*с около 400 °С, (670 К), что соответствует уже атомарной полосе, см. рис.6.20. Молекулярный белый фосфор состоит из молекул  $P_2$  и плавится при 44 °С, но при дальнейшем нагреве около 200 °С полимеризуется, снова затвердевает, несмотря на нагрев, и превращается в чёрный фосфор, который плавится уже лишь при 560 °С, как атомарное вещество. Сера плавится при 115 °С в молекулярную жидкость, но около 160 °С её вязкость резко возрастает примерно на 3,5 порядка величины в результате полимеризации. Несмотря на нагрев, происходит частичное затвердевание (полное затвердевание соответствует увеличению вязкости на 15 порядков величины). Повторное разжижение до вязкости  $10^{-3}$  Па\*с приходится на температуру около 400 °С, в атомарной полосе.

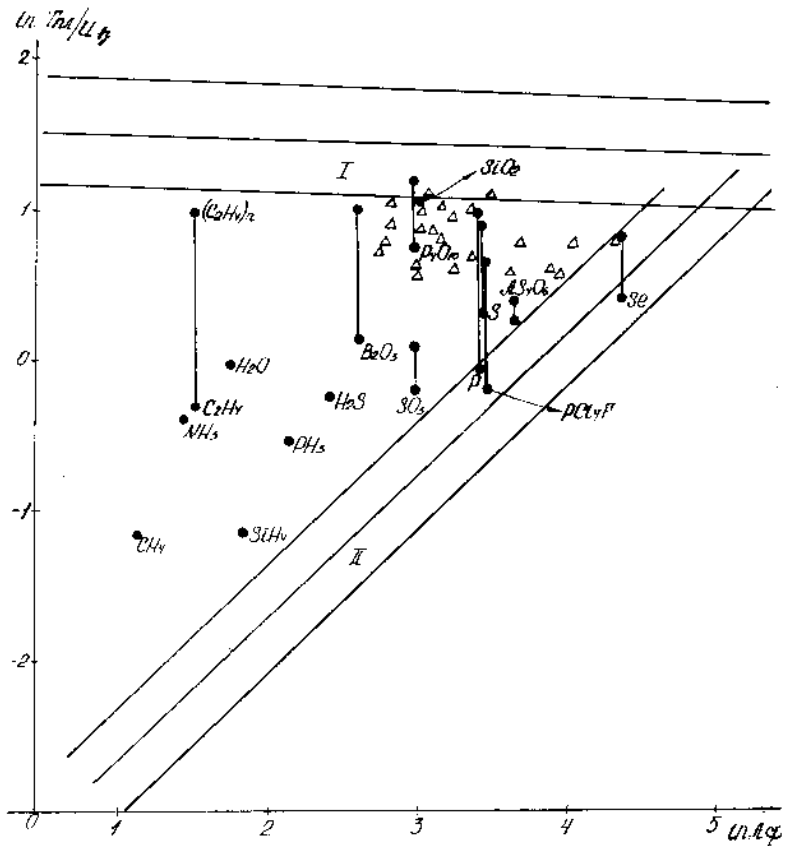


Рис. 6.20. Превращения, сопровождающиеся переходами из молекулярной полосы в атомарную.

Изменение объёма и тепловой эффект таких превращений много больше, чем у обычных фазовых переходов. Высокотемпературные (более атомарные) структуры имеют большую плотность и повышенную энергию связи. Подобные превращения с изменением температуры плавления претерпевают также  $P_2O_5$ ,  $SO_3$  и др. Ряд примеров имеется в монографии Уразовского [116]. Разность температур плавления модификаций во многих случаях меньше, например 40 - 200 К, и полного перехода из молекулярной полосы в атомарную не происходит, наблюдается лишь частичный сдвиг.

Интересно, что легко стеклующиеся вещества, например, стеклообразующие окислы и оксидные стёкла в подобных корреляциях выступают как некоторое промежуточное состояние между атомарными и молекулярными веществами. Приведём примеры:

1) Температуры плавления стёкол и стеклообразующих окислов ( $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$  и др.) на корреляциях типа  $RT_{пл}/U_{ат} - A_{ср}$  (рис.6.18, 6.19) приходятся в основном на промежуточную область между атомарной и молекулярной полосами. Так,  $P_2O_5$  имеет две модификации и, соответственно, две температуры плавления, одна из которых лежит ближе к атомарной, другая - к молекулярной полосе.

Точка плавления кремнезёма  $\text{SiO}_2$  лежит ближе к атомарной полосе, а более лёгкого  $\text{V}_2\text{O}_3$  - к молекулярной. Очевидно, комплексы в  $\text{V}_2\text{O}_3$  обособлены значительно сильнее, а его степень молекулярности значительно выше по сравнению с  $\text{SiO}_2$ ; поэтому  $\text{V}_2\text{O}_3$  плавится при  $450^\circ\text{C}$ , много ниже  $\text{SiO}_2$  ( $1710^\circ\text{C}$ ), хотя энергия связи или теплота атомизации их примерно одинаковы.

2) Аномалии кинетических свойств в силикатных расплавах, в частности, около  $870^\circ\text{C}$ , являются качественно такими же, как и соответствующие аномалии при полимеризации. Нормальное понижение энергии активации при нагреве сменяется около  $870^\circ\text{C}$  аномальным повышением величины  $E = RT \frac{d \ln \eta}{d \ln T}$ , например, вдвое, на интервале в несколько десятков градусов. Нормальное разрыхление структуры при нагреве сменяется аномальным упрочнением её. Качественно такое же аномальное повышение вязкости и  $E$  происходит и при полимеризации, но в значительно больших размерах: у серы вязкость повышается при нагреве на 3,5 порядка, у фосфора и этилена более чем на 10 порядков величины. Практически при нагреве происходит почти полное обратное затвердевание.

Такую аномалию кинетических свойств в силикатных расплавах можно рассматривать как небольшой сдвиг при нагреве в сторону более атомарной структуры.

3) Системы со средним атомным весом 50 и выше обычно представляют собою типичные атомарные вещества; при  $A_{\text{ср}}$  10 и менее находится область типичных молекулярных жидкостей, таких как вода или органические углеводороды. Стеклообразующие окислы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  относятся к переходному интервалу  $A_{\text{ср}} = (14 - 20)$ , где встречаются как атомарные, так и молекулярные вещества, а также переходные формы.

Отметим, что стекла (точнее - легко стеклующиеся вещества) выступают как переходные формы уже в ранее рассмотренных корреляциях, например, на рис 6.6., то есть на зависимости показателя “n” уравнений  $E \sim T^{-n}$  от квантового параметра  $h\nu/kT$  или от  $S$ ,  $A_{\text{ср}}$ . Здесь также стекла выступают как предельный случай или край полосы атомарных веществ, в которой показатель n убывает примерно до 1; но при дальнейшем увеличении параметра  $h\nu/kT$  происходит уже скачок в область молекулярных веществ, где значения показателя n значительно больше - до 5.

В легко стеклующихся веществах, и в частности, в стеклообразующих окислах, происходит уже достаточно глубокое обособление комплексов типа  $\text{SiO}_{44+}$ ; энергия связи в комплексе может, например, вдвое превышать энергию межкомплексных взаимодействий. Жесткость структуры и величины  $E$  для перегруппировок внутри комплекса могут намного превышать значения жесткости и  $E$  для межкомплексных перегруппировок.

Типичные атомарные и типичные молекулярные вещества кристаллизуются сравнительно легко; у промежуточных и переходных форм кристаллизация протекает труднее; причиной этого является, видимо, то, что у таких веществ кристаллизация сопровождается значительным изменением степени молекулярности, перераспределением общей жесткости структуры между внутри- и межкомплексными связями ([204], см. также ниже). Поэтому такие переходные формы легко стеклуются.

#### 6.5.4. РАЗМЯГЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ НАГРЕВЕ. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Согласно традиционным представлениям, энергия активации  $E_x$  химической реакции выражает прочность связей, разрываемых или ослабляемых в элементарном акте реакции, поэтому  $E_x$  должна зависеть от температуры примерно столь же слабо, как и энергия связей. Производная  $dE/dT = \Delta C$  есть разность теплоемкостей в активированном и исходном состояниях и должна иметь величину порядка не более  $R$ . При  $E \approx 100$  кДж получается слабая температурная зависимость  $dE/E \cdot dT \approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Согласно предлагаемой модели, стабильность внутримолекулярной структуры, как и структуры вязкой жидкости, связана с величиной атомарных квантовых эффектов и должна, вместе с интенсивностью квантовых поправок, быстро убывать при нагреве в интервале затвердевания,  $E_x \sim T^{-n}$ . Можно ожидать, что структура молекул в жидкости, как и структура самой вязкой жидкости, “размягчается” при нагреве.

Зависимость  $E_x \sim T^{-n}$ , как и зависимость  $E_v \sim T^{-n}$  в предыдущих разделах, удобнее выявить по виду корреляции  $d \ln K / d \ln T - \ln K$ , угловым коэффициент которой равен  $n+1$ , или по интенсивности компенсационных эффектов (КЭФ), которая пропорциональна производной  $dE/dT$ . Задача облегчается тем, что данные по КЭФ реакций неоднократно рассмотрены и систематизированы.

Компенсационным эффектом в кинетике обычно называют параллельное изменение предэкспонентного множителя  $k_0$  и энергии активации  $E$  в ряду подобных реакций или процессов переноса. Часто изменения  $k_0$  на 50 - 100% компенсируют изменения  $E$ . Для констант равновесия КЭФ - это параллельное изменение предэкспоненциального множителя и теплового эффекта  $\Delta H$ .

Если процесс определяется стабилизирующими эффектами, энергия активации  $E \sim T^{-n}$  убывает при нагреве, то кажущаяся величина  $E$ , рассчитанная обычным способом по температурному коэффициенту  $d \ln k / d \ln T$ , будет в  $n+1$  раз больше истинной  $E = E_0 T^{-n}$ :

$$k = k_0 \exp(-E_0 T^{-n} / RT) \quad E = RT \, d \ln k / d \ln T = RT \, d(E_0 T^{-n} / RT) / dT = (n+1) E_0 T^{-n} = (n+1) E \quad (6.6)$$

Предэкспонентный множитель (кажущийся), который определяют как  $k/\exp(-E/RT)$ , также будет искажён соответственно искажению величины  $E$ , будет завышен в  $\exp(nE/RT)$  раз по сравнению с физической величиной  $k_0$ , что и компенсирует кажущееся завышение  $E$ .

В ряду подобных реакций от одной реакции к другой изменяется величина  $E$ . Истинное значение предэкспонентного множителя  $k_0$  определяется, например, частотой атомарных колебаний и мало меняется от одной реакции к другой. Из формул (6.6) видно, что получится компенсационный эффект с высокой степенью компенсации  $\alpha$ :

$$\alpha = d\ln k_0/d(E/RT) = n/(n+1) \quad (6.7)$$

Можно сказать, что сами по себе такие компенсационные эффекты - явление нефизическое; это корреляция двух взаимосвязанных и взаимообусловленных искажений  $E$  и  $k_0$ , возникающих при существующем способе обработки опытных данных. Физически интересный факт здесь состоит в том, что компенсационный эффект с высокой степенью компенсации свидетельствует об интенсивной температурной зависимости энергии активации,  $E \sim T^{-n}$ . Неучёт этого обстоятельства, традиционное предположение о постоянстве  $E$  и является причиной обсуждаемых искажений  $E$ ,  $k_0$ .

Если показатель  $n$  зависимости  $E \sim T^{-n}$  колеблется, как обычно, в пределах от 1 до 4, то для степени компенсации КЭФ  $\alpha = n/n+1$  получаются значения от 50 до 80 %. “Механизм” возникновения компенсационного эффекта удобно проследить по политерме электропроводности бисиликата натрия, обсуждавшейся выше, рис. 6.10. Здесь энергия активации выражается угловым коэффициентом под касательной к графику, а предэкспоненциальный множитель - отрезком, отсекаемым на оси абсцисс. Более высоким значениям углового коэффициента и  $E$  соответствует и более высокие величины  $\ln k_0$ . Для твёрдого стекла получается постоянная энергия активации и, соответственно, нормальное физическое значение предэкспоненциального множителя  $k_0$  равно электропроводности простой жидкости, например, перегретого расплава соли типа NaCl. В интервале затвердевания происходят взаимосвязанные искажения  $E$  и  $k_0$  (рис 6.10).

Компенсационные эффекты многократно наблюдали, анализировали, в кинетике жидкофазных реакций. Интенсивные КЭФ изучены для процессов ионного обмена, комплексообразования, адсорбции, катализа и др. Им посвящён ряд обзоров (например, [208, 209]). Систематизация и обобщение данных по КЭФ для коэффициентов диффузии и вязкости в металлургических расплавах выполнены в [210].

Так, М.В. Волькенштейн в своей фундаментальной монографии [211] отмечает “весьма интересную экспериментальную закономерность... в самых

разнообразных процессах предэкспоненциальный фактор  $k_0$  меняется параллельно энергии активации  $E^*$ . Для примера приводятся 9 реакций транс-изомеризации, 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. Степень компенсации по этим данным получается равной:

$$\alpha = (12.7-4.2)/((46-15.8)*1000/1.98*533)=0.65$$

По данным [211] для другой серии реакций (денатурация протеинов) получается  $\alpha = 0,8$ . Выявляется и второй признак обсуждаемых КЭФ - завышенные значения предэкспонентного множителя. Для реакций второго порядка типа  $A + B \rightarrow AB$  физическое значение предэкспоненциального множителя - это полное число соударений молекул  $z$ . Действительные значения  $k_0$  получаемые при обработке данных, намного превышают число столкновений [211]. Это аналогично тому факту, что кажущиеся предэкспоненциальные множители  $D_0$ ,  $k_0$ ,  $1/\eta_0$  для процессов переноса намного превышают их физический предел - коэффициенты диффузии, электропроводности, обратной вязкости простой жидкости.

Таким образом, в кинетике жидкофазных реакций наблюдаются качественно такие же компенсационные эффекты, как и для рассмотренных выше процессов переноса. Энергия активации  $E_x$  реакций убывает при нагреве столь же интенсивно, как и энергии активации процессов переноса. Следовательно, внутримолекулярная структура размягчается при нагреве качественно так же, как и межмолекулярная структура вязкой жидкости, пропорционально  $T^{-n}$ . В таких случаях реакции ускоряются при повышении температуры не только (и не столько) из-за роста тепловой энергии  $RT$  и знаменателя дроби  $E/RT$ , сколько из-за понижения преодолеваемых энергетических барьеров  $E$ , уменьшения числителя; поэтому кажущиеся  $E$ , а значит и  $k_0$ , завышены.

Общая схема политермы энергии активации вязкости рассмотрена выше, на рис. 6.12; основные элементы этой схемы - участки  $E_v = \text{const}$  (твёрдого тела),  $E_v = 0$  (простой жидкости),  $E_v \sim T^{-n}$  - интервала затвердевания; эти участки разделены точкой стеклования  $T_{ст}$  и точкой перехода  $T_n$ . В данном разделе выяснено, что один центральный элемент такой политермы, участок  $E_x \sim T^{-n}$ , имеется и на политерме энергии активации химической реакции. Естественно возникает вопрос об существовании у политермы  $E_x - T$  других элементов, известных у политермы  $E_v - T$ , рис.6.12. Энергия активации химической реакции при достижении достаточно низких температур где-то очевидно, перестанет нарастать как  $T^{-n}$ . Стабильность прочных молекул при низких температурах, видимо, постоянна, как и у твёрдого тела,  $E = \text{const}$ . Если это так, то существует и переход от зависимости  $E \sim T^{-n}$  к интервалу  $E = \text{const}$ , то есть своего рода “температура стеклования” внутримолекулярной структуры.



С другой стороны, при достаточном нагреве уменьшающаяся  $E_x$  где-то, видимо, станет нулевой, как и  $E_v$ . Будет достигнуто состояние атомарной простой жидкости, в которой все перегруппировки атомов беспрепятственны, включая перегруппировки, соответствующие реакции.

#### 6.5.5. ДРУГИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ. УСРЕДНЕНИЕ СТЕПЕНИ МОЛЕКУЛЯРНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА И КАТАЛИЗ.

Так как эффекты, стабилизирующие внутримолекулярную структуру, являются в предлагаемой модели также дальнедействующими, то можно ожидать в растворе определённое усреднение степени молекулярности компонентов под действием общего поля дальнедействующих стабилизирующих эффектов, сил типа  $F_{ст}$ . Опытные данные подтверждают такое усреднение степени молекулярности. Молекулярная примесь, попадая в атомарный растворитель, обычно переходит в атомарную форму, и наоборот. Значительный материал по формам существования компонентов металлических и оксидных растворов был рассмотрен в ходе дискуссий по молекулярной и ионной теориям расплавов [30]. Приведем примеры.

1) Молекулярные вещества ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CS_2$  и др.), попадая в жидкое железо или другой металл, диссоциируют на атомы или ионы [30]. В частности, реакции дегазации имеют вид  $2[H] = H_2$ ;; равновесное давление водорода пропорционально квадрату его концентрации в железе, а не первой степени, как было бы при молекулярной форме существования газа в металле.

2) Молекулярные жидкости типа  $P_2O_5$ ,  $BiCl_3$ , попадая в ионный расплав, например, в металлургический шлак, принимают ионную форму. В 60-е годы, во время дискуссий по молекулярной и ионной теориям шлаков, было убедительно показано отсутствие в нём молекул. В частности, уже небольшая примесь молекул резко понизила бы поверхностное натяжение ионного расплава.

3) С другой стороны, тяжёлые элементы, которые в чистом виде находятся в атомарном состоянии, при взаимодействии с лёгкими элементами образуют молекулы и комплексы, степень обособления которых, или степень молекулярности, соответствует корреляциям рис. 6.18, 6.20. Так, никель и железо с  $CO$  образуют комплексные соединения,  $Ni(CO)_5$ ,  $Fe(CO)_5$  степень молекулярности которых примерно такая же, как у воды, а их точки на рис. 6.19. близки к точке воды.

Видимо, не бывает растворов, в которых одни компоненты существовали бы в атомарном, а другие в молекулярном состоянии; степень молекулярности компонентов раствора действительно усредняется.

Далее, если стабильность молекул связана с дальнедействиями, то в плёнке на подложке возможно изменение степени молекулярности и  $E_x$  под действием

поля подложки на больших расстояниях  $b$  от границы раздела, например, при  $b \approx 1 \text{ мкм}$ . Судя по данным об электропроводности плёнок, в них изменена степень диссоциации молекул на ионы.

Полученные корреляции (рис 6.20. и др.), можно, очевидно, применить к анализу катализа, к оценке каталитического действия в различных системах. Действительно, катализ можно рассматривать как понижение стабильности молекул, уменьшение энергий активации  $E$  и степени молекулярности, сдвиг реагентов от состояния молекулярного вещества к атомарному состоянию и, соответственно, к безактивационным перегруппировкам атомов. Часто необходимое каталитическое ускорение реакции достигается при понижении степени молекулярности  $\beta$  примерно до 30; в соответствии со средней линии корреляции рис. 6.20, для такого понижения степени молекулярности достаточно повысить средний атомный вес  $A_{\text{ср}}$  до 30.

Известно, например, что реакция  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$  ( $A_{\text{ср}} = 14$ ) не идёт без катализатора. Но если  $\text{CO}$  диффундирует через плёнку железа, то в нём она полностью диссоциирует на кислород и углерод,  $\beta = 1$ , и на выходе свободные атомы  $\text{C}$  и  $\text{O}$  беспрепятственно образуют равновесную смесь  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Плёнка железа может служить катализатором; для растворённых частиц средний атомный вес окружающего вещества составит около 56; молекулярные примеси диссоциируют в атомарном расплаве. Однако полной диссоциации, когда  $\beta = 1$ , не требуется; достаточно понижение степени молекулярности от  $\beta = 200$  у чистого  $\text{CO}$  до  $\beta = 30$ . Поэтому необязательно растворение  $\text{CO}$  в железе, достаточно адсорбция  $\text{CO}$  на поверхность железа. Такой процесс используется для цементации - науглероживания поверхностных слоёв стальных изделий [30].

Возможность оценок каталитического действия по величине  $A_{\text{ср}}$  подтверждается также тем фактом, что типичные катализаторы - это тяжёлые благородные металлы, такие как платина, палладий и др. Лёгкие элементы обычно не оказывают каталитического действия. Так, обсуждаемая реакция разложения  $\text{CO}$  не идёт на поверхности "своей" фазы - твёрдого углерода, но хорошо идет на поверхности палладия.

Водород и другие лёгкие примеси, попадая в адсорбционный слой на поверхности катализатора, понижают  $A_{\text{ср}}$  и тем самым уменьшают или уничтожают каталитическое действие; это значит, что они могут действовать как "каталитический яд".

Уже увеличение степени заполнения поверхностного слоя палладия молекулами  $\text{CO}$  понижает каталитическое действие по сравнению с состоянием малого заполнения. При полном заполнении поверхности молекулы  $\text{CO}$  "размягчаются" значительно меньше; действительно, если при заполнении на 10% основная частота колебаний  $\text{CO}$  по связи  $\text{C} - \text{O}$  понижается на  $280 \text{ см}^{-1}$  по

сравнению с газовой молекулой CO, то при 100%-ном заполнении поверхности эта частота понижается лишь на  $190 \text{ см}^{-1}$  [212].

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 тяжёлых ионов, таких как  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ? Подобное каталитическое "размягчение" молекул было бы подобно разжижению вязкого расплава тяжёлыми (малоквантовыми) примесями.

Известно, что константы скорости реакции органических веществ часто почти не изменяются при переносе реакции из газовой фазы в водный или органический растворитель. Это согласуется с обсуждаемой закономерностью, так как средний атомный вес реагентов и растворителя близки; при таком переносе средний атомный вес  $A_{\text{ср}}$  почти не изменяется и остаётся около 5. Степень молекулярности и стабильность молекул, видимо, почти не изменяются.

Уже из приведенных немногочисленных примеров видно, по нашему мнению, что предлагаемую модель вещества и полученные корреляции можно с успехом применять для оценок каталитического действия, причём эти оценки получаются очень простыми. И в этом вопросе перспективно предлагаемое представление о том, что стабильность внутримолекулярной структуры и энергии активации  $E$  зависят от "степени квантовости" атомарной системы, в простейшем варианте - от среднего атомного веса.

#### 6.5.6. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕЖДУ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ.

Согласно традиционным представлениям, стабильность меж- и внутримолекулярной структуры обусловлены разными взаимодействиями, например, ковалентными внутри молекулы и дисперсионными между молекулами. Энергия межмолекулярных связей обычно в десятки, сотни, даже в тысячи раз меньше по сравнению с внутримолекулярными, поэтому изменения слабых межмолекулярных связей не могут существенно изменить жесткость и стабильность внутримолекулярной структуры.

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  $F_{\text{сг}}$  типа (2.1), поэтому можно ожидать процессы перераспределения суммарной стабильности структуры и суммарной величины энергий активации  $E_s = E_x + aE_v$  между внутри- ( $E_x$ ) и межмолекулярным ( $E_v$ ) слагаемыми;  $a$  - весовой множитель. Часть  $E_x$  может переходить в  $aE_v$ , и наоборот. В квантовой области уже переориентация спина атома как бы увеличивает жесткость одних его связей и уменьшает жесткость других. При

антипараллельных спинах атомы могут образовать, как известно, более сильно взаимодействующую пару, чем при параллельных. Так, если в цепочке из 3-х атомов А-В-С спин атома А направлен вверх, а у атома С - вниз, то переориентация направления спина среднего атома В от верхнего к нижнему приведет к упрочнению связи А-В и ослаблению связи В-С.

Рассмотрим опытные данные.

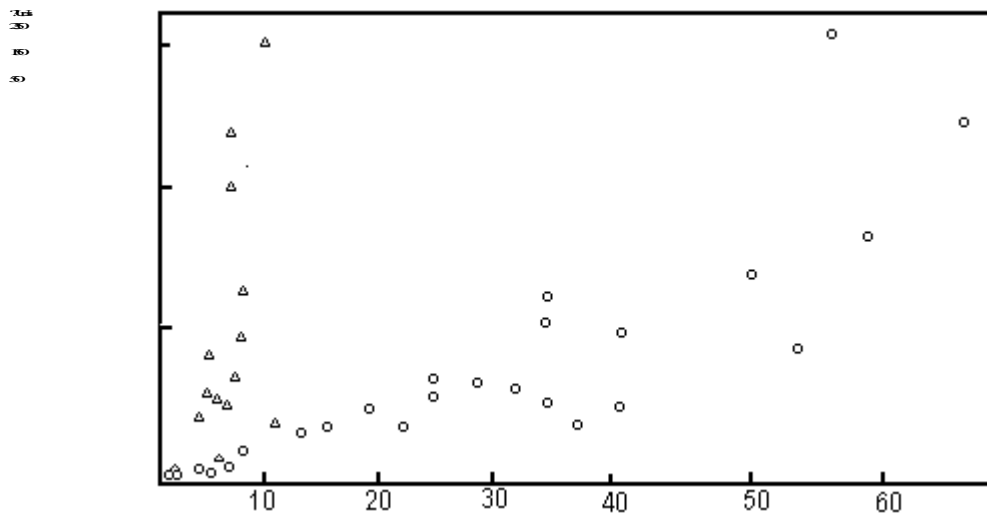


Рис.6.21. Расчётное изменение энергии внутримолекулярных связей  $DU_{вз}$  при кристаллизации(треугольники) и конденсации (кружки) молекулярного вещества.  $dH$  - теплота процесса (кДж/моль).

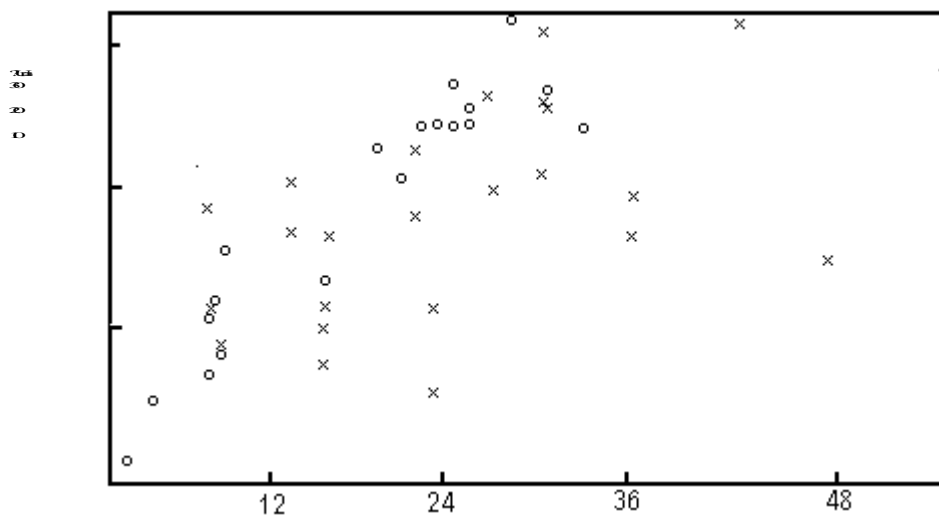


Рис. 6.22. Расчётное изменение энергии внутримолекулярных связей  $DU_{вз}$  при растворении (кружки) и адсорбции (крестики) молекулярного вещества.  $dH$  - теплота процесса (кДж/моль).

1) Изменение жёсткости внутримолекулярных связей можно проследить по изменению частот  $\nu$  колебаний по данным связям. Частота при данном потенциале пропорциональна  $U_{вз}^{1/2}$ . По традиционным представлениям, жёсткость  $D = d^2U/dx^2$ , энергия внутримолекулярных связей, а, следовательно, и частота, не должны заметно изменяться при изменении стабильности межмолекулярной структуры, например, при затвердевании. Однако 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. Значительность этих опытных данных, как и многих других принципиальных фактов, отмечал Я.И. Френкель [5].

Так, при кристаллизации воды частота  $\nu$  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.

На рис. 6.21 данные по изменению частот  $\nu$  при кристаллизации для 20 жидкостей приведены в координатах  $\Delta U_{вз} - \Delta H_{пл}$ . В среднем расчётное  $\Delta U_{вз}$  почти на порядок величины превышает теплоту плавления  $\Delta H_{пл}$  (в предыдущем примере у воды - в 6 раз). “Размягчение” молекул при кристаллизации является достаточно общим явлением.

2) При конденсации паров частоты  $\nu$  также обычно понижаются (см. рис. 6.21) причём расчётное понижение прочности внутримолекулярной связи  $\Delta U_{вз}$  в этом случае относительно меньше; оно примерно равно теплоте процесса конденсации  $\Delta H_{исп}$ . Относительную малость  $\Delta U_{вз}$  можно связать с малой величиной вязкости,  $E_v$  и стабильности структуры жидкости в точке кипения. При переходе паров в перегретую простую жидкость ( $E_v = 0$ ) обсуждаемые изменения частот будут, вероятно, незначительны; если нет нарастания жесткости межмолекулярной структуры ( $E_v = 0$ ), то нет и заметного размягчения внутримолекулярной структуры.

В интервале затвердевания, при переходе от состояния простой жидкости до точки стеклования можно ожидать большого понижения частот  $\nu$ .

Подобное “размягчение” молекул наблюдается и при адсорбции. Так, в упоминавшемся примере адсорбции СО на палладии основная частота по связи

C-O понижается с 2170 до 1890  $\text{см}^{-1}$ , то есть на 280  $\text{см}^{-1}$  [212] (на 14%), расчётное уменьшение энергии связи C - O составит 28%, а величина энергии, как бы переходящей на внемолекулярные связи, получается равной 300 кДж. Вся теплота адсорбции составляет лишь 150 кДж.

3) Аналогичное изменение частот  $\nu$ , то есть перераспределение жёсткости структуры между внутри- и межкомплексным слагаемым, между  $E_v$  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  $\text{см}^{-1}$ , энергия связи как бы убывает на  $2 \cdot 40/800$ , то есть на 10%. Уменьшение жёсткости структуры внутри комплексов Si - O сопровождается увеличением энергии активации вязкости примерно вдвое, [123], то есть ростом стабильности межкомплексной структуры, каркаса жидкости.

4) Таким же перераспределением жёсткости можно объяснить тот факт, что молекулярные жидкости при прочих равных условиях начинают при охлаждении интенсивно увеличивать вязкость ( затвердевать ) раньше, и увеличивают  $\eta$  при охлаждении быстрее, чем атомарные вещества или стеклующиеся жидкости. Наличие жесткой структуры внутри молекул способствует твердению межмолекулярной структуры.

#### 6.5.7. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ.

Согласно традиционным представлениям, кристаллизация есть упорядочение, переход беспорядок - порядок; кристаллизация молекулярных веществ отличается от кристаллизации атомарных лишь тем, что упорядочиваются и закрепляются на своих позициях не атомы, а молекулы; термодинамические характеристики кристаллизации молекулярных и атомарных веществ в расчете на моль должны быть примерно одинаковыми.

Но анализ справочных данных по термодинамическим параметрам плавления молекулярных веществ сразу показывает, что данные закономерности традиционной модели не выполняются; у молекулярных веществ термодинамические характеристики плавления и их зависимости качественно иные. Получается следующий интересный и неожиданный результат: правила Линдемана в форме  $S_{вз} = 5R$  и Гильдебранда  $\Delta S_{пл} = R$  выполняются, но не для молекул, как следует по традиционной теории, 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 данные по предельным углеводородам. Другие гомологические ряды дают примерно такие же результаты.

Таблица 6.1.

	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
S <sub>вз</sub> /R, Г-ат	4,02	4,26	4,30	4,51	4,38	5,19
S <sub>вз</sub> /R, Г-моль	17,38	19,99	23,14	25,66	24,43	28,77
ΔS <sub>пл</sub> /R, Г-ат	0,40	0,44	0,40	0,44	0,30	0,44
ΔS <sub>пл</sub> /R, Г-моль	7,02	8,81	9,29	11,48	8,4	14,03

Из таблицы видно, что как изменение энтропии при плавлении  $\Delta S_{\text{пл}}$ , так и сами значения энтропии межмолекулярного взаимодействия  $S_{\text{вз}}$  в расчёте на молекулу отнюдь не остаются постоянными. Они растут примерно пропорционально размеру молекул и намного превышают нормальные для традиционной модели (или для атомарных веществ) значения  $S_{\text{вз}}=(4 - 6)R$ ,  $\Delta S_{\text{пл}} = R$ . Если для атомарных веществ в точке плавления  $S_{\text{вз}} = 5R$ , то для CH<sub>4</sub> - 6R, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - 17,3R, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - 28,8R.  $\Delta S$  в этом ряду возрастает от 1,3R до 7R и 14R. Рост  $\Delta S$  с размером молекул отражается также в следующем: “Справочник химика” рекомендует для оценок  $\Delta S_{\text{пл}}$  простых веществ величину 1,25R, для небольших молекул неорганических соединений 3R, а для более крупных молекул органических соединений - 6R. Почти постоянной остаётся средняя энтропия взаимодействия  $S_{\text{вз}}$  на 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. Кристаллизация идёт примерно при тех же параметрах взаимодействия атомов, как и у атомарных веществ, и так, как будто упорядочиваются и закрепляются на своих позициях не молекулы, а составляющие их атомы; молекулярная природа вещества как бы не влияет на кристаллизацию.

Таким образом, предсказания традиционной модели не оправдываются. Выполняются скорее выводы предлагаемой модели о том, что стабильность межмолекулярной структуры (то есть вязкость и прочность) определяется общей степенью квантовости, обусловленной взаимодействием по всем связям, как по внутримолекулярным, так и по межмолекулярным.

Отметим, что выше уже был получен подобный результат: в параграфе 6.2. выяснилось, что рост квантового параметра вследствие упрочнения внутримолекулярных взаимодействий изменяет температуру плавления вещества в такой же степени, как и рост  $h\nu/kT$  вследствие упрочнения связей между молекулами. По традиционным представлениям, кристаллизация молекулярного вещества полностью определяется одними лишь

межмолекулярными взаимодействиями; здесь выясняется, что она зависит от внутримолекулярных связей.

По традиционным представлениям, молекулярный кристалл - это совокупность слабо взаимодействующих молекул, энергия связи которых близка к теплоте испарения (на молекулы), и составляет, например, у льда лишь 45 Кдж/моль, меньше 5% общей энергии межатомных связей. Однако приведенные данные показывают, что в действительности молекулярный кристалл значительно ближе к атомарному; при образовании такого кристалла значительная часть энергии как бы переходит с внутримолекулярных связей на межмолекулярные, а при кристаллизации закрепляются на своих позициях не молекулы, а скорее отдельные атомы. Так, теплота испарения кристаллического иода на молекулы  $J_2$  невелика, 62 Кдж/моль, (меньше, чем у ртути). Однако, судя по температуре плавления (387К) и другим данным, кристаллический иод близок к атомарному кристаллу, в котором все межатомные связи равноценны и нет выделенных группировок с более интенсивным взаимодействием по внутренним связям. Молекулы  $J_2$  не существуют в кристалле иода, они образуются лишь при испарении его.

#### 6.5.8.ПРОСТАЯ АТОМАРНАЯ МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ЖИДКОСТЬ.

Часто полезно рассмотреть то предельное состояние, к которому ведут данные изменения, даже если это состояние трудно реализовать. Рассмотрим вопрос - какая требуется температура, чтобы молекулярная жидкость превратилась в атомарную? Такой воображаемый нагрев можно представить протекающим при постоянной плотности, равной, например, плотности в точке кипения. Ясно, что при какой-то достаточно высокой температуре произойдет распад молекул. Согласно традиционным представлениям, температура такого превращения определяется условием диссоциации молекул; ее можно оценить по формуле  $T_p = U_{вз}/RT$ . Получаются очень высокие температуры, для воды, например, порядка 50 000 К. С позиций предлагаемых представлений температура такого перехода  $T_p$  будет намного ниже, так как здесь требуется не разрыв связей, как по традиционным представлениям, а лишь достаточно глубокое размягчение внутримолекулярной структуры. При традиционном подходе жесткость структуры молекул представляется практически постоянной; в действительности при нагреве задолго до диссоциации произойдет "размягчение" молекул, подобное размягчению стекла; стабильность структуры молекул уменьшится, а затем полностью исчезнет,  $E_x = E_v = 0$ . У воды подобное состояние наступило бы, видимо, при температуре порядка тысячи или нескольких тысяч градусов; вместо молекулярной воды мы получили бы раствор атомарных водорода и кислорода - простую атомарную многокомпонентную жидкость.



При умеренной постоянной температуре приближение к атомарному состоянию, или к состоянию простой многокомпонентной жидкости достигается уменьшением средней “степени квантовости”, в простейшем случае - увеличением среднего атомного веса. Так, в упоминавшемся ряду галогенов  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$  водород, фтор и хлор являются типичными молекулярными жидкостями ( $T_{пл} = 14K$ ,  $53K$  и  $162K$ ), а иод является уже скорее атомарным веществом, имеет приведённую температуру плавления почти такую же, как и у атомарных веществ с равной прочностью связи ( $T_{пл} = 387 K$ ,  $RT_{пл}/U_{ат} = 0,015$ ).

Молекул и соединений в простой жидкости нет, существуют лишь растворы; следовательно, отсутствуют и химические реакции; те перегруппировки атомов, которые при более низких температурах (или меньших  $A_{ср}$ ) протекают как химические реакции, например, за 1 час, в простой жидкости идут как физические безактивационные процессы упорядочения атомов по сорту с характерным временем порядка периода атомного колебания.

В простой жидкости идут лишь физические процессы - расслоения, смешения, диффузионного образования растворов и др. В этом смысле простая атомарная жидкость - это система без “химической формы движения материи”, или “чисто физическая” система. Химические системы с характерными временами реакций (например, 1 час) образуются лишь при участии лёгких элементов и при не слишком высоких температурах. При этом теплота образования раствора простых жидкостей может быть примерно столь же большой, как и теплота соответствующей реакции образования молекулярного соединения в химически подобной системе из более лёгких элементов. Так, горение натрия в хлоре - характерная химическая реакция с образованием соединения  $NaCl$  и с значительной энергией активации  $E_x$ , расходуемой, в частности, на разрыв молекул  $Cl_2$ . Процесс соединения перегретых жидких цезия и иода химически подобен горению натрия в хлоре, но пойдёт, очевидно, как чисто физическое растворение, с практически мгновенным безактивационным ( $E_x = 0$ ) установлением локальных равновесий, с образованием непрерывного ряда растворов.

Отметим, что “химическая форма движения материи” становится незаметной также и при низких температурах, например, в твердом состоянии при  $T = T_{пл}/4$ ; скорость реакций становится ничтожно малой, а система опять представляется “чисто физическим” твердым телом, химически инертным. “Химическая форма движения материи” наблюдается в конденсированных системах в интервале температур от перегретой простой атомарной жидкости до твердого тела при пониженных температурах ( $T = T_{пл}/4$ ), то есть в переходной области от классической атомарной системы к квантовой. В чисто классических системах ( $h\nu/kT \ll 1$ ) химические реакции ненаблюдаемы, так как

идут практически мгновенно, в чисто квантовых ( $h\nu/kT \gg 1$ ) они практически не идут.

Реакции соединений, входящих в состав молекулярного твердого тела, видимо, практически не идут даже около температуры плавления. Правда, существует целая дисциплина - химия твёрдого тела. Однако она не изучает реакции между молекулярными соединениями в твердом теле; в основном рассматриваются реакции атомарных кристаллических веществ с газами или жидкостями, например, горение угля, окисление железа, реакции на поверхности твердого тела в жидком растворе.

## 6.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.

### 6.6.1. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

Перечислим основные результаты данной главы.

Показано, что все жидкости имеют интервал затвердевания длиной около 15 порядков величины по вязкости, от состояния простой жидкости до точки стеклования. Нарастание жесткости структуры в этом интервале можно описать уравнением  $E \sim T^{-n}$  при  $n = (1-5)$ , часто  $n = 2$ .

Превращение, соответствующее началу интервала затвердевания, подробно изучено у расплавов на основе железа около 1650 °С. Здесь многократно возрастает вторая производная вязкости по температуре, и при дальнейшем охлаждении и сама вязкость начинает все больше превышать теоретические значения  $\eta$  простой жидкости.

Интересно, что у многих кристаллических веществ выявляется "точка стеклования"  $T_{ст}$  с характерными изломами и скачками на политермах кинетических свойств, часто при температурах около  $0.8T_{пл}$ . Кристаллическое вещество ниже этой точки по кинетическим свойствам соответствует стеклу, а выше - затвердевающей высоковязкой жидкости.

Коэффициенты диффузии, ионной электропроводности и другие дают качественно такие же политермы, как и вязкость; изменение всех кинетических свойств обусловлено общим повышением жесткости структуры при охлаждении. При кристаллизации значительная часть интервала затвердевания проходит скачком, при постоянной температуре  $T_{пл}$ .

Если при затвердевании разделены упорядочение и нарастание вязкости, жесткости структуры и  $E$ , то основной тепловой эффект сопровождает рост  $\eta$  и  $E$ . Данные по теплоемкости позволяют выделить теплоту нарастания вязкости и  $E$  отдельно для температурных интервалов выше и ниже точки плавления, а также теплоту стеклования.

Показано, что "степень квантовости" вещества, величины  $h\nu/kT$ ,  $S$ ,  $A$  в большой мере определяют температуру плавления и параметры политерм вязкости.

Квантовый параметр определяет величину  $T_{пл}$  примерно в той же степени, как и прочность связи  $U_{вз}$ . "Наиболее квантовые" вещества имеют приведенные температуры плавления  $RT_{пл}/U_{вз}$  примерно на порядок величины выше, чем вещества с малой "степенью квантовости". У "наиболее квантовых" жидкостей нарастание вязкости при охлаждении начинается раньше и проходит интенсивнее.

Закономерности, выявленные для вязкости и других кинетических коэффициентов переноса, оказываются справедливыми и скорости химических реакций; формулы, найденные для  $E_v$ ,  $E_d$  и др., оправдываются и для энергии активации реакций  $E_x$ . Реакции часто дают компенсационные эффекты со степенью компенсации (50 - 80)%, что соответствует зависимости  $E_x \sim T^{-n}$ , при  $n = (2-5)$ . Это показывает, что внутримолекулярная структура "размягчается" при нагреве столь же интенсивно, как и межмолекулярная структура жидкости. Наиболее обособленными и стабильными являются молекулы в системах с наибольшими значениями  $h\nu/kT$ , или с наименьшим средним атомным весом. Вследствие дальнего действия стабилизирующих структуру эффектов "степень молекулярности" компонентов раствора обычно усредняется, что позволяет оценивать в ряде случаев эффект катализа.

Показано, что при кристаллизации, адсорбции, кипении и др. происходит перераспределение суммарной жесткости структуры между внутри- и межмолекулярной компонентой, и суммарной  $E_s = E_x + a \cdot E_v$  между энергией активации реакции  $E_x$  и вязкости  $E_v$ . При охлаждении жесткость межмолекулярной структуры в ряде случаев нарастает за счет ослабления внутримолекулярной; это также свидетельствует об их общей природе.

В настоящее время еще невелик обработанный материал по стабильности структуры молекул и по кинетике реакций. Тем не менее, достаточно ясно видны общие закономерности изменения вязкости и скорости реакций, общая природа стабильности внутри- и межмолекулярной структуры. Традиционная модель в кинетике реакций так же недостаточна, как и в анализе затвердевания.

В целом получается достаточно плодотворным, по нашему мнению, обобщение опытных данных на основе предлагаемой молекулярной модели. При традиционном подходе считается, что стабильность структуры определяется обычными короткодействующими химическими связями и коррелирует с энергией связи. В предлагаемой модели стабильность структуры определяется дальнедействиями, коррелирующими со степенью квантовости атомарной системы.

Материалы предыдущих глав 2-4 показывают, что на основе представления о стабилизирующих структуру эффектах можно планировать и ставить компьютерные и лабораторные эксперименты, которые дают в ряде случаев неожиданные, нетривиальные, интересные результаты. Материалы данной

главы свидетельствуют о том, что на основе этих представлений можно выявлять также нетривиальные и интересные корреляции. Выявляются также те искажения, деформации в существующих представлениях, к которым приводит господствующая традиционная молекулярная модель.

Конечно, нельзя сделать вывод о том, что затвердевание обусловлено атомарными квантовыми эффектами на основании одного лишь факта корреляции параметров затвердевания ( $S_{вз}$ ,  $T_{пл}/U_{вз}$ , и др.) со "степенью квантовости"  $h\nu/kT$ . Практически любые две величины так или иначе коррелируют, все свойства взаимосвязаны. Чтобы установить, что температура плавления определяется  $S_{вз}$  и  $h\nu/kT$ , нужно показать, что соответствующие корреляции являются наиболее чёткими, или имеют наибольшие коэффициенты корреляции; что формулы, выражающие температуру плавления через  $S_{вз}$  и  $h\nu/kT$ , позволяют вычислить  $T_{пл}$  с наименьшей средней ошибкой по сравнению с другими возможными формулами. Так и выполнялась статистическая обработка в данном случае. Практически корреляция, выражающая прямую физическую зависимость, достаточно явно отличается от случайной корреляции.

Приведенные здесь обобщения данных и корреляции выполнены в основном "вручную" и потребовали много времени; лишь в конце работы применялась компьютерная обработка. В настоящее время нетрудно поставить подобную работу с компьютером значительно эффективнее; нетрудно привлечь значительно большие массивы опытных данных, рассмотреть более широкий круг зависимостей, выполнить более широкую статистическую обработку, дать лучшее графическое оформление исследуемых корреляций, и т.д., особенно при отлаженном взаимодействии с международными информационными сетями и с соответствующими базами данных. Подобная компьютерная программа обработки справочных данных становится эффективнее, если обрабатывается большой массив разнообразных данных, проверяется влияние большего числа параметров, то есть проверяется больше гипотез. Эффективной может быть даже почти механическая работа компьютера, проверяющего подряд все возможные зависимости и корреляции и отыскивающего наилучшие из них.

Подобная программа должна быть способна решить, например, такую задачу: известны данные астрономических наблюдений, которыми пользовался Кеплер, требуется "открыть" законы Кеплера. При добавлении данных по свободному падению тел такая программа должна найти уравнения законов механики Ньютона (в той или иной форме), и т.д. Подобная обработка справочных физико-химических данных даст, очевидно, многочисленные, и, в том числе, интересные и неожиданные результаты.

Отметим, что в настоящее время встречается некоторое пренебрежение к работе с корреляциями и вообще к обобщениям опытных данных; иногда исследователь может с гордостью сказать, что он работает строгими методами

и, к счастью, никогда не занимался эмпирическими или полуэмпирическими зависимостями. Это можно рассматривать как пример деформации, искажения представлений под влиянием нашей чрезмерной веры в традиционную модель. Здесь сказывается убеждение в том, что идеологические основы молекулярной теории вполне и надежно установлены, и нужно лишь возможно более строго извлекать из традиционной модели новые решения, выводить новые следствия. Но сейчас становится ясно, что идеологию затвердевания нужно существенно пересматривать, и, следовательно, требуются широкие обобщения и систематизация разнообразных опытных данных, примером которых могут служить работы Я.И.Френкеля.

В данной книге потребовалась значительная работа по систематизации и обобщению опытных данных, чтобы дать приведенную общую схему изменения кинетических свойств (рис. 6.12.), удобную для сопоставления с молекулярными моделями. Плодотворные и обширные обобщения кинетических свойств раньше получали обычно лишь в таких работах, где они не связаны прямо со строгими молекулярными теориями затвердевания и прочности, например, в [31].

В настоящее время исследователи, занимающиеся молекулярной теорией затвердевания, в частности, компьютерным моделированием на молекулярном уровне, обычно удивительно мало интересуются данными по изменению кинетических свойств при затвердевании. Отсюда такой парадоксальный факт, рассмотренный выше: выполняется множество компьютерных экспериментов по моделированию твердого тела, и остается незамеченным, что все они дают "жидкостные" значения кинетических коэффициентов; или не замечается, что в компьютерной модели за время нескольких атомных колебаний завершаются процессы, требующие в действительности, например, нескольких лет.

## 7. РЕЗЮМЕ.

Во все это я все-таки не особенно верю.....

Из дискуссий.

В книге рассмотрено несколько десятков явлений, эффектов, зависимостей, связанных с кинетическими свойствами непростой жидкости и твердого тела, то есть с жесткостью структуры и с энергетическими барьерами  $E$ , которые преодолеваются при перегруппировках атомов. В каждом из этих вопросов выявляется принципиальная недостаточность современной теории, основанной на традиционной модели с классическим движением атомов и с обычными короткодействующими парными химическими связями. В результате выявляются искажения и деформации в истолковании таких явлений. Перечислим еще раз основные разновидности таких искажений.

Образуется разрыв, противоречие между теорией и экспериментом. В обсуждаемых вопросах к противоположным выводам приводят концепции, исходящие соответственно из молекулярной теории и из эксперимента. Часто этим противоположным концепциям удается "мирно сосуществовать", не замечая друг друга, каждой в своей нише - соответственно в теоретических и в прикладных или экспериментальных публикациях. Когда обстоятельства все же требуют их сопоставления, начинаются длительные и почти безрезультатные столкновения теоретиков и экспериментаторов.

Очень большие массивы опытных данных остаются незамеченными строгой молекулярной теорией. Так, теория практически не замечает все многочисленные эффекты дальнего действия, в которых кинетические и механические свойства вещества изменяются на расстояниях порядка коллоидного параметра от поверхностей раздела фаз, что в  $10^3$ - $10^4$  раз превышает дальнее действие обычных связей. Для практиков эти эффекты являются совершенно очевидными, тривиальными и служат основой при разработке новейших конструкционных материалов типа угле- и стеклопластиков.

Дальнее действие стабилизирующих структуру эффектов связано, очевидно, с дальним действием квантовых запретов, справедливых в пределах всей системы; один атом-фермион, приобретая определенные квантовые числа, тем самым "запрещает" любому другому атому системы иметь те же числа.

Разрабатываются обоснования, позволяющие "на законном основании" не замечать обширные массивы опытных данных. Так, для анализа механического и кинетического затвердевания наиболее показательны многочисленные, длинные и подробные политермы вязкости силикатов, боратов, полимеров, смол и других легко стеклющихся веществ. Но в строгой молекулярной теории высокая вязкость невозможна; поэтому указанные данные относят к "слишком сложным для анализа"; предполагается, что эти данные искажены влиянием ковалентности и направленности связи, несферичностью молекул и др. Наоборот, ограниченным данным по аргону придается непропорционально большое значение как "наиболее показательным", как "атому водорода" проблемы, так как из-за скудости материала противоречие эксперимента и теории у аргона не столь заметно. При этом специалисты компьютерного моделирования часто не интересуются характеристиками механического и кинетического затвердевания и незнакомы с ними. Здесь ясно видно известное явление - интуитивный подбор данных под господствующую идеологию; это один из психологических охранных механизмов, оберегающих сложившееся мировоззрение; поэтому "документ против идеологии бессилён".

Еще пример подбора данных выявляется при обсуждении "степени квантовости" атомов в интервале затвердевания. В настоящее время обычно

рассматривают лишь кристаллизацию, но не стеклование; берут лишь "наиболее ясные" данные тяжелых элементов в атомарном состоянии, но не рассматривают данные легких элементов и соединений. В результате получается вывод, соответствующий традиционной идеологии: затвердевание происходит обычно глубоко в классической области. Если же не руководствоваться этими "правилами отбора" и рассмотреть все данные, то мы убеждаемся, что точки плавления или стеклования в среднем совпадают с границей ( $h\nu/kT = 1$ ) квантовой и классической областей; затвердевание приходится на значения параметра  $h\nu/kT$  около единицы, с отклонением примерно до 10 у веществ, составленных из легких элементов, и примерно до 0,1 - у тяжелых. Затвердевание в среднем совпадает, следовательно, с переходом из классической области в квантовую и обусловлено, вероятно, нарастанием атомарных квантовых эффектов, в частности, квантовым "вымораживанием" части степеней свободы движения атомов. Это подтверждается четкими корреляциями характеристик затвердевания со "степенью квантовости" атомарной системы, с величинами  $h\nu/kT$ ,  $S$ .

В других случаях противоречие теории и эксперимента сглаживается, вуалируется объяснениями, специально построенными для истолкования данных в рамках традиционной идеологии, хотя бы ценой некоторых натяжек. Эти толкования рассмотрены в разделах по состоянию и истории вопроса. Такие "посильные" или предварительные объяснения, "компромиссные" концепции, в сочетании с многочисленными умолчаниями, с направленным подбором данных создают иногда весьма запутанную картину; бывает трудно убедить и в том, что в данном пункте существует противоречие существующей теории и эксперимента. Обычно можно ясно выявить такие противоречия с помощью компьютерных экспериментов, преодолевающих вычислительные сложности; положение здесь примерно такое же, как и в вопросе о затвердевании в начале дискуссий, до постановки специальных компьютерных экспериментов, когда считали, что появление дальнего порядка при кристаллизации вполне объясняет затвердевание. Следует, однако, отметить, что в настоящее время и вполне ясное выявление таких противоречий не избавляет от несогласия и дискуссий, так как наша приверженность традиционной модели укоренилась очень давно и очень прочно. Так, нет согласия и по вполне ясному, казалось бы, вопросу об отсутствии затвердевания в традиционной модели.

Выясняется неправдоподобная, даже комическая, курьезная ситуация: мы разрабатываем молекулярную теорию твердого тела и затвердевания на основе модели, в которой невозможны ни твердое тело, ни затвердевание; мы анализируем эффекты дальнего действия, квазикристаллические свойства и др. с помощью теории, в которой невозможны ни эти свойства, ни эти эффекты, и т.д. Однако из истории науки известно, что подобные, казалось бы, неправдоподобные ситуации, тем не менее существовали в различных областях

исследований, именно в момент перед "кризисом", или перед периодом качественной перестройки, ломки идеологии; подобная ситуация была и в "большой физике" перед "революцией" в начале века. В таких случаях традиционная теория оказывается в явном противоречии с многочисленными новыми накопившимися фактами, и это противоречие разрешается ломкой идеологии. Подобная трудная ломка предстоит, очевидно, и молекулярнокинетической теории конденсированных веществ (за исключением теории перегретых состояний некоторых "простых" жидкостей, к которым подходит кинетическая теория плотных газов). Такие ломки завершаются обычно лишь со сменой поколения исследователей.

Мы мыслим преимущественно системами классических атомов-шариков, притягивающихся и отталкивающихся; в затруднительных случаях ссылаемся на направленные или ковалентные взаимодействия. Такое мышление укоренилось на протяжении всей истории физхимии, и давно стало "коллективным бессознательным" физико-химиков, глубоко устоявшимся "нулевым постулатом" кинетической теории, который не требует не только обоснования, но даже упоминания. Часто сама такая традиционная модель не упоминается в тех или иных работах, но резкое "инстинктивное" неприятие вызывают факты или мнения, не согласующиеся с этой моделью.

Если же противоречие становится явным, появляется тенденция "не признавать" или опровергнуть соответствующие опытные факты, или хотя бы их истолкование, "пока не будет создана убедительная молекулярная модель". Происходят столкновения экспериментаторов и теоретиков, которые могут тянуться десятилетиями без существенного продвижения вперед. После подобных дискуссий нередко создается впечатление тупиковой ситуации. Характерными примерами таких столкновений и таких тупиков могут служить дискуссии 1985 г. по структурным перестройкам в жидких металлах и дискуссия 60-х годов по микрорасслоению в жидких эвтектиках, после которой за несколько десятилетий не опубликовано ни одной теоретической работы на эту тему.

Один из вариантов реагирования на выявляющиеся противоречия состоит в том, что данный вопрос или проблему мы "отставляем в сторону", перестаем его обсуждать, обходим "несколько смущенным молчанием". Подобным образом был, по выражению Р. Фейнмана, "примерно сто лет назад отставлен в сторону" вопрос о механизме турбулизации гидродинамического потока, о причинах генерации турбулентных пульсаций, когда выяснилось, что задачу не удастся решить в рамках общепринятого подхода на основе модели простой ньютоновской жидкости. Распространилось мнение, что "нам просто не хватает математических знаний, чтобы проанализировать систему гидродинамических уравнений".



В сущности, в значительной мере "отставлен в сторону" и исходный, фундаментальный вопрос - почему происходит затвердевание? "На чем держится" сама твердость или прочность твердого тела, какова ее природа? Почему одни и те же потенциалы или связи при температуре плавления дают и легко текущую жидкость, и твердое тело? По такому основополагающему вопросу мы, в сущности, не имеем сколько-нибудь проработанной концепции и удовлетворяемся замечаниями типа "кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении", высказанными в начале века или в прошлых столетиях; при этом даже подобных замечаний мало, и требуется значительная работа, чтобы составить хотя бы некоторую сводку мнений. Несмотря на обилие экспериментальных данных, требуется также значительная кропотливая работа, чтобы представить их в нужной форме и количественно характеризовать затвердевание, выяснить общую схему изменения кинетических и механических свойств при затвердевании, причем даже для этой цели требуется еще преодолеть целый ряд представлений, сформировавшихся с целью обойти или затушевать противоречия, к которым приводит традиционная модель.

Для радикального разрешения каждого из рассмотренных противоречий требуется осознание недостаточности традиционной модели и признание того факта, что жесткость и стабильность реальных структур обусловлены не короткодействующим отталкиванием атомов-шариков, но качественно иными эффектами с большим дальним действием; кристалл подобен не сжатой толпе, а скорее структуре, стабилизированной небольшим по энергии упорядочивающим полем, которое выражает атомарные квантовые эффекты. Жесткость структуры и выражающие ее энергии активации коррелирует не столько с энергией связи, сколько со "степенью квантовости" системы.

Выработался определенный алгоритм выявления противоречий и искажений, деформаций, в истолкованиях фактов и в концепциях, к которым приводит наша приверженность традиционной модели. Выработался и алгоритм, некоторая схема пересмотра таких вопросов с позиций предлагаемой модели. Эти алгоритмы оказываются плодотворными и приводят, по нашему мнению, к более адекватным непротиворечивым истолкованиям. Анализ с позиций предлагаемой модели нередко позволяет предвидеть необычные, нетривиальные результаты лабораторных или компьютерных экспериментов или корреляций. Так были задуманы и поставлены, например, лабораторные эксперименты по выявлению "застудневания" жидкости, по выявлению дальнего порядка в ней. Так планировались компьютерные эксперименты по выявлению нестабильности атомарных структур под нагрузкой, по упорядочению за несколько сотен шагов счета, по "жидкостному" поведению вещества и текучести структуры в традиционной модели в области твердого состояния. Из этих соображений были построены корреляции, свидетельствующие о "размягчении" внутримолекулярных структур при

нагреве, подобно структуре стекла, о понижении энергии активации химических реакций при нагреве,  $E_x \sim T^{-n}$ . Аналогично были получены корреляции, показавшие, что высокая степень квантовости веществ способствует их более раннему затвердеванию. Можно констатировать, что предлагаемый подход способствует получению интересных, нетривиальных результатов, то есть имеет эвристическую ценность.

В данной книге рассмотрены в основном те противоречия, и те дискуссии, которые проявились в ходе научных конференций двух циклов: по структуре и свойствам расплавов, а также по поверхностным явлениям в них. Но наша общая приверженность традиционной молекулярной модели привела, очевидно, к подобным же деформациям и в других вопросах обширной молекулярно-кинетической теории; их также можно выявить по выработавшемуся алгоритму и с успехом пересмотреть соответствующие концепции по приведенной схеме. Видимо, во многих областях исследований накопились подобные противоречия, осознанные или неосознанные, которые обходятся молчанием или дискутируются в острых столкновениях.

К настоящему времени в материаловедении, в физике и химии твердого тела, более целостно проводится принцип: подавляющее количество атомарных свойств и процессов в твердом теле определяется его реальной структурой, то есть дефектностью - концентрацией вакансий, дислоцированных атомов, дислокаций, и др.; теория каждого свойства строится на основе квазихимической кинетики возникновения и исчезновения дефектов, а также на основе их квазихимического равновесия. Взаимодействие дефектов в настоящее время, естественно, сводят к обычным короткодействующим химическим связям. Но материалы глав 4 и 5 убедительно показали, по нашему мнению,

что подобная квазихимическая трактовка плавления, фазовых переходов, масштабного фактора прочности и других явлений в ряде случаев оказывается недостаточной; учет стабилизирующих структуру дальних действий на расстояниях порядка коллоидного параметра позволяет успешно дополнить подобную квазихимическую трактовку структурночувствительных явлений. Можно надеяться, что рассмотрение по тому же алгоритму будет полезным и для других атомарных свойств твердого тела, которые в настоящее время описываются в материаловедении квазихимией дефектов. Эти свойства принадлежат, видимо, уже не обычной химии короткодействующих связей, но "химии надмолекулярных соединений", "F<sub>ст</sub>-химии".

Накоплен также огромный материал по механическим свойствам металлов и других конструкционных материалов; в настоящее время этот материал практически не имеет значительной теории на атомарном уровне; такие данные обычно имеют лишь пояснения на основе теории дислокаций. Было бы

интересно рассмотреть этот обширный материал также с учетом структурных F<sub>ст</sub>-дальнодействий.

Перечисленные противоречия, искажения, деформации, вызванные нашей приверженностью традиционной молекулярной модели, делают вполне понятными определенный застой в молекулярно-кинетической теории, или в теории атомарных свойств. Квантовая теория электронных свойств, которая прошла кризис, ломку идеологии и обновление в начале века, во многих областях вытесняет атомарные теории. Если в начале века физика твердого тела была практически полностью атомарной, то сейчас она состоит уже преимущественно из электронных теорий. Молекулярно-кинетическая теория нуждается, очевидно, в подобной же ломке и обновлении путем перехода от классической атомарной модели к квантовой.

Известно, что определенные положения сначала трудно воспринимаются, но, будучи раз поняты и достаточно ясно сформулированы, становятся вполне очевидными и не вызывают более возражений. "После труднопреодолимого перевала мы попадаем в благодатную долину, богатую научными результатами", которые "сами падают нам в руки", если удастся внести удачное изменение в глубокие идейные основания теории. Хотелось бы надеяться, что предлагаемый подход приближается к таким положениям и доведен до определенной ясности, или хотя бы может быть доведен до такой ясности в будущем. Во всяком случае, автор и другие исследователи, раз принявшие этот подход, далее уже твердо и убежденно придерживаются его и не сомневаются в его полезности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис М. История физики. - М.: Мир, 1970, 465 с.
2. Крокстон К. Физика жидкого состояния. - М.: Мир, 1978, 400 с.
3. Марч М., Том М. Движение атомов в жидких металлах. - М.: Metallurgia, 1980, 240 с.
4. Физика простых жидкостей/ Под ред. Г. Темперли. - М.: Мир, 1971, 206 с.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Л.: Физматгиз, 1959, 370 с. 6. Квантовые жидкости и кристаллы/ Под ред А.С.Боровика - Романова. Перевод с англ. - М.: Мир, 1979, 336 с.
7. Павлов В.В. Затвердевание и его молекулярная модель. - М.: Наука, 1985, 200 с.
8. Ющенко В.С., Гривцов А.О., Щукин Е.Д.//ДАН СССР, 1974, т. 215,1, с. 148 -152. 9. Справочник химика, т. 1. - Л.: Химия, 1971, 1071 с.
10. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник в 6-ти томах. - Л.: Наука, 1975-85.
11. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. - Мл Наука, 1985, 286 с.
12. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике, тома 1-9.

- М.: Мир, 1977.

13. Есельсон Б.Н. и др. Свойства жидкого и твердого гелия, - М.: Изд-во стандартов, 1978, 128 с.
14. Кубо Р. -В кн. Термодинамика необратимых процессов/ Перевод с англ. - М.; ИЛ, 1962, 178 с.
15. Павлов В.В., Манов В.П. //ЖФХ, 1977, 51,2,732-735.
16. Павлов В.В., Амдур А.М. //ЖФХ, 1976,50,4,968-972.
17. Дорфман Я.Г. Всемирная история физики. В 2-х частях. - М.: Наука, 1974 и 1979г., 350 и 320 с.
18. Джуа М. История химии/ Перевод с англ. - М.: Мир, 1975, 480 с.
19. Цейтен Г. История математики. В 2-х томах/ Перевод с нем. Гостехиздат, 1935, 426 и 385 с.
20. Павлов В.В. В сб. Тезисы докл. 3-ей научно-технической конференции УПИ. - Свердловск, издание УПИ, 1970 г., с. 53-54.
21. Павлов В.В. В сб. Физико-химические исследования металлургических процессов. Труды вузов РСФСР. №6,1976, с. 49-58.
22. Павлов В.В. Дис... доктора хим. наук. - Свердловск, УПИ, 1978,383 с.
23. Тапака М. -J. Phus. Soc. Jap., 1983, Vol. 52, 9, p.2970-2972; 1982, Vol.51, 10, p. 3075- 3078.
24. Баум Б.А. Металлические жидкости. - М.: Наука, 1979, 116 с.
25. Баум Б.А.,Хасин Г.А., Тягунов Г.В. Жидкая сталь. - М.: Металлургия, 1984, 208 с.
26. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок, - М.: Наука, 1986, 204с.
27. Белашенко Д.К. //Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо. 1960. №6, с. 89-93.
28. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. - Рига: Зинатне, 1972, 420 с.
29. Майборода В.П. //Украинский физический журнал. 1991, 6, 68-71; 1991, 7, 274-276; 1992, 3, 139-142; 1993, 2, 78-79.
30. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия порометаллургических процессов. Часть 2. - М.: Metallurgizdat, 1966, 720 с.
31. Кобеко П.П. Аморфные вещества. - М., Л.: Гостехиздат, 1952, 375 с.
32. Рейнер М. Реология. - М.: Наука, 1965, 704 с.
33. Прочность, устойчивость, колебания: Справочник. - М.: Гостехиздат, 1969, 805 с. 34. Иванова В.В. // Циклическая прочность металлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 45-98,
35. Регель В.Р., Слуцкер А.Б., Томашевский В.Д. Кинетическая теория прочности твердых тел. - М.: Наука, 1974, 302 с.
36. Ломоносов М.В. Избранные труды в 2-х томах, том 2. - М.: Наука, 1989, 420 с.
37. Fischer A., Watts B. – Austral J. Phys., 1972, vol. 25, p. 5-13.
38. Евсеев А.М., Лимберский А.Ф. //ДАН СССР, 1974, 1333-1335.

39. Панченков Г.М. Теория вязкости жидкостей. - М., Л.: Гостехиздат, 1947, 278 С, 40.
- Вилочек В.А. Алгоритмы истории. - Л. :Нева, 1990, с. 142-175.
41. Маннинг Д. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. - М.: Мир, 1971, 204с.
42. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела/ Перевод с англ. - М.: Мир, 1978, 715с.
43. Философская энциклопедия/ Гл. ред. Константинов Ф.В. Тома 1-5. - М.: Сов. энциклопедия, 1960-1970
44. Вернал Д. Наука в истории общества. - М.: ИЛ, 1956, 735 с.
45. Тростников В.Н. Научна ли "научная картина мира"?// Н.мир, 1989, N12, с. 257- 263.
46. Энгельс Ф. Диалектика природы. М.: Политиздат, 1982, 339 с.
47. Лапин А.И. Наука и природа // Наш современник, 1991, N8, с.135-144.
48. Шафаревич И.Р. Две дороги к одному обрыву //Н.мир. 1989, N7, с. 147-165.
49. Кропоткин П.А. Современная наука и анархия. - М.. Правда, 1990, 639 с.
50. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. - М.: Мир, 1977, том 1-2, 429с.
51. Харьков Е.И., Лысов В.П., Фёдоров В.Е. Физика жидких металлов. - Киев: Вища школа, 1979, 204с.
52. Ватолин Н.А. // Электрохимия и расплавы. - М.: Наука, 1974, с. 100-111.
53. Лойцянский А.Г. Механика жидкости и газа. - М.: Наука, 1973, 847 с.
54. Уббеллоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура. - М.: ИЛ, 1969, 296 С.
55. Стишов А.Н. //Успехи физ. наук. 1974, 114, I, с.3-40
56. Лагарьков А.Н., Сергеев В.М.//Успехи физ. наук 1978, 125, 1, с. 409-431.
57. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. - М.: Мир, 1969, 274 с.
58. Новохатский И.А., Архаров В.И , Кисунько В.З. //ДАН СССР, 1973, т.208, с. 334-337.
59. Френкель ЯМ. Введение в теорию металлов. - М.: Физматгиз, 1949, 286 с.
60. Филиппов Р.А. Теория соответственных состояний и подобия. - М.: Наука, 1982, 375с.
61. Толстой Л.Н. О жизни. Собр. соч. в 22 томах, т. 17. - М.: Художественная литература, 1984, 912с.
62. Евсеев А.М., Френкель М.Я.// ЖФХ, 1973, т.47, N5, с. 1333-1335.
63. Шпенглер О. Закат Европы. Изд-во Л.Д. Френкеля, Москва-Петроград, 1923, 590 с.
64. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. - М.,Л.: Изд-во иностр. лит., 1963, 198 с.
65. Борн М., Хуан К. Динамическая теория кристаллических решеток. - М.; И'Ш-М иностр. лит., 1958, 184с.
66. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. - М.: Наука, 1972, 282с.
67. Дембовский С.А., Чечеткина Е.А. Стеклообразование. - М.: Наука, 1990, 277с.
68. Alder В.У.- Phus. Lett. , 1964, vol.12, p. 317-319.
69. Rahman A.- Phus., Rev. A, 1964. vol. 136, p. 405-406.

70. Ashurst W. T., Hoover W. C. – Phus. Rev. Lett., 1973, vol.31, p. 206-207; Phus. Rev.A., 1975, vol.11 , N2, p, 658-659.
71. Carfinkel H.M.- J. Appl. Phus., 1966, vol.37, N5, p. 2169-2173.
72. Gostling E.M., McDonald I.R., Singer K.M. – Mol.Phus., 1973, vol.26, N5, p. 1475-1484.
73. Giccotti G., Jaccuci G., McDonald I.R. – Phus.Rev.A., 1976, vol.13, N1, p.426-436.
74. Эванс Д., Хэпли Д., Гесс З. Неньютоновские явления в простых жидкостях // Физика за рубежом, А, - М.: Мир, 1968, с.29-51.
75. Байрон Р., Кертис Ч. Удивительные полимерные жидкости. В сб.: Физика за рубежом - М.: Мир, 1968, с.52-74.
76. Регель В. Р., Слуцкер А, Б., Томашевский В. Д. Кинетическая теория прочности твёрдых тел.- М: Наука, 1974, 602 с.
77. Гиршфельдер Д., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961,702с.
78. Харьков Е.И., Лысов В.И., Фёдоров В.Е. Физики жидких металлов. - Киев: Вища шк., 1979,204с.
79. Глестон А., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций.- М.: Изд-во ИЛ. 1948,292с.
80. Корнфельд М. О., Рывкин М.М. //ЖЭТФ, 1939, Т.9, с. 595-599.
81. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. - Новосибирск: Наука, 1982, 355с.
82. Стрикленд-Констебл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации.-Л.: Недра, 1971, 206с.
84. Браун Н // Интерметаллические соединения,- М.: Металлургия, 1990, с.178-196.
85. Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., Гельчинский Б.Р. и др. Межчастичное взаимодействие в жидких металлах,- М.: Наука, 1979, 285с.
84. Семенченко В.К. Избранные главы квантовой механики.- М: Наука, 1972, 396 с.
85. Баженов А.М. Дисс... канд. физ.-мат.наук, Свердловск, УПИ, 1984.
86. Полухин В. А. Дисс...канд. физ.-мат. наук, Свердловск, УНЦ АН СССР, 1987.
87. Базылев А. В. Дисс...канд. физ.-мат. наук, Свердловск, УПИ, 1990,
88. Чесноков А. С. Дисс...канд.физ.-мат. наук, Свердловск, УНЦ АН СССР, 1990.
89. Назаренко В.И. Дисс... канд. физ-мат наук, Свердловск, УНЦ АН СССР, 1988.
90. Полухин В.А., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.-М.: Наука, 1979, N1(15).
91. Полухин В. А., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов.- М.: Наука, 1981, 323 с.
92. Юшенко В.С., Гривцов А.Г., Щукин Е.Д. // ДАН СССР,1976, т.219, N1,с.162-165.
93. Проценко С.И.,Скрипов В.П.//ЖФХ, 1981, т.55, №10, с.2481-2483.
94. Полухин В,А., Назаренко В.И., Ухов В.Ф. //ЖФХ, 1980, т.54, N3, с.102-107.

95. Вгадегу R.S., Druri T. – Trans Faraday Soc., 1979, vol.75, p. 1848-1852.
96. Tanaka M.- J. Phus.Soc.Jap., 1982, vol.51, N10, p.3075-3078,
97. Tanaka M.- J. Phus.Soc.Jap., 1983, vol.52, N9, p.2970-2972.
98. Hsu G.S., Rahman A. - J.Chem.Phus., 1979, vol.71, p,4974-4978.
99. Broughton J.Q., Gilmer G.H., Jackson K.A. Phus.Rev.Lett., 1982,49, N20, p. 1496-1500.
100. Мессбауэр Р. Резонансная спектроскопия у-излучения. М.: Знание, 1970, 130 с.
101. Скрипов В.П.//ЖФХ, 1986., №1, 175-179.
102. Корнфельд М.И. Упругость и прочность жидкостей. - М., Л.: Гостехиздат, 1951, 108с.
103. Жданов Г.С. Физика твердого тела. - М.: Изд-во МГУ, 1961, 164 с.
104. Григорович В.К. Жаропрочность и диаграммы состояния,- М.: Metallurgia. 1969, 448с.
105. Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота.- М.: Наука, 1976, 208 с.
106. Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М. Расплавы, т,2, N1, 1988, с.29 45.
107. Хантингтон Г. //УФН, 1961, т.74, N2, с.305-334; N3, с.461-483.
108. Харрисон У. // УФН, 1972, т. 108, N2, с.285-305.
109. Чистяков И.Г. Жидкие кристаллы. - М.: Наука, 1966, 182с.
110. Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.И. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. - М.: Metallurgia, 385 с.
111. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высоко-температурных расплавов.- М.: Наука, 1980, 186 с.
112. Баум Б. А., Тягунов Г. В., Третьякова Е. Е., Цепелев В. С.// Расплавы, 1991. N I, с. 16-33.
113. Павлов В, В., Апакашев Р.А., Лирова Б. И. //Расплавы, 1989, N4, с.47-53.
114. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф. Свойства металлических расплавов.- М.: Metallurgia, 1988, 304 с.
115. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.- М Наука, 1987,271 с.
116. Уразовский А. Н. Молекулярный полиморфизм.- М.: Наука, 1958, 204 с.
117. Френкель В.Я. Яков Ильич Френкель.- М.,Л.: Наука, 473 с.
118. Гегузии Я.Е. Физика спекания. - М.: Наука, 1967, 360 с.
119. Апакашев Р. А., Павлов В. ВУ/Расплавы, N4, 1992, с.97-100.
120. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров.- М.: Химия, 1974, 255 с.
121. Михин Н.М. Внешнее трение твёрдых тел. - М.: Наука, 1977, 221с.
122. Гладкий В.М. Дис... доктора 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. - М.: Metallurgizdat, 1960, 178 с.
126. Масленников Ю.И. Дисс... канд. хим. наук. - Свердловск, УПИ, 1979.

127. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. -Киев.: Вища школа, 1956 298с.
128. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах.- М.: Мир, I vi", 274с.
129. Вонсовский С.В. Магнетизм.- М.: Наука, 1971, 1032 с.
130. Chaikin P.M., Greene R.L. Phusics Today, 1986, vol.5, p.24-38.
131. Уббеллоде Р.А. Плавление и кристаллическая структура. - М.: ИЛ, 1982, 360 с.
132. Попель П.С. Дисс... доктора физ-мат. наук. - Свердловск, УПИ, 1988 .
133. Рабинович М.И., Сущик М.М. Регулярная и хаотическая динамика структур и течениях жидкости //УФН, 160, 1, 1990, с. 3-64.
134. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, т.7, Гидродинамика. - М. Наука, 1986, 620с.
135. Смирнов В. И. Курс высшей математики. Том 2,- М.: Наука, 1965, 655 с.
136. Современная кристаллография в 4-х томах. Том 3.- М.: Наука, 1981, 674 с.
137. Веснин Ю.И. О зависимости свойств кристалла от его размера.- Новосибирск Изд-во ИНХ СО АН СССР, 1979, 245 с.
138. Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1990, 282с.
139. Вол А.Е. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник и 4-х томах. - М.: Физматгиз. 1962.
140. Диаграммы состояния оксидно-солевых систем: Справочник в 2-х томах/ Под ( ред. Смирнова В.И. - М.: Физматгиз, 1965.
141. Шапаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. - М.: Гостехиздат, 1956, 182с.
142. Shechtman D., Blech I. – Phus.Rev.Lett., 1984, v. 53, p. 2477-2480.
143. Павлов В. В., Апакашев Р.А. /Журнал физ.химин, N1, 1986, 64-67 с.
144. Юм-Розери В. Введение в физическое металловедение. -М.: Металлургия, 1965, 384 с.
145. Панченков Г.М. Теория вязкости жидкостей. -М.,Л.: Гостехиздат, 1947, 278 с.
146. НабарроФ.Р., Базинский Э.С., Холт Д.Б. Пластичность чистых монокристаллов. - М.:, Металлургиздат, 1967, 306 с.
147. Ангелов Г.И. Ультразвук в промышленности.-М.: Металлургия, 1974, 147с.
148. С.А.Дембовский, Е.А.Чечеткина, С.А.Козюхин //ЖЭТФ,41, 2.С.74-76, 19Я5г.
149. Смирнов В.А. Дис. канд. хим наук. - Воронеж,ВПИ, 1983г.
150. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. - Новосибирск: Наука, 1978.
151. Паулинг Л. Природа химической связи. - М.-Л.: Госхимиздат, 1947, 440 с.
152. Новиков И. И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном.-М.: Металлургия, 1981, 168 с.
153. Упругость и неупругость металлов/ Перевод с англ. Шубиной Л.А. - М.: ИЛ,



1954,396с.

154. Маэно Н. Наука о льде.- М: Мир, 1988, 231 с.

155. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. - М.: Наука, 1989, 305 с,

156. Дерягин Б.А., Федякин Н.Н., Талаев Н.В. // Исследования в области поверхностных сил.-М.: Наука, 1974, с.49-59.

157. Булгадаев А.В. // Поверхностные силы в тонких плёнках и устойчивость коллоидов.- М.: 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,-М.: Наука, 1974, с. 198-205.

159. Киселёв А.Б., Лиопо В.А., Мецик Н.С. // Поверхностные силы в тонких плёнках.- М.: Наука, 1972, с.69-71.

160. Дерягин Б.В. Поверхностные силы в тонких плёнках и устойчивость коллоидов - М.: Наука, 1974, с. 5-11.

161. Бойдаренко Н.Ф., Нерпин С.В. // Исследования в области поверхностных сил.- М.: Наука, 1972, с.94-98.

162. Чураев Н.В., Горохов М.М. // Поверхностные силы в тонких плёнках и дисперсных системах.- М.: Наука, 1972, с.88-98.

163. Дерягин Б.В. // Исследования в области поверхностных сил.- М.: Наука, 1964,с.3-10.

164. Хлынов В.В., Пастухов Б.А., Грузман Б.М. // 100 лет теории капиллярности Гиббса. -Л.: Изд-во ЛГУ, 1972, с.190-192.

165. Найдич Ю.В., Костюк Б.В., Колесниченко Г.А., Шайкевич С.С. // Физическая химия сверхтвёрдых материалов.- Киев: Наукова Думка, 1975, с. 15-27.

166. Дерягин Б.В.//коллоидный журнал. 1940, N4, с.291-297.

167. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.- М.: Мир, 1979, 567 с.

168. Любенски Т.С., Пинкус Ф.А. Суперполимеры, ультраслабые твёрдые тела и агрегаты // Физика за рубежом.- М.: Мир, 1986, с.267-290.

169. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов.-2-е изд.- М.: Металлургия, 1978, 568.С.

170. Пух В.П. Прочность и разрушение стекла.- Л.: Наука, 1978, 156 с.

171. Набарро Ф.Р., Базинский З.С., Холт Д.Б. Пластичность чистых монокристаллов.- М.: Металлургия, 1967, 306с.

172. Сторыгина Г.Н. Теоретические основы получения льда рыхлой структуры.- Новосибирск: Наука, 1984, 141с.

173. Бельченко Т.Н., Губенко С.И. Неметаллические включения и качество стали. Киев: Техника, 1980, 268 с.

174. Таран В.А., Мазур С.Д. Эвтектики. - Киев: Наукова думка, 1071, 356 с,

175. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.С. Физико-химическая механика металлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1962, 176 с.
176. Будаев О.Р., Дерягин Б.В.//ДАН СССР, т.315, 1990, с.595-600.
177. Попель С.И. Теория металлургических процессов.- М.: ВИНТИ, 1971, 98 с.
178. Попель С.И. Теория металлургических процессов. - М.: ВИНТИ, 1978, 200 с.
179. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. - м.; Металлургия, 1994, 440с.
180. Рудаков Б.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия.- Новосибирск :Наука, 1968, 255с.
181. Пригожий И. Н., Дефей Р. Химическая термодинамика. - Новосибирск.: Науки, 1966, 440с.
182. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика. - М.: Изд во иностр. лит., 1953, 357с.
183. Кгатег Р., Меп К. - Ас1а СН«, 1984, v. А40, р.580
184. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах,- М.: Гостехиздат, 1957, 382с.
185. Павлов В.В., Попель СИ., Есин О.А. //ЖФХ, 37, 4, с.797-800.; 37, 3, с.622-627.
186. Cold R.Y., Ogbe G.Y. – Chem.Eng., 1969, vol.76, N11, p.192-194.
187. Столяров Е.А., Орлова Н.Г. Расчёт физико-химических свойств жидкостей' ('пра вочник.- Л.: Химия, 1976, 342 с.
188. ЗадумкинС.Н-//Доклады АН СССР, 1960, 130, 4, с, 1>6-129,
189. Найдич Ю. В., Перевергайло В. М., Григоренш Н. ф. В кн: Физическая химии границ раздела контактирующих фаз.-Киев: Наумова Думка, 1976, с. 165
190. Современная кристаллография в 4-х томах. Том 3. -М.: 1981, 674с.
191. Гегузии Я.Е. Пузыри. - М.: Наука, 1985, 175с.
192. Амдур А, М,, Гоголнн В. П., Даниленко В. В, // Международный семинар по химии ударных волн и У-е Всесоюзное совещание по детонации. Сб. докладов. Том I. - Красноярск, ГКНТ, АН СССР, 1991 г,
193. Скорород В.В., Солонин С.М, Физико-металлургические основы спекания порошков.-М.: Металлургия, 1984, 157с.
194. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов.- М : Металлургия, 1978, 567с.
195. Гарбер Р.И., Поляков Л.М. Исследование процессов приискания металлов.- Физика металлов и металловедение, 1961, 11,5, с.730-740.
196. Андриевский Н.А. Роль природы химической связи и дисперсности в формировании порошковых материалов // Порошковая металлургия, 1988, 8, с.40-47
197. Ребиндер П.А. Физическая химия флотационных процессов.- М.; Металлурпн дат, 1958, 284с.
198. Сумм Б, Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания.- М.: Химия, 1976, 219с.

199. Павлов В.В., Попель С.И. Адгезия расплавов и пайка материалов // Распланм, 1978, N3, 6-3-13,
200. Маннинг Д. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. - М: Мир, 1971, 204 с.
201. Сирингюлян Р.С.. Костанян К.А.//Стеклообразное состояние,- Ереван: Изд-во АН СССР, 1974, 323с.
202. Neuman G.M. – In:Diffusion process. n.y., 1971, p. 329-331.
203. Павлов В. В., Черняева Н. Ю. // Физико-химические исследования металлургических процессов. - Свердловск, издание УПИ, 1984, N12, с.64 67.
204. Павлов В.В., Благин Д.В., Апакашев Р.А. // Физико-химические исследования металлургических процессов. -Свердловск, Издание УПИ, 1987, N15.
205. Термодинамические свойства индивидуальных веществ /Под ред. акад. Глушко В.П.- М.; Наука, 1962-1968.
206. Менделеев Д.И. Основы химии.- М.-Л.: 1 осхимиздат, 1948.
207. Щека И.А., Чаус И.С., Митюрева Т.Т. Галлий. -Киев. Техиздат УССР, 1963, 296 с.
208. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств веществ, • М.: 1965, 405 с.
- 209 . Leffler J.E. – J.Org.Chem., 20, 1202, 1955.
- 210 . Шурыгин П.М. /Днсс... докт. тех. наук. - Свердловск, УПИ, 1967.
211. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1955г., 589с.
212. Калвер Р., Томпкинс Ф.// Катализ/ Перевод с англ. - М.: ИЛ, 1963, с. 79-148.
213. Ленинских Б. М., Телицын И. И Физико-химические закономерности модифицирования железоуглеродистых расплавов. - М.: Наука, 1986, 98 с.
214. Фистуль В. И. Физика и химия твердого тела (в двух томах) - М.: Металлургия, 1995, Т1.- 480, Т2.- 320 с.
215. Pauling L. Nature, 1985, v. 317, p. 512.

Çàúâèè ìà êîéâó ìàìðàâèÿðü ïî àâðàñó:

620144, ã. Åèðàððèíáóðä, óè. Êóéáúøáàà, 30

Óðàèüñèàÿ ãîñóàððñðááííàÿ ãîðí-ãáîéíâè÷ãñèàÿ àèàááèèÿ,

èàðáàðà òèèèè,

òàèãòííú 228-175, 294-423, òàèñ 225-415, êîä (3432)

Īāēīā Āāēāðēē Āāñēüāāē-  
Ī "ēðēçēñā" ēēīāðē-āñēīē ōāīðēē æēāēīñðāē è  
çàāāðāāāāīēy.

(Īāīāōīāēīā ēçīāīāēā òðāāēðēīīē ĩēāēōēyðīē ĩāāēē  
æēāēīñðē è òāāðāīāī òāēā)

ĒÐ N020256 ĩò 20.01. 1997 ā.

---

Īīēñāī ā ĩā-àðü 1.04.97 ā. Áōīāāā ĩēñ-ày, ōīðīàð 60ð84 1/16,  
Īā-àðü ĩēñēāy. Īā- ē. 24.5 Ó-.-ēçä. ē. . Òēðāæ 500. Çāēàç 637

---

Èçāàðāēūñēēē ōāīðð  
620144, ā. Āēàðāðēīāóðā, óē. Ēóéáúøāāā, 30  
Óðāēūñēāy āīñōāāðñðāāīīāy āīðīī-āāīēīāē-āñēāy àēāāāīēy,

Öāō 14 ĀĪÖ "Īēēāðāðēñò",  
ā. Āēàðāðēīāóðā, óē. Òóðāāīāāā, 20