

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФГБОУ ВПО ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НИУ)

На правах рукописи

Куц Дмитрий Анатольевич

**СТАТИСТИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
СТРУКТУРЫ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПРОСТЫХ
ЖИДКОСТЕЙ**

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к.ф.-м.н. А.Г. Воронцов

Челябинск 2014

Оглавление

Введение	4
1 Методы анализа структуры однокомпонентных жидкостей. Обзор литературы	9
1.1 Возникновение современных представлений о структуре жидкости	10
1.2 Структурные изменения в жидкой фазе	15
1.3 Проблемы получения и анализа экспериментальных данных о структуре жидкостей	20
1.4 Изучение модельных систем	22
1.4.1 Механические модели	22
1.4.2 Компьютерные модели	24
1.4.3 Подходы к описанию структуры моделей	26
1.5 Выводы	35
2 Методика анализа структуры неупорядоченных систем различной плотности	37
2.1 Методика выделения элементов межчастичного пространства	40
2.2 Методика сравнения систем различной атомной плотности. Построение параметра n	44

2.3	Сравнение различных методов анализа разбиения Вороного – Делоне	49
2.4	Выводы	52
3	Структура простых жидкостей при разных термодина- мических условиях	53
3.1	Модель твердых сфер	54
3.1.1	Построения моделей твердых сфер	55
3.1.2	Структурные изменения в модели твердых сфер . .	60
3.1.3	Анализ межчастичного пространства модели твердых сфер	76
3.2	Модель Леннард-Джонса	80
3.2.1	Общие свойства и построение моделей	80
3.2.2	Анализ структуры моделей Леннарда-Джонса	82
3.2.3	Поведение физических свойств Леннард-Джонсовских веществ при переходе к разреженным состояниям	83
3.3	Выводы	87
4	Изменение структуры металлических расплавов	88
4.1	Источники моделей (<i>Cs, Rb, Hg, Fe, Ga, Au</i>)	90
4.2	Анализ структуры моделей	91
4.3	Изменения свойств расплавов и изменения их структуры .	95
4.4	Выводы	99
	Основные результаты и выводы диссертации	100
	Литература	103

Введение

Актуальность темы. Изучение структуры неупорядоченных систем является важной задачей физики конденсированного состояния. Простые жидкости (межчастичный потенциал взаимодействия в которых можно считать парным, сферически симметричным и не насыщаемым) образуют широкий класс неупорядоченных систем. К простым жидкостям относят металлические расплавы, сжиженные инертные газы и некоторые молекулярные жидкости, например, жидкие O_2 , N_2 , CO_2 . Подобные вещества используются в промышленности как высокотемпературные теплоносители [1, 2], используются в технологиях суперкритической экстракции [3], применяются как активные среды в технологиях синтеза [4] и модифицирования полимеров [5]. Возможность варьирования физико-химических свойств простых жидкостей путем изменения термодинамических параметров используется как дополнительный способ воздействия на ход технологических процессов [6]. В жидкой фазе простых систем наблюдаются аномалии температурных зависимостей различных физических свойств, однако вопрос описания структурных изменений при этом остается нерешенным.

Экспериментальное изучение структуры жидкого состояния основано на данных дифракционных экспериментов и затруднено невозможностью извлечения из них информации о закономерностях взаимного расположения более чем двух частиц. Данные, полученные методами компьютерного моделирования, дополняют результаты эксперимента. Моделирова-

ние позволяет получить информацию о положении всех частиц системы. Однако анализ данной информации в случае неупорядоченных систем остается нетривиальной задачей. К настоящему моменту разработано множество способов анализа структуры компьютерных моделей неупорядоченных веществ. Однако данные методы являются малочувствительными к изменениям структуры, происходящим в жидкой фазе вдали от точки плавления. В связи с этим, цель настоящей работы заключается в установлении статистико-геометрических закономерностей в структуре однокомпонентных простых жидкостей, находящихся при разных термодинамических условиях, охватывающих весь диапазон существования жидкой фазы.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. разработать метод анализа атомной структуры простых жидкостей, основанный на разбиении Вороного-Делоне и пригодный для изучения систем любой плотности;
2. исследовать структуры жидкой фазы простых систем с разным характером межчастичного взаимодействия (модель твердых сфер, модель Леннард-Джонса, модели металлических расплавов) в широком диапазоне температур и плотностей;
3. проследить связь между изменениями свойств простых жидкостей и изменениями их структуры.

Научная новизна:

1. разработан метод анализа структуры однокомпонентных простых жидкостей, пригодный для количественного сравнения их структур во всем диапазоне существования жидкой фазы;
2. для простых жидкостей вдали от точки плавления впервые обнаружена связь между изменением атомной структуры и поведением динамических характеристик системы;

3. для расплавов металлов вдали от точки плавления впервые обнаружена связь между статистико-геометрическими параметрами и особенностями температурных зависимостей их физических свойств.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. новый метод анализа и сравнения структуры однокомпонентных простых жидкостей, пригодный для использования во всем диапазоне существования жидкой фазы;

2. положение о том, что однокомпонентные простые жидкости в относительно узкой области на фазовой диаграмме претерпевают качественные изменения структуры: переход от плотных систем к разреженным;

3. установлено соответствие между структурными свойствами простых жидкостей и их динамическими свойствами: обнаружено, что переход к разреженным системам сопровождается исчезновением аномальной дисперсии звука и изменением характера автокорреляционной функции скорости;

4. положение о том, что изменение атомной структуры простых жидкостей согласуется с особенностями на температурных зависимостях физических свойств.

Практическая и научная ценность работы состоит в том, что в ней развит новый метод анализа структуры однокомпонентных простых жидкостей, обладающий количественной точностью и общностью для систем с разными потенциалами межчастичного взаимодействия. Использование предложенного в работе метода позволило обнаружить, что в простых жидкостях происходит качественное изменение структуры, которое проявляется в нетипичном поведении некоторых атомных и электронных свойств. Это должно учитываться при разработке теоретических основ технологий, использующих жидкую фазу при таких условиях.

Например, для расплава Ga , который рассматривается как перспективный высокотемпературный теплоноситель для ядерных реакторов на быстрых нейтронах [2], можно прогнозировать вблизи бинодали появление минимума молярной C_V в интервале температур 1300 – 1700 К.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. VIII Российский семинар "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов" (Курган, Россия, 2006 г.);
2. 13-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Ростов-на-Дону - Таганрог, Россия, 2007 г.);
3. 13-я Международная конференция по жидким и аморфным металлам "LAM-13" (Екатеринбург, Россия, 2007 г.);
4. Первый Международный симпозиум "Плавление и кристаллизация металлов и оксидов" (Ростов-на-Дону, п. Лоо, Россия, 2007 г.);
5. XXXII Международная зимняя школа физиков-теоретиков "Коуровка" (Екатеринбург, Россия, 2008 г.);
6. X Российский семинар "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов" (Курган, Россия, 2010 г.);
7. 14-я международная конференция по жидким и аморфным металлам "LAM-14" (Рим, Италия, 2010 г.);
8. XIII Российская конференция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (Екатеринбург, Россия, 2011 г.);
9. XXVIII Международная конференция "Interaction of Intense energy fluxes with matter" (Эльбрус, Россия, 2013 г.);

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, включая 6 статей в журналах рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. В главе 1 выполнен обзор

литературы, посвященный становлению современных представлений о структуре жидкого состояния вещества и исследованию его структуры экспериментальными методами и методами моделирования. В главе 2 описана методика анализа структуры однокомпонентных простых жидкостей, основанная на статистико-геометрическом описании структуры системы в терминах межчастичного пространства. В главе 3 приведены результаты исследования структуры наиболее распространенных и хорошо изученных моделей простых жидкостей: модели твердых сфер и модели Леннард-Джонса. В главе 4 выполнен анализ структуры моделей металлических расплавов *Cs*, *Rb*, *Hg*, *Fe*, *Ga*, *Au*, приведено сопоставление большого количества экспериментальных данных по свойствам материалов и результатов анализа их атомной структуры.

Общий объем диссертации, включая 49 рисунков и 8 таблиц, составляет 119 машинописных страниц.

Глава 1

Методы анализа структуры однокомпонентных жидкостей. Обзор литературы

1.1 Возникновение современных представлений о структуре жидкости

На протяжении длительного времени считалось, что молекулы в жидкостях расположены совершенно неупорядоченно, и по характеру их взаимного расположения жидкости гораздо ближе к газам, чем к твердому телу. Такому положению вещей было несколько причин. После открытия Эндрюсом в 1869 году критической точки на кривой сосуществования жидкость – пар стало ясно, что возможен непрерывный переход из жидкой фазы в газовую. Несколько позже, в 1873 г., публикуется работа Ван-дер-Ваальса, согласно которой не существует принципиальной разницы между газом и жидкостью [8]. Кроме того, успехи молекулярно-кинетической теории Больцмана для газов стимулировали исследования, в которых жидкость представлялась как плотная газовая фаза [9].

В то же время было известно, что ряд свойств жидкой фазы близок к свойствам кристаллического состояния. Так молярные теплоемкости c_p металлов в жидком и твердом состоянии вблизи точки плавления мало отличаются, в то время как теплоемкости металлов в газообразном состоянии почти в два раза меньше [10]. Близкие значения принимают также величины удельных электросопротивлений расплава и твердой фазы металлов вблизи точки плавления [11], а также теплопроводность, плотность, магнитная восприимчивость.

В начале двадцатого века стали появляться исследования, непосредственно свидетельствующие о том, что расположение атомов в жидкости не является совершенно беспорядочным. Это были работы по изучению структуры жидкостей при помощи дифракции рентгеновского излучения [12], начало которым было положено работой Дебая и Шерера в 1916 году [13]. В этой работе, исследуя рассеяние рентгеновского излучения в бензоле, авторы обнаружили на фотопластинке довольно узкое дифрак-

ционное кольцо. Впоследствии Кеезом и Смиidt провели множество экспериментов с различными жидкостями [14, 15]: вода, этиловый спирт, этиловый эфир, жидкий азот, жидкий кислород, жидкий аргон, ртуть. Во всех случаях было обнаружено наличие дифракционных максимумов. Это свидетельствовало не только о пространственном упорядочении атомов в молекуле, но и об упорядочении самих молекул в жидкости.

Подобные исследования затем были проведены множеством авторов, среди которых особенно следует выделить работы Рамана и Стюарта [16, 18]. Подход Рамана заключался в том, что он рассматривал жидкость как непрерывную среду с локальными изменениями плотности, которые определялись из теории флуктуаций Смолуховского и Эйнштейна [17]. Возникновение дифракционных максимумов Раман объяснил интерференцией излучения, рассеянного на таких флуктуациях. Однако такой подход оказался справедлив лишь в области малых углов рассеяния. Предельный угол, при котором такое рассмотрение еще остается справедливым можно оценить из соотношения [17]:

$$2d\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \lambda, \quad (1.1)$$

где λ – длина волны рассеянного излучения, θ – угол рассеяния, d – характерное межмолекулярное расстояние. Этот предельный угол рассеяния соответствует примерному положению первого максимума интенсивности рассеянного излучения. В области больших углов рассеяния подход Рамана оказался не согласующимся с результатами экспериментов.

Стюарт предложил другой подход для объяснения максимумов в рассеянном излучении [18], который Френкель впоследствии назвал *микрористаллическим* [19]. Изучая рассеяние рентгеновского излучения в органических жидкостях, Стюарт пришел к выводу, что жидкость состоит из большого числа областей, молекулы в которых находятся в состоянии подвижной упорядоченности. Такие области были названы им *сиботак-*

сическими группами (от греч. *hibotos* – ковчег), причем резкие границы между такими областями, по мнению Стюарта, должны отсутствовать: области с высокой степенью упорядоченности во взаимном расположении молекул должны постепенно переходить в области с меньшей упорядоченностью. При этом Стюарт не отождествлял сиботаксические группы с областями, обладающими кристаллическим строением [12]. Стюарт предполагал также, что сиботаксические группы могут существовать и в газообразном состоянии при температурах значительно выше критической, причем главным фактором их образования является плотность (удельные объемы) [20].

Для количественного анализа структуры жидкости Дебай (1927) ввел в рассмотрение радиальную функцию распределения (РФР), которую обычно определяют следующим образом [21]:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 n} \cdot \frac{dN}{dr}, \quad (1.2)$$

где dN - среднее число атомов, центры которых находятся в шаровом слое с радиусами r и $r + dr$ вокруг данного атома, n - атомная плотность. Такая функция должна обладать следующими свойствами: при малых расстояниях $g(r) = 0$, т.к. атомы из-за отталкивания не могут подойти к друг другу ближе некоторого расстояния. Для больших расстояний РФР должна стремиться к единице, поскольку в этом случае атомная плотность частиц в шаровом слое будет просто стремиться к средней атомной плотности. Функцию $g(r)$ можно рассматривать, как относительную вероятность нахождения в системе пары частиц на расстоянии r друг от друга по отношению к вероятности однородного не коррелированного распределения.

Теоретическую основу современных дифракционных методов исследования структуры жидкости разработали Принс и Цернике (1927) [22]. Им удалось с помощью интегральной теоремы Фурье установить, как по

данным дифракционных экспериментов можно определить радиальную функцию распределения. Функция $g(r)$ может быть получена из экспериментальных данных по рассеянию излучений с помощью следующего соотношения

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n} \int_0^\infty [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq, \quad (1.3)$$

где $S(q)$ - структурный фактор, который можно найти по зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния θ ; q - модуль волнового вектора рассеяния, n - атомная плотность.

Первым приложением теории Принса и Цернике была работа Дебая и Менке по анализу интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в ртути [23]. Оказалось, что радиальная функция распределения имеет серию максимумов и минимумов, особенно резко выраженных на малых расстояниях. Следовательно, между частицами жидкости существуют предпочтительные расстояния, на которых найти пару атомов более вероятно, чем на других. Для количественного описания этого феномена используют положение первого максимума функции $g(r)$ и координационное число Z , которое определяют как среднее число частиц в первой координационной сфере и вычисляют по площади, ограниченной первым пиком функции $4\pi r^2 n g(r)$. Эти величины описывают ближний порядок в расположении атомов или молекул жидкости. Существует множество способов определения первой координационной сферы в жидкости, что приводит к различным способам вычисления координационного числа. Перечислим наиболее распространенные [21]:

- симметризация первого пика функции $rg(r)$;
- симметризация относительно максимума функции $r^2g(r)$;
- интегрирование до первого минимума функции $4\pi r^2 n g(r)$.

Заметим, что последний способ, как правило, дает наибольшие значения координационных чисел. Вблизи точки плавления для большого ряда

веществ координационные числа в расплаве и твердой фазе имеют близкие значения. Также близкие значения, как обсуждалось выше, имеют и некоторые другие свойства: электропроводность, теплоемкость и др. Совокупность данных фактов привела к появлению *квазикристаллической* модели жидкости [11], которая основывается на гипотезе о близости жидкого и твердого состояний. Одним из первых такую гипотезу выдвинул в 1925 г. Френкель [11]. В рамках такого подхода жидкость стали рассматривать как "возмущенный" тепловыми флуктуациями кристалл. Одними из первых работ в этом направлении были работы Кратки [24]. Для жидких металлов Кратки подбирал такую кристаллическую структуру, которая при учете смещений частиц вследствие теплового движения наилучшим образом соответствовала полученной из экспериментальных данных радиальной функции распределения. Так для ртути вблизи температуры плавления им было обнаружено, что гексагональная решетка с учетом теплового "размытия" наилучшим образом соответствует радиальной функции распределения, полученной из экспериментальных данных. Однако использование только одной кристаллической структуры в рамках такого подхода не позволяет описать функции $g(r)$, полученные из экспериментальных данных, для многих металлов [11].

Все рассмотренные выше работы показали, что расположение частиц в жидкости существенно отличается от такового в газовой фазе и что жидкости на масштабах длины порядка нескольких межатомных расстояний обладают некоторой структурой – ближним порядком.

1.2 Структурные изменения в жидкой фазе

Множество экспериментальных фактов указывает на возможность структурных изменений в жидкой фазе, которые могут происходить в относительно узких участках на фазовой диаграмме [25, 26]. Широко обсуждается вопрос о возможности фазовых переходов типа жидкость – жидкость [27, 28, 29], причем отмечается, что не существует никаких термодинамических запретов на их существование даже в однокомпонентных системах [30].

Большинство работ, в которых рассматривается изменение структуры жидкостей, связано с высокими давлениями. Впервые идея об изменении структуры жидкости при высоких давлениях возникла при исследовании кривых плавления. Как было замечено еще Бриджменом [31], вещества, кривая плавления которых имеет на некотором участке в координатах $P - T$ отрицательный наклон, при повышении давления испытывают фазовый переход кристалл – кристалл, после которого наклон кривой плавления вновь становится положительным (см. рис.1.1). Позднее, в 1962 г. советскими и американскими исследователями впервые были обнаружены максимумы на кривых плавления сначала теллура [32] и цезия [33], а затем и целого ряда других веществ [34]: бария, европия, сурьмы, серы, селена. Это позволило Стишову [34] выделить три типа фазовых $P - T$ диаграмм для однокомпонентных систем по характеру кривой плавления (см. рис.1.1): 1) кривая плавления имеет только положительный наклон; 2) на кривой плавления присутствуют участки с отрицательным наклоном; 3) кривая плавления имеет максимум. Поскольку изменения структуры кристалла непосредственно в окрестности максимума не происходит, Стишов выдвинул гипотезу о том, *«что, по всей вероятности, температурные максимумы на кривых плавления являются частным выражением процессов в жидкости, связанных*

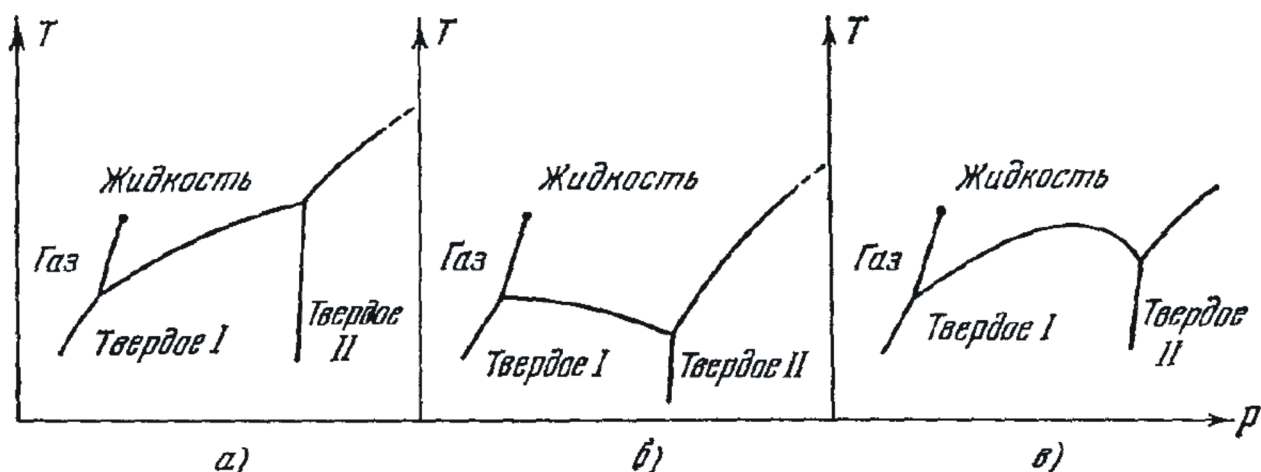


Рис. 1.1: Три типа фазовых диаграмм однокомпонентных систем по Стишову [34].

с перегруппировкой слагающих ее частиц», и, что «в области максимума происходит изменение структуры жидкости, результатом чего является дополнительное сжатие жидкой фазы» [34].

Относительно недавно японскими исследователями [26] было экспериментально доказано, что жидкий фосфор при давлении около 1 ГПа испытывает фазовый переход жидкость - жидкость (см. рис.1.2). К такому заключению пришли, изучая структуру жидкого фосфора с помощью рассеяния синхротронного излучения. Было обнаружено, что в относительно узком интервале давлений (менее 0,02 ГПа) фосфор переходит из молекулярной формы в существующую при высоком давлении полимерную форму, причем в области перехода обе формы сосуществуют. Структурный фактор жидкого фосфора, соответствующий различным формам, показан на рис.1.3.

При изучении свойств жидкой фазы таких веществ как сера, селен, теллур, висмут, йод (см. обзор [25]) были также обнаружены довольно узкие участки аномального поведения различных свойств (см. рис.1.4). В некоторых случаях такие участки разбивают область существования жидкой фазы на отдельные поля. Так для селена в жидкой фазе обнаружен [25] узкий участок ($\Delta T \sim 20 - 60$ К), где проводимость изменяется

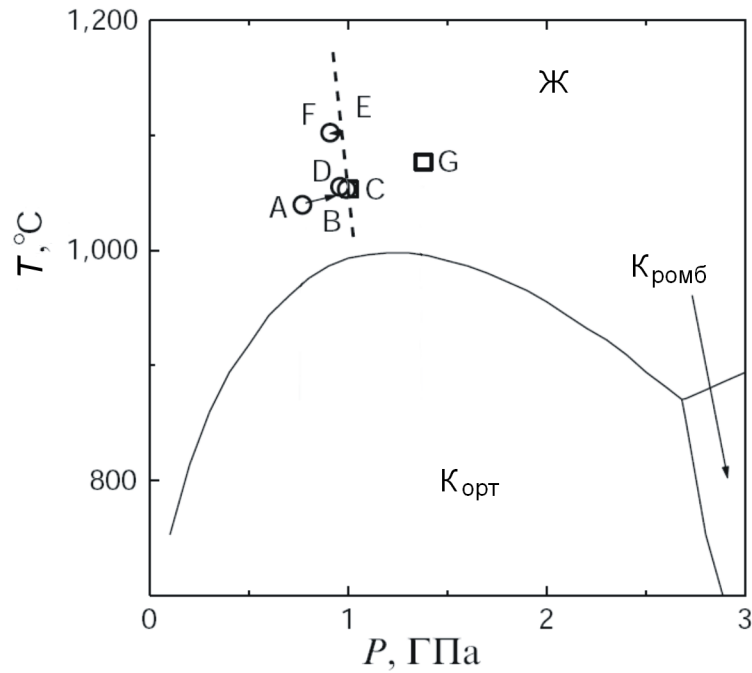


Рис. 1.2: Фазовая диаграмма фосфора по данным [26]. Пунктирная линия – переход от молекулярной к полимерной форме, Ж -жидкая фаза, $K_{орт}$, $K_{ромб}$ - кристаллические фазы. Структурные факторы состояний A , D , C , G приведены на рис.1.3.

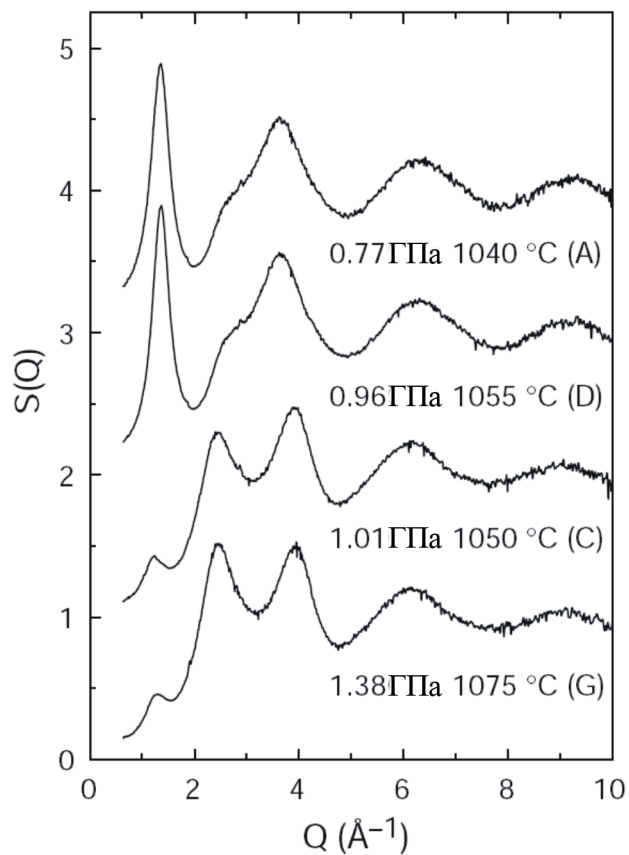


Рис. 1.3: Структурный фактор жидкого фосфора по данным работы [26].

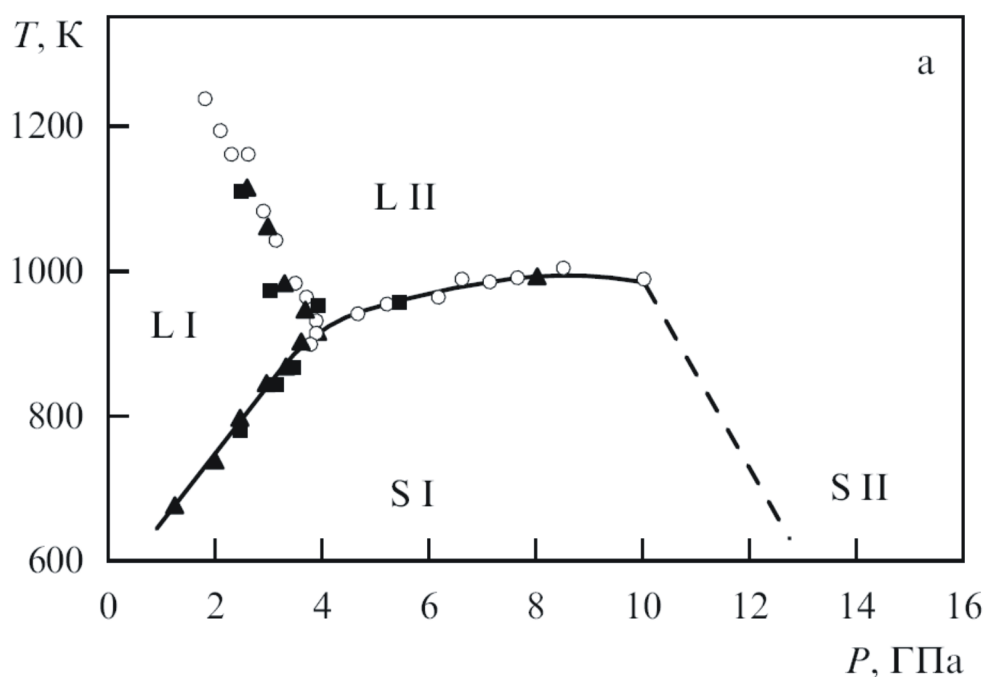


Рис. 1.4: Фазовая диаграмма селена по данным работы [25]. L - жидкая фаза, S - кристаллическая фаза, круги - аномалии сопротивления, треугольники – ТВА-сигнал, квадраты – ДТА-сигнал.

на 1-3 порядка (круги на рис.1.4). На наличие в этой же области фазового перехода типа жидкость – жидкость указывают экспериментальные данные, полученные с помощью дифференциального термического анализа (ДТА-сигнал на рис.1.4) и термобарического анализа (ТВА-сигнал на рис.1.4) [25].

Отметим, что все рассмотренные выше вещества (S , P , Se , Te , I , Bi) относятся к p -элементам, для которых характерно образование ковалентных связей. Наблюдаемые при высоких давлениях явления в этих веществах обусловлены изменением формы атомных орбиталей и могут сопровождаться полимеризацией, сменой одной полимерной формы на другую [26]. На рис.1.5 такие переходы условно обозначены линией 1. С другой стороны до сих пор остается открытым вопрос о характере изменения структуры жидкости при непрерывном переходе из жидкости в газ

(без пересечения кривой сосуществования жидкость - пар, см. рис.1.5). Для металлов, например, этот вопрос тесно связан с вопросом о переходе металл - неметалл [35]. Эксперименты по ртути и цезию показывают, что значительные изменения в электронной структуре данных жидкостей (сдвиг Найта [36, 37], магнитная восприимчивость [38]) происходят при температурах ниже критической. Связанные с этим изменения структуры в жидкости условно обозначены линией 2 на рис.1.5. Вопрос о возможности подобных структурных изменений остается открытым еще и потому, что для жидкостей со сферически симметричным парным потенциалом взаимодействия (простые жидкости, к которым относятся щелочные металлы) считается маловероятным формирование рыхлых анизотропных локальных структур [39], наличие которых характерно для систем с ковалентной связью.

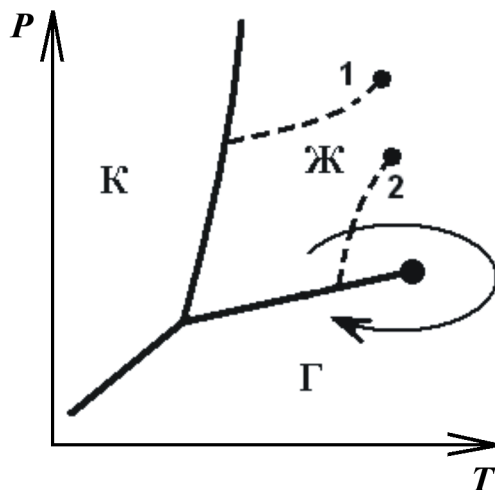


Рис. 1.5: Фазовая диаграмма однокомпонентной системы. Ж – жидкость, Г – газ, К – кристалл. Линия 1 - линия фазового перехода жидкость – жидкость при высоких давлениях; линия 2 - возможные структурные изменения в жидкой фазе при гомогенном переходе в газ.

1.3 Проблемы получения и анализа экспериментальных данных о структуре жидкостей

Как правило, данные о структуре жидкостей из экспериментов по рассеянию излучений получают с помощью соотношения (1.3). Основные проблемы вычисления функции радиальной функции распределения $g(r)$ при этом связаны с тем, что экспериментальный структурный фактор известен лишь в некотором интервале значений волнового вектора: исследования при малых углах рассеяния затруднены проходящим пучком, а при больших углах – конечной энергией рассеиваемого излучения. Задача нахождения функции $g(r)$ в случае, если значения структурного фактора известны лишь в конечном интервале значений волнового вектора, является некорректно поставленной, что впервые было показано в работе [41]. В соответствии с классическим определением [40] корректно поставленная задача должна удовлетворять трем условиям: 1) решение задачи должно существовать, 2) оно должно быть единственным и 3) устойчивым, т.е. малому возмущению исходной функции (структурного фактора) должен соответствовать малый отклик искомой зависимости (радиальной функции распределения). Если хотя бы одно из этих условий нарушено, то задача относится к классу некорректно поставленных. В работе Бескачко [41] было показано, что если структурный фактор $S(q)$ задан только в конечном интервале $0 \leq q \leq q_{max}$, то функция радиального распределения $g(r)$ определяется из соотношения (1.3) лишь с точностью до функций $\varphi(r)$, удовлетворяющих условию

$$\int_0^{\infty} \varphi(r) \sin(qr) dr = 0 \quad (1.4)$$

для всех q в интервале $0 \leq q \leq q_{max}$. К классу таких функций принадлежат, например, функции вида

$$\varphi(r) = A \frac{\cos(q_{max}r)}{r}. \quad (1.5)$$

В настоящее время появились новые методики проведения рентгеноструктурного эксперимента, связанные с использованием синхротронного излучения, которое обладает рядом достоинств: высокая яркость, возможность варьировать частоту излучения. Однако, несмотря на улучшение качества данных, извлекаемых из таких экспериментов, принципиальные трудности их обработки при этом остаются.

Таким образом, в настоящее время информацию о структуре жидкой фазы непосредственно из экспериментальных данных по рассеянию излучения можно получить в форме радиальной функции распределения (т.е. усредненную информацию о взаимном расположении двух частиц), причем эта функция будет искажена из-за эффектов "обрыва" (неполноты данных о значениях структурного фактора). Для установления статистических закономерностей во взаимном расположении большого числа частиц необходимы функции распределения более высоких порядков. Восстановление таких корреляционных функций по определенной из эксперимента парной функции является с математической точки зрения некорректной задачей, которая до настоящего времени не решена, а использование только парных функций распределения не дает однозначного описания структуры. Например, в работе [43] был построен набор систем, обладающих различным упорядочением, но сходными парными корреляционными функциями. Радиальная функция распределения даже в случае известного парного потенциала межчастичного взаимодействия не дает полного термодинамического описания системы. С ее помощью, например, не удастся определить теплоемкость при постоянном объеме C_V , поскольку для ее определения необходимо знать функции распределения более высоких порядков [44]: C_V выражается через тройную и четверную функции распределения, так как через них выражается производная парной функции распределения по температуре.

Возможность получить информацию о взаимном расположении более чем двух частиц напрямую из эксперимента возникает при анализе данных о спектре поглощения рентгеновского излучения [42]: ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) чувствительна к изменениям во взаимном расположении ближайших соседей. Однако даже в случае использования данной техники проведения эксперимента возникает необходимость построения компьютерной модели [42], которую используют для нахождения отвечающему экспериментальным данным взаимному расположению ближайших соседей.

Все выше перечисленное привело к необходимости использовать различные модели (механические или компьютерные) для исследования особенностей взаимного расположения частиц в жидкости.

1.4 Изучение модельных систем

1.4.1 Механические модели

Первыми моделями жидкостей были механические модели, где роль частиц выполняли семена, стальные и желатиновые шарики. Одними из первых работ в этом направлении были работы Принса [20]. Он изучал дифракционную картину от семян, насыпанных в один слой на стеклянной пластинке, размещенной над объективной линзой вертикально стоящего телескопа, который был визирован на удаленный источник света. Дифракционная картина получалась сходной с той, которую наблюдают для жидкости при рассеянии рентгеновского излучения: вокруг изображения источника света появляются размытые дифракционные кольца. Похожие исследования были проведены Дебаем [8]; его интересовал вопрос возникновения предпочтительных расстояний между атомами в

жидкой ртути. Механическая модель Дебая - стальные шарики, уложенные в коробке в один слой. Два шарика метились черной краской, между этими шарами после каждого встряхивания измерялось расстояние. В результате была получена статистика повторяемости данных расстояний, схожая с той, которую получают из данных по рассеянию излучения в жидкости (в жидкой ртути). Поэтому Дебай сделал вывод, что жидкая ртуть имеет при низких температурах структуру близкую к плотноупакованной. Позднее Морелль [45] подтвердил выводы Дебая, проведя исследования для объемной модели с твердыми желатиновыми шарами, помещенными в кювету с раствором желатина.

Прорывом в описании структуры простых жидкостей стали работы, посвященные выявлению наиболее распространенных взаимных расположений частиц жидкости, проведенные Берналом. Бернал строил модели из восковых и пластилиновых шаров [47], плотноупакованные насыпки металлических шаров [46], а также модели, составленные из шаров и спиц [48]. В этих экспериментах было обнаружено несколько типичных упаковок ближайших шаров (см.1.6) и близкие к прямым линиям направления, вдоль которых выстраиваются шары, являющиеся друг дру-

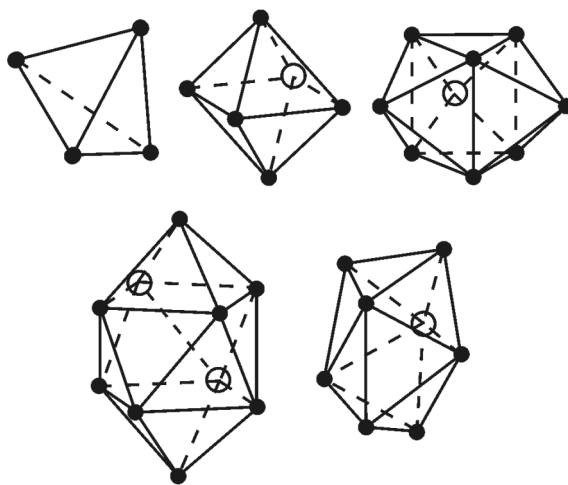


Рис. 1.6: Многогранники Бернала.

гу ближайшими соседями (названные Берналом коллинеациями). Также было обнаружено, что в случайной плотноупакованной системе доля пространства, занятая шарами, примерно равна 64%. Данные исследования привели к возникновению идеи о том, что жидкая фаза обладает определенной структурой, которую можно описать определенными метрическими и конфигурационными характеристиками. Таким образом, Бернал впервые показал, что во взаимном расположении частиц модельной жидкости присутствуют предпочтительные конфигурации частиц, и предложил их классификацию.

Процесс определения координат шаров в механических насыпках осложняет исследование их структуры. В недавних исследованиях [49] для этого стали использовать рентгеновскую компьютерную томографию, подобный подход позволяет исследовать также и динамику системы. Существенным ограничением при использовании механических моделей является неустойчивость насыпок к действию гравитации при плотностях упаковки менее 0,6 [49], что приводит к самоуплотнению системы и невозможности исследовать в земных условиях насыпки с низкой плотностью упаковки. Главным же недостатком механического моделирования является невозможность варьирования характера межчастичного взаимодействия.

1.4.2 Компьютерные модели

Бурное развитие вычислительной техники позволило преодолеть трудности, возникшие при использовании механических моделей: стало возможным использовать различные потенциалы межчастичного взаимодействия, как парные, так и многочастичные. Кроме того, при использовании компьютерных моделей нет затруднений в определении координат частиц в системе и последующей записи и хранении этих данных,

как в механических моделях. Это делает доступным значительно больший объем информации о конфигурациях частиц, и позволяет получать более достоверную (качественную) статистику, чем в механических моделях. Такое положение вещей привело почти к повсеместному переходу от механических моделей к компьютерному моделированию. Например, для системы твердых шаров с помощью компьютерного моделирования удается исследовать системы при низких плотностях упаковки, где уже невозможно использовать механические модели из-за их неустойчивости, а также – неупорядоченные системы при высоких плотностях (при плотностях упаковки выше предела Бернала).

Компьютерное моделирование позволило намного проще, чем в случае механических моделей, наблюдать за системой в процессе ее движения. При изучении жидкой фазы это позволило получить новые важные результаты, которые не могли быть получены ранее другими методами. Так, изучение систем твердых шаров при низких плотностях упаковки показало, что движение частиц в системе и связанные с этим процессы релаксации происходят несколько иным образом, чем предполагалось ранее [50]. Было обнаружено, что распределения длин свободного пробега в модели твердых сфер после их нормировки на величину

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi n\sigma^2 g(\sigma)}} \quad (1.6)$$

для плотных и разряженных систем практически совпадают [51]. Здесь n – количество частиц на единицу объема, σ – диаметр твердой сферы, $g(\sigma)$ – высота первого пика РФР. Это свидетельствует о том, что движение частиц в плотных жидкостях не носит ярко выраженного «прыжкового» характера, а является более сложным коллективным феноменом [50, 52].

Другим важным результатом, полученным с помощью компьютерных моделей, было обнаружение медленного затухания автокорреляционных

функций скоростей [52]. Автокорреляционная функция скоростей частиц определяется следующим образом:

$$\psi(t) = \frac{\langle V_i(t+s)V_i(s) \rangle}{\langle V_i(s)V_i(s) \rangle}, \quad (1.7)$$

где усреднение проводится по частицам i и по времени s . В приближении молекулярного хаоса и двухчастичных соударений Энског и Чепмен теоретически получили экспоненциальное затухание автокорреляционной функции скорости $\psi(t)$ для плотных газов [53]:

$$\psi(t) = e^{-\lambda t}, \quad (1.8)$$

где для λ используется соотношение (1.6). Считалось, что данный результат справедлив и для жидкой фазы. Однако асимптотика автокорреляционной функции скорости, полученных в молекулярно динамических моделях плотных жидкостей, имеет вид $t^{-3/2}$ [54]. Обнаружение этого факта стало очень важным событием, поскольку он указывает на то, что процессы релаксации не являются локализованными в пространстве на масштабах порядка длины свободного пробега [50].

1.4.3 Подходы к описанию структуры моделей

Полученные в результате моделирования различными методами атомные конфигурации позволяют исследовать корреляции во взаимном расположении большого числа частиц. Основными проблемами при исследовании структуры неупорядоченных систем с помощью компьютерных моделей являются следующие две:

1) обработка большого массива данных - в простейшем случае положение каждой частицы характеризуется тремя координатами, а число таких частиц в модели может иметь порядок 10^9 ;

2) выделение из этого массива данных наиболее существенной информации о структуре модели.

Если первая трудность является чисто технической и совершенствование компьютерной техники постоянно расширяет возможности исследователя, то последняя является принципиальной. Рассмотрим способы решения последней проблемы.

Параметры порядка

Первичный анализ структуры модельных систем заключается в построении структурного фактора и парной корреляционной функции распределения, доступных для наблюдения в натуральных экспериментах. Это позволяет проконтролировать соответствие между моделью и реальной системой. Для более детального анализа структуры часто используют параметры порядка, построенные на основе различных подходов: выявление упорядочения направлений на ближайших соседей с помощью сферических гармоник [56], выявление упорядочения с помощью расстояний до ближайших соседей [55].

Упорядочение направлений на ближайших соседей в компьютерных моделях простых жидкостей исследовалось Стрейнхардом [56]. Для этого для каждого атома определялись направления на ближайших соседей. Каждому такому направлению \vec{r} ставился в соответствие набор значений сферических гармоник $Q_{lm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\Theta(\vec{r}), \phi(\vec{r}))$, где $\Theta(\vec{r}), \phi(\vec{r})$ – полярные углы, соответствующие вектору \vec{r} в выбранной системе координат. Индексы l и m при этом принимают следующие значения: $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Обычно ограничиваются рассмотрением гармоник до $l = 10$. Величины Q_{lm} , определенные таким образом, зависят от выбора направлений осей системы координат. Для выявления упорядочения частиц в системе использовалась величина

$$Q_l \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\langle Q_{lm} \rangle|^2}, \quad (1.9)$$

где усреднение производилось по всем направлениям на ближайших со-

седей. Ближайшими соседями при этом считаются все частицы, лежащие не дальше первого минимума радиальной функции распределения. Параметр Q_l , определенный таким образом, уже не зависит от выбора системы координат [56]. Для идеальных кристаллических решеток величина Q_l при нечетных значениях l равна нулю, что следует из симметрии кристаллических решеток и свойств сферических гармоник. Значения Q_l для различных кристаллических структур показаны на рис.1.7. По такому набору значений величины Q_l , таким образом, можно идентифицировать симметрию ближнего порядка в системе.

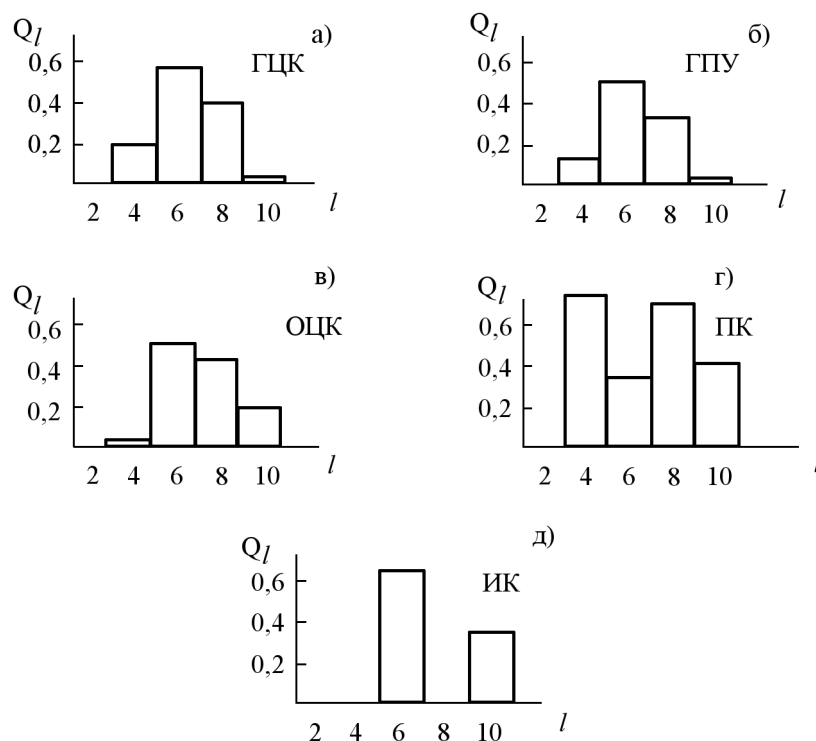


Рис. 1.7: Значения параметра Q_l для кластеров с различным упорядочением [56]: а – кластер является фрагментом ГЦК решетки, б – ГПУ, в – ОЦК, г – простой кубической, д – кластер с икосаэдрическим упорядочением.

Первое ненулевое значение параметра Q_l , наблюдающееся во всех рассмотренных на рис.1.7 системах, соответствует $l = 6$ (отличная от нуля константа Q_0 во внимание не принимается). Значение параметра Q_6 оказалось чувствительным к появлению в системе кристаллических фрагментов любого вида [57]. Это обстоятельство привело к выбору Q_6 в качестве параметра порядка. Параметр Q_6 , нормированный на принимаемое

для ГЦК решетки значение, принято обозначать как Q . Параметр Q , таким образом, для ГЦК решетки принимает значение, равное единице.

Другая возможность описать упорядочение в системе была предложена в работе Торкуато [55]. Он предложил параметр T , описывающий меру пространственного упорядочения системы относительно упорядочения ГЦК решетки при той же плотности упаковки,

$$T = \left| \frac{\sum_{i=1}^{N_c} (n_i - n_i^{ideal})}{\sum_{i=1}^{N_c} (n_i^{fcc} - n_i^{ideal})} \right|, \quad (1.10)$$

где n_i – среднее число заполнения сферического слоя вокруг некоторого атома, толщина слоя – $a\delta$ (δ – относительная толщина, принятая в работе [55] равной 0,196). Радиус слоя принимается равным расстоянию до i -го ближайшего соседа в ГЦК решетке, имеющей такую же плотность, a – расстояние до ближайшего соседа в такой ГЦК решетке. N_c – учитываемое число слоев, n_i^{ideal} и n_i^{fcc} – средние числа заполнения в случае однородного некоррелированного заполнения пространства центрами и в случае ГЦК решетки соответственно. Для идеального газа $T = 0$, в случае ГЦК упорядочения $T = 1$, в любом другом случае $0 < T < 1$.

Аналогичным образом можно получить параметр T , построенный относительно других видов кристаллической решетки: объемноцентрированной и простой кубической (T_{bcc} , T_{sc}). Как и в работе [55], для каждого типа кристаллической решетки рассматривались соседи из семи ближайших координационных сфер. При этом размер рассматриваемой области вокруг каждой частицы и число частиц в ней для различных решеток будут разными (см. табл.1.1).

Из таблицы 1.2 видно, что данные параметры могут принимать малые значения, если тип упорядочения модели не согласован с типом кристаллической решетки, на основе которой был построен параметр T . Это показывает бесполезность подобных параметров в случае, если тип структуры заранее не известен.

Тип решетки	r_7/r_1	$\sum_{i=1}^7 n_i$
ГЦК	$\sqrt{7} \approx 2,645$	134
ОЦК	$\sqrt{19/3} \approx 2,516$	88
ПК	$\sqrt{8} \approx 2,828$	92

Таблица 1.1: Относительный радиус седьмой координационной сферы и суммарное число частиц в ней для решеток различного вида (r_i – радиус i -ой координационной сферы).

	ГЦК	ОЦК	ПК
T_{fcc}	1	0,758	0,044
T_{bcc}	0,292	1	0,415
T_{sc}	0,185	0,389	1

Таблица 1.2: Значения параметров порядка T , построенных для кристаллических решеток различного вида, на кристаллических структурах другого вида.

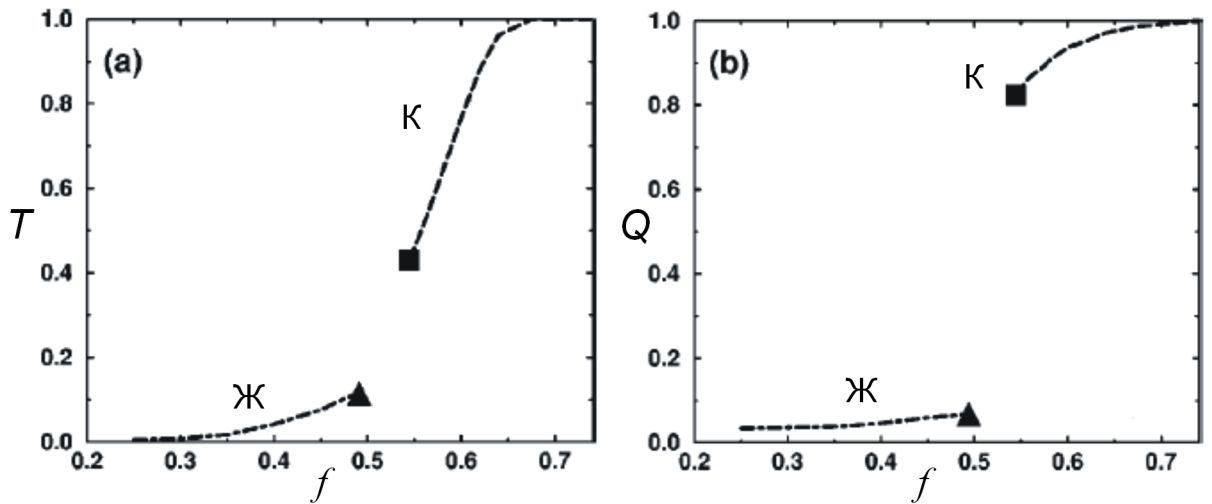


Рис. 1.8: Значения безразмерных параметров порядка T и Q для модели твердых сфер в зависимости от плотности упаковки f по данным [55]; К, Ж – кристаллическая и жидкая фазы соответственно.

Все приведенные выше параметры порядка построены таким образом, что с их помощью удобно выделять в системе области кристаллического упорядочения и, следовательно, исследовать структуры только плотных систем: кристаллы, аморфные вещества, жидкости вблизи точки кристаллизации. Для жидкостей, находящихся при температуре вдали от температуры кристаллизации, эти параметры принимают малые значения и практически не чувствительны к изменениям структуры (см. рис.1.8). Поэтому для исследования жидкостей, особенно при низких плотностях, необходимо использовать другие способы описания структуры.

Метод Вороного - Делоне

Наиболее общим и теоретически обоснованным методом анализа некристаллических систем является метод Вороного-Делоне [58], основанный на разбиении пространства модели на многогранники Вороного

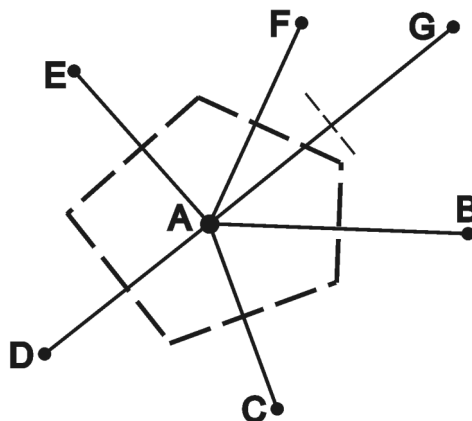


Рис. 1.9: Многогранник Вороного центра A в двумерном случае. Пунктиром обозначены границы MB . Центры B, C, D, E, F называют геометрическими соседями центра A , центр G не является соседом A .

(MB) или симплексы Делоне (СД). Многогранник Вороного (см. рис.1.9) для некоторого атома определяется как область пространства, лежащая ближе к центру выбранного атома, чем к центрам остальных атомов.

Атомы, чьи MB имеют общие грани, называются ближайшими сосе-

дями (в геометрическом смысле). Будем называть атомной сферой сферу, положение центра которой совпадает с центром некоторого атома. Величину радиуса такой сферы будем считать заданной, подробное обсуждение способа задания атомного радиуса будет дано в следующей главе. Симплексом Делоне называют тетраэдр с вершинами в центрах четырех таких атомных сфер, что сфера, внешне касающаяся каждую из этих атомных сфер, не пересекает и не содержит в себе других атомных сфер данной системы (см. рис.1.10). Сферу, внешне касающуюся всех атомных сфер симплекса, называют симплициальной или интерстициальной.

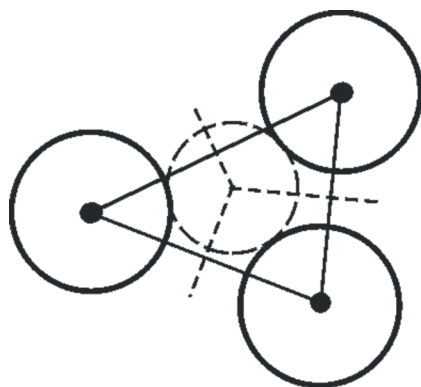


Рис. 1.10: Симплекс Делоне в двумерном случае. Сплошные окружности – атомные сферы, сплошные линии – ребра СД, пунктирная окружность – симплициальная сфера, пунктирные линии границы многогранников (многоугольников) Вороного.

Разбиение Вороного и Делоне в случае невырожденных систем (в трехмерном случае это системы, в которых нет пяти атомных сфер, которые бы внешне касались одной сферы) взаимно однозначно определяют друг друга. Взаимная однозначность проявляется в том, что центры атомов соединены ребром симплекса Делоне в том, и только в том случае, если многогранники Вороного этих атомов имеют общую грань (см. рис.1.11). Далее, если не будет особых оговорок, будем рассматривать только невырожденные системы.

Перечислим несколько основных свойства такого разбиения [58]:
 1) разбиение пространства системы многогранниками Вороного и симплексами Делоне однозначно определяет расположение атомов системы

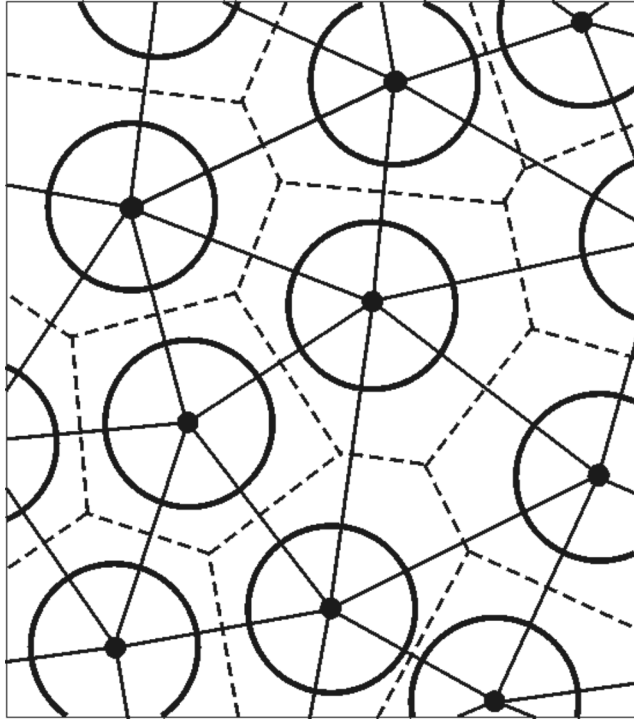


Рис. 1.11: Разбиение Вороного-Делоне в двумерном случае. Пунктиром обозначены границы МВ, непрерывными линиями - ребра СД.

и, наоборот, положения центров атомов однозначно определяют разбиение Вороного – Делоне;

2) многогранники Вороного заполняют все пространство системы и не пересекаются;

3) все многогранники Вороного являются выпуклыми. Данные свойства разбиения Вороного – Делоне позволяют с единых позиций рассматривать взаимное расположение частиц во всех неупорядоченных системах.

Широкое применение в статистико-геометрическом анализе получило исследование топологических и метрических свойств МВ: распределение МВ по числу граней, вершин, ребер, по объему МВ, по площадям граней и т.д [58, 57]. Так в качестве меры однородности заполнения частицами пространства системы используют распределение МВ по объему и площади поверхности. Подробное описание использования подобных мер можно найти в книге Медведева [58]. Там, в частности,

отмечается большое разнообразие форм МВ для систем с относительно крупными порами. Подобное разнообразие метрических и топологических свойств МВ затрудняет исследование структуры неплотных систем, основанное на выявлении преобладающих форм МВ. Кроме того, статистико-геометрический анализ на основе многогранников Вороного осложняет большое количество деталей структуры самих многогранников.

Использование симплексов Делоне вместо МВ упрощает статистико-геометрический анализ системы (несмотря на то, что разбиения Вороного и Делоне однозначно определяют друг друга), поскольку СД является более простым объектом, чем МВ: симплекс имеет четыре вершины и шесть ребер.

На основе разбиения Делоне Медведевым [58] было построено несколько локальных параметров порядка – тетраэдричность T , октаэдричность O и совершенность S . Мера тетраэдричности симплекса определяется выражением

$$T = \sum_{i>j} (l_i - l_j)^2 / 15l_0^2, \quad (1.11)$$

где l_i и l_j - длины ребер данного симплекса, l_0 - средняя длина его ребер. Мера октаэдричности определяется как

$$O = \sum_{i>j} (l_i - l_j)^2 / 10l_0^2 + \sum_{i \neq j} (l_i - l_m / \sqrt{2})^2 / 5l_0^2, \quad (1.12)$$

где $l_m = \max(l_i)$. Меры тетраэдричности и октаэдричности симплекса – безразмерные величины, численно характеризующие близость симплекса к правильному тетраэдру или части октаэдра (для данных структур эти величины соответственно равны нулю). Чтобы рассматривать симплексы, обладающие малым значением мер T и O , как один общий класс, используют параметр совершенности симплекса S [58], по определению равный

$$S = \min(T/T_b, O/O_b), \quad (1.13)$$

где $T_b = 0,018$, $O_b = 0,03$ – калибровочные значения для мер тетраэдричности и октаэдричности, которые были определены при рассмотрении моделей нагретых кристаллов [58]. Значение S позволяет оценить упорядоченность ближайшего окружения: симплексы с малыми значениями такой меры образуют кристаллические фрагменты системы.

Наличие максимумов в распределении симплексов по величинам T и O вблизи нуля у нагретых кристаллов и аморфных веществ указывает на присутствие в системе заметных долей соответствующих конфигураций (тетраэдрической, октаэдрической). Отметим, что в жидкой фазе таких максимумов нет [58]. Поскольку данные меры изначально были построены для обнаружения в системе кристаллических фрагментов, то для разреженных систем (например, для жидкостей вдали от точки плавления) они оказываются мало чувствительными к структурным изменениям.

В заключение стоит отметить, что для анализа структуры компьютерных моделей существует целый ряд методов, однако они направлены на выделение в изучаемой системе элементов кристаллического упорядочения: параметры порядка принимают экстремальные значения для кристаллических фрагментов. Такие параметры порядка информативны при изучении структуры плотных систем: систем в аморфном состоянии, жидкостей и кристаллов вблизи точки плавления. Для простых жидкостей вдали от точки кристаллизации традиционный подход требует существенного пересмотра.

1.5 Выводы

В различных экспериментах с реальными жидкостями и их механическими моделями было обнаружено, что во взаимном расположении атомов жидкости присутствуют определенные закономерности. При нагревании и увеличении давления экспериментально обнаружены суще-

ственные изменения структуры жидкостей, которые в некоторых случаях сопровождаются фазовыми переходами жидкость – жидкость. На сегодняшний день исследовать взаимное расположение более двух частиц невозможно без использования компьютерного моделирования. Для компьютерных моделей, в свою очередь, нет единого физически обоснованного метода анализа структуры. Предложенные к сегодняшнему дню методы анализа направлены на определение перехода между кристаллическим и неупорядоченным состояниями, что делает их непригодными для описания изменений структуры, происходящими в жидкой фазе вдали от точки плавления. Таким образом, существует необходимость развития методов статистико-геометрического анализа для изучения структуры моделей высокотемпературных расплавов. В связи с этим, цель работы заключается в установлении статистико-геометрических закономерностей в структуре однокомпонентных простых жидкостей, находящихся при разных термодинамических условиях, охватывающих весь диапазон существования жидкой фазы.

Глава 2

Методика анализа структуры неупорядоченных систем различной плотности

Традиционный подход к описанию структуры вещества заключается в рассмотрении взаимного расположения атомов. Его использование заключается в изучении корреляционных функций атомных центров. Для неупорядоченных систем корреляционные функции достаточно размыты и претерпевают плавные изменения, что не позволяет количественно оценивать изменения структуры. Альтернативный подход связан с изучением геометрических свойств межчастичного пространства. Формально описание межчастичного пространства эквивалентно описанию положений атомов, однако с его помощью можно получить дополнительную информацию о структуре вещества [43]. Объем такого пространства входит в уравнение Ван-дер-Ваальса, закон вязкости Бачинского. Наиболее естественно межчастичное пространство определено для модели твердых сфер, через его геометрические свойства в этом случае выражается уравнение состояния [80] и конфигурационный интеграл системы [70]. Для описания межчастичного пространства в этом случае вводят несколько понятий:

1) свободный объем (free volume)[80] – область пространства, в котором можно перемещать произвольно выбранную сферу, оставив остальные частицы системы неподвижными (заштрихованные области на рис.2.1). Свободный объем, таким образом, приписывается каждой частице и характеризует ее ближайшее окружение;

2) пространство полостей, доступный объем (void space [81], accessible volume [83], available volume [71], spare volume [69]) – пространство, в которое можно вставить дополнительную твердую сферу, не сдвинув при этом другие (не закрашенная часть системы на рис.2.1). Это пространство в случае плотных систем разбивается на отдельные участки – полости [81];

3) исключенный объем (excluded volume [81]) – пространство системы

за вычетом всех полостей (закрашенные участки на рис.2.1). Пространство исключенного объема образовано объединением шаров удвоенного диаметра, положения центров которых совпадают с положением центров твердых сфер системы.

В произвольном случае для описания межатомного пространства удобно использовать разбиение Вороного - Делоне, как показано в работах Медведева [58, 59]. В работе Воронцова и Гельчинского [60] было предложено для анализа структуры металлических расплавов рассматривать взаимное расположение симплициальных полостей (сферических областей межатомного пространства), а в качестве параметра порядка, характеризующего локальную структуру, было предложено рассматривать число пересечений симплициальной полости некоторого симплекса с симплициальными полостями соседних симплексов. Предложенный подход оказался удобен для описания структуры "рыхлых" систем. Исследованию и развитию данного подхода посвящена данная работа.

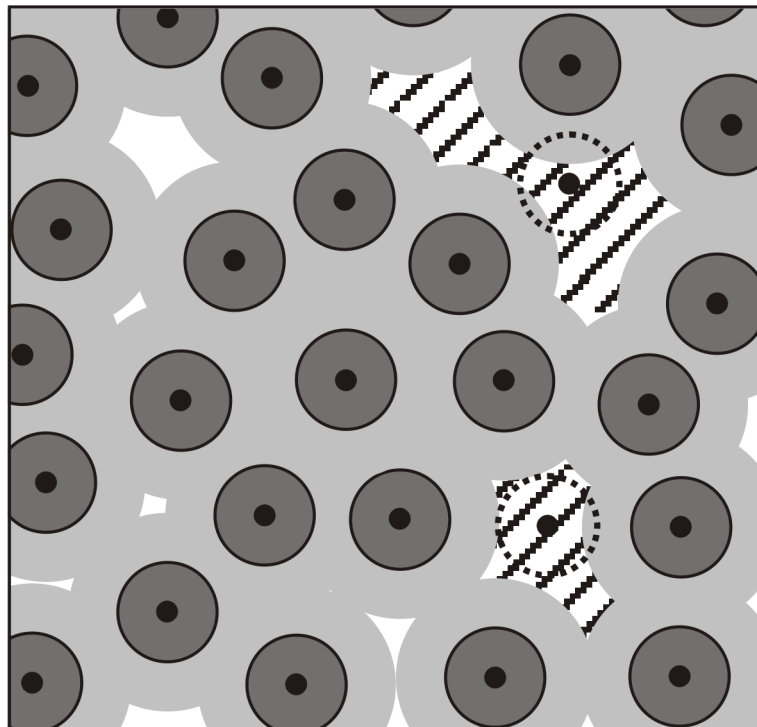


Рис. 2.1: Система твердых дисков. Свободный объем для отмеченных пунктиром дисков заштрихован. Закрашенные участки – исключенный объем, не закрашенные – полости.

2.1 Методика выделения элементов межчастичного пространства

Геометрические свойства межчастичного пространства, которое может иметь достаточно сложную форму, удобно описывать с помощью симплициальных сфер, которые являются простейшими его элементами. Поскольку симплициальная сфера (СС) – это сфера, внешне касающаяся всех атомных сфер некоторого симплекса (см. главу 1 и рис.1.10), то для определения ее положения и размеров необходимо задать размеры атомов (атомные сферы). Для простых жидкостей, являющихся молекулярными системами (O_2 , N_2 , CO_2), форму частиц можно приближенно считать сферической, характеризующуюся эффективным атомным радиусом.

Метод определения радиуса атомных сфер

Единого понятия атомного радиуса не существует [61]. Естественно, это порождает зависимость результатов выделения межчастичного пространства от выбора конкретного значения атомного радиуса. Чтобы преодолеть эту трудность, зададим радиусы атомных сфер следующим образом: возьмем в качестве начального некоторое одинаковое малое значение, при котором атомные сферы не пересекаются. Затем одновременно начнем увеличивать атомные сферы с постоянной скоростью. Если какая-нибудь атомная сфера коснется другой, то далее ее радиус не увеличиваем. В результате мы получаем непересекающиеся атомные сферы различных радиусов (см. рис.2.2). Атомные радиусы при таком способе их определения однозначно определяются временами касания.

Алгоритм определения атомных радиусов заключается в последовательном нахождении минимальных времен касания. Примем условно скорость роста сфер за единицу, а расстояние между двумя сферами i -ой и

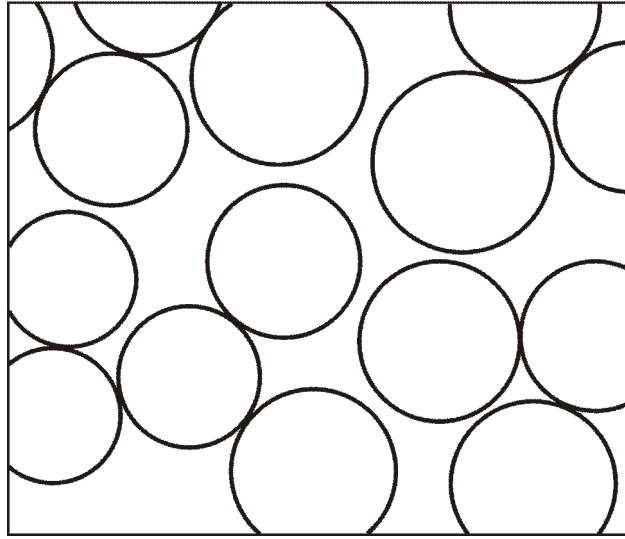


Рис. 2.2: Иллюстрация построения атомных сфер в двумерном случае.

j -ой обозначим через r_{ij} . Обозначим через R_j радиус j -ой сферы, если ее "рост" уже остановлен. Пусть "рост" i -ой сферы еще не остановлен, тогда ее время касания t_{ij} с j -ой сферой будет равно $r_{ij}/2$, если "рост" j -ой сферы не остановлен, и будет равно $(r_{ij} - R_j)$ – в противном случае.

Данным образом для каждой атомной сферы, "рост" которой еще не остановлен, вычисляются времена касания со всеми атомными сферами. Для сферы (или пары сфер) с наименьшим временем касания останавливается "рост" и определяется радиус. Затем эта процедура повторяется для сфер, "рост" которых еще не остановлен.

Описанный выше способ построения позволяет однозначно (для конкретной атомной конфигурации) определить атомные радиусы. Такой способ обладает важным свойством, заключающимся в том, что если в некоторой системе все расстояния между частицами пропорционально изменить, то форма межчастичного пространства с точностью до масштабных преобразований не изменится (см. рис.2.3).

На рис.2.3 координаты частиц в случае а) и в) совпадают, координаты частиц в вариантах б) и г) получены из исходного варианта а)

простым увеличением масштаба. Такое свойство сохранения формы (с точностью до масштабных преобразований) межчастичного пространства обусловлено выбором постоянной скорости "роста" в процедуре построения атомных радиусов. Это свойство нашего построения позволяет исключить из рассмотрения изменения структуры, связанные с пропорциональным увеличением всех расстояний, что удобно при сравнении структур систем, обладающих различной плотностью.

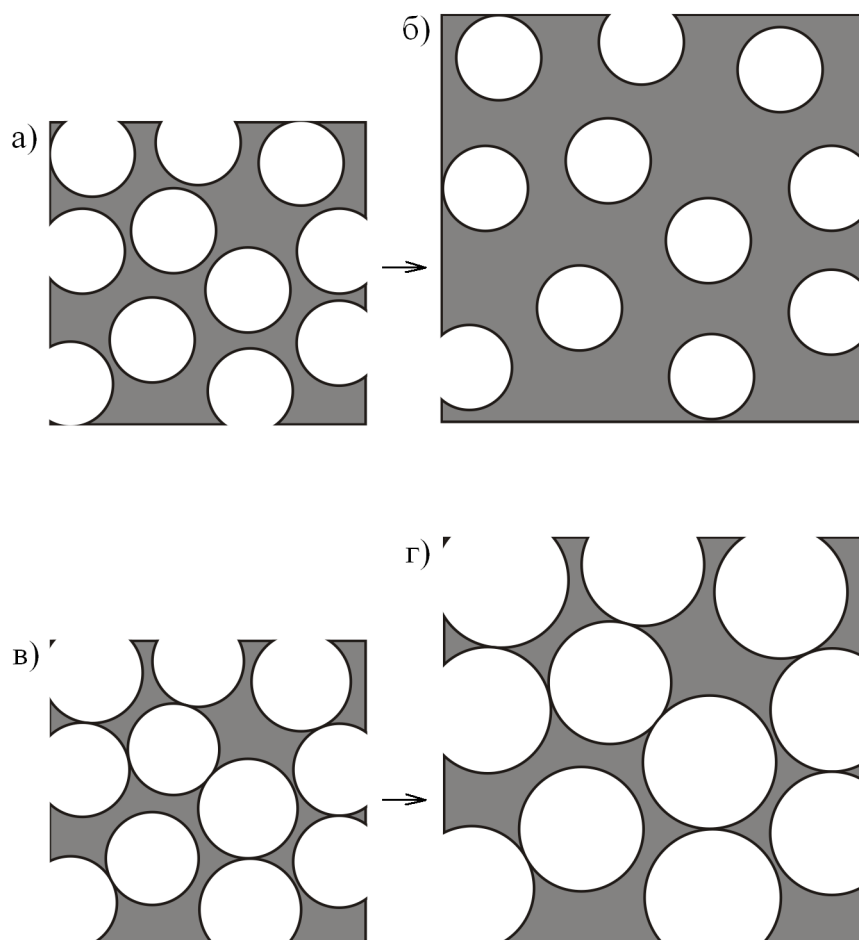


Рис. 2.3: Межчастичное пространство (закрашенные области) при различных способах задания атомного радиуса: а,б – атомным радиусам приписывается фиксированное значение; в,г – используемый нами способ.

Определение координат и радиусов симплициальных сфер

Поскольку симплициальная сфера некоторого симплекса касается всех атомных сфер данного симплекса, то для определения радиуса R и координат (x, y, z) центра такой сферы получаем следующую систему уравнений

$$\begin{cases} (x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2 = (R + R_1)^2, \\ (x - x_2)^2 + (y - y_2)^2 + (z - z_2)^2 = (R + R_2)^2, \\ (x - x_3)^2 + (y - y_3)^2 + (z - z_3)^2 = (R + R_3)^2, \\ (x - x_4)^2 + (y - y_4)^2 + (z - z_4)^2 = (R + R_4)^2, \end{cases} \quad (2.1)$$

где R_i и (x_i, y_i, z_i) – соответственно атомные радиусы и координаты атомных сфер данного симплекса ($i = 1, 2, 3, 4$). Подробное описание решения такой системы и построение разбиения Вороного - Делоне приведено в работе [58]. Систему уравнений (2.1) можно переписать в виде

$$\begin{cases} (x_4 - x_1)x + (y_4 - y_1)y + (z_4 - z_1)z = (R_1 - R_4)R + U_1, \\ (x_4 - x_2)x + (y_4 - y_2)y + (z_4 - z_2)z = (R_2 - R_4)R + U_2, \\ (x_4 - x_3)x + (y_4 - y_3)y + (z_4 - z_3)z = (R_3 - R_4)R + U_3, \\ (x - x_4)^2 + (y - y_4)^2 + (z - z_4)^2 = (R + R_4)^2, \end{cases} \quad (2.2)$$

где $U_i = R_i^2 - x_i^2 - y_i^2 - z_i^2$. Первые три уравнения системы (2.2) представляют собой систему линейных уравнений относительно переменных x, y, z . В случае, если детерминант D последней системы не равен нулю, ее решение согласно формуле Крамера будет иметь вид:

$$x = \frac{A_1 R + B_1}{D}, y = \frac{A_2 R + B_2}{D}, z = \frac{A_3 R + B_3}{D}, \quad (2.3)$$

причем коэффициенты A_i и B_i зависят только от величин R_i и (x_i, y_i, z_i) . Подставляя данное решение (2.3) в четвертое уравнение системы (2.2), получаем квадратичное относительно неизвестной R уравнение. В случае, если последнее квадратичное уравнение имеет один положительный корень, то существует единственная симплициальная сфера, внешне ка-

сающаяся данных атомных сфер. Координаты центра такой симплициальной сферы определяются соотношениями (2.3).

2.2 Методика сравнения систем различной атомной плотности. Построение параметра n

Взаимное расположение симплициальных сфер характеризует форму межатомного пространства. Симплициальные сферы описываются координатами центров, радиусами и связностью, т.к. каждый симплекс имеет по 4 соседа, с которыми имеет общую грань. Для полостей можно определить параметр n , показывающий количество пересечений выбранной симплициальной полости с полостями находящимися в соседних симплексах (рис.2.4). Такой параметр был использован впервые в работе [60] для описания структуры моделей расплавов. Очевидно, что параметр n в трехмерном пространстве может принимать только целые значения от 0 до 4 и от 0 до 3 в двумерном случае.

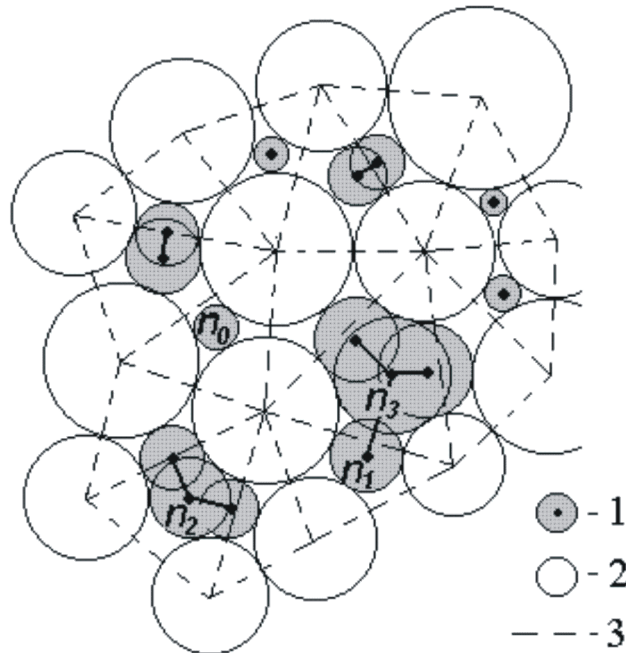


Рис. 2.4: Двумерная иллюстрация построения сетки Делоне и системы симплициальных полостей. 1 - симплициальные сферы, 2 - атомные сферы, 3 - ребра симплексов Делоне.

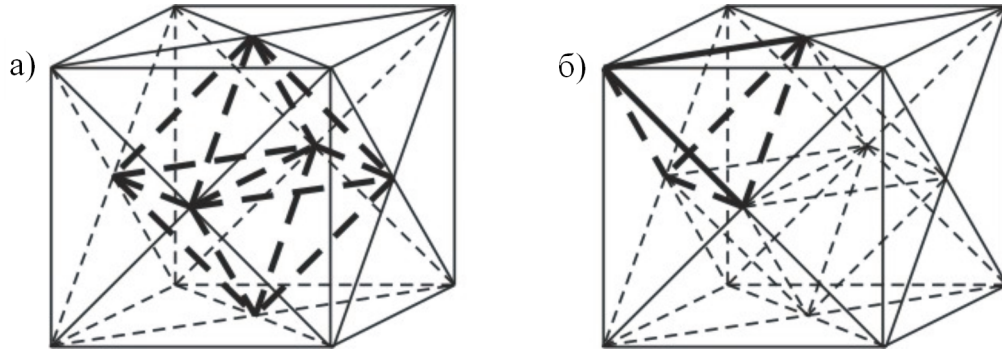


Рис. 2.5: Разбиение на симплексы ГЦК решетки: а) жирным выделены четыре симплекса, образующие октаэдрическую пору; б) выделен симплекс, соответствующий тетраэдрической пору.

Для описания межатомного пространства всей модели в целом, предлагается использовать параметры n_i - доли симплексов (и соответственно симплицальных сфер) со значением параметра $n = i$, взятой от полного числа симплексов. Также для удобства будем говорить, что некоторый симплекс является симплексом n_i , если для него $n = i$.

Параметр n характеризует локальную плотность в системе. Действительно, наиболее плотноупакованное расположение атомов соответствует правильному тетраэдру, для которого $n = 0$. Наличие таких симплексов характерно для ГЦК решетки (см. рис.2.5). Симплексы с $n = 2$ образуют октаэдрические поры в ГЦК решетке. Октаэдрическую пору в этом случае составляют 4 попарно смежных симплекса (см. рис.2.5), симплицальные сферы которых совпадают. ОЦК решетка разбивается на одинаковые симплексы, параметр n для которых равен нулю. В случае ПК решетки ячейку можно разбить на симплексы различными способами (см. рис.2.6), при этом получаются различные по форме симплексы, которым соответствуют различные значения параметра n . Так, в случае а, б и в на рис.2.6 ячейка разбивается на шесть симплексов, а в случае г - на пять. Значения параметров n для симплексов при различных разбиениях ячейки: $(2, 2, 2, 2, 2, 2)$, $(1, 3, 2, 2, 3, 1)$, $(2, 2, 2, 2, 3, 1)$ и

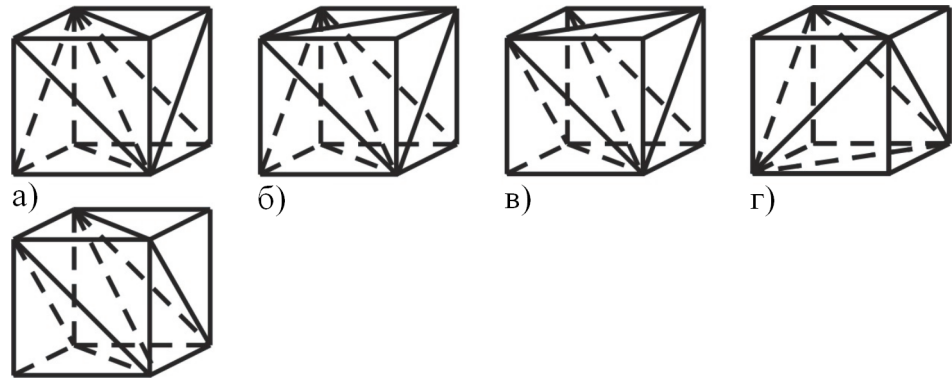


Рис. 2.6: Различные разбиения ПК ячейки на симплексы (неприводимые друг в друга операциями поворота и симметрии): а - параллельны 3 диагонали на противоположных гранях; б, в и г - параллельны соответственно 2, 1 и 0 диагоналей.

(1, 1, 1, 1, 4). Избежать неоднозначности разбиения можно рассматривая статистические закономерности, появляющиеся в таких решетках при малых деформациях. Сместим каждый узел ПК решетки на случайный вектор так, чтобы все направления для таких векторов были равновероятны, а длины векторов не превышали некоторого значения ε , малого по сравнению с параметром решетки. Полученные в этом случае значения параметров n_i приведены в таблице 2.1.

	Плотность упаковки	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4
ГЦК	0,74	1/3	0	2/3	0	0
ОЦК	0,68	1	0	0	0	0
ПК	0,52	0	0,18	0,43	0,26	0,13
Структура алмаза	0,34	0	0	0	0	1

Таблица 2.1: Значения параметров n_i для кристаллических структур различного вида.

Из табл. 2.1 видно, что если симплексы с $n = 0$ и $n = 2$ характерны для плотных упаковок, то для образования в системе симплекса с $n = 3$ необходим дополнительный объем, в таком симплексе один атом как бы

”отгорожен” от своих соседей слоем симплициальных сфер (см. рис.2.7). Симплекс с $n = 4$ является элементом ”рыхлой” структуры, в которой атомы имеют значительное пространство для перемещения. Такие симплексы присутствуют в системах с низкой плотностью упаковки и не характерны для систем с высокой плотностью упаковки. Таким образом, все симплексы системы по значению параметра n можно однозначно разделить на 5 типов.

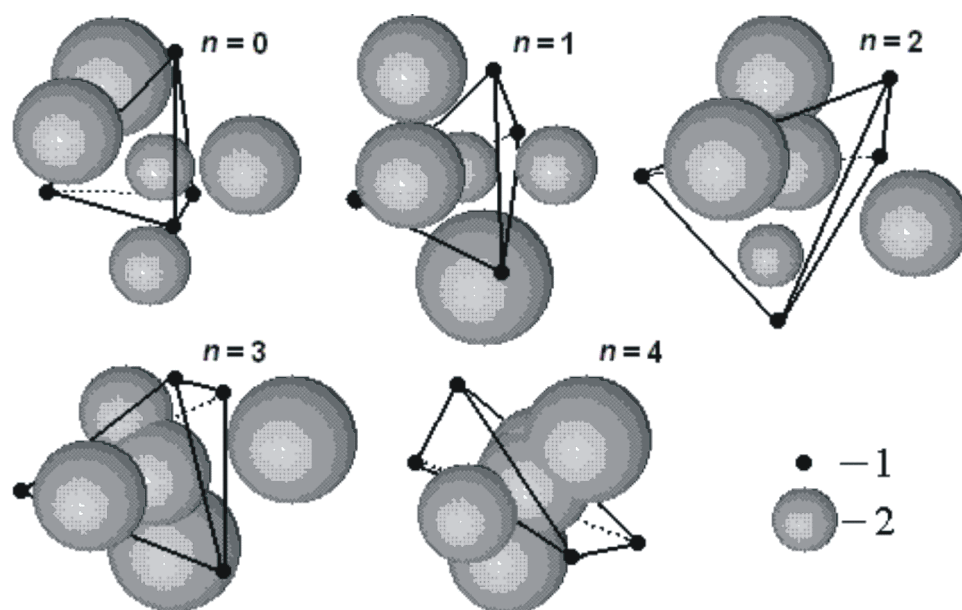


Рис. 2.7: Симплексы Делоне, соответствующие различным значениям параметра n . 1 - центры атомных сфер, 2 - симплициальные сферы, жирные линии - ребра симплексов Делоне.

Оценка необходимого размера системы для проведения статистико-геометрического анализа

Для оценки числа частиц в системе, необходимого для получения статистически надежных значений параметров n_i , рассмотрим результаты численных экспериментов с моделью Леннард-Джонса (построение которой будет описано в следующей главе). Из равновесной системы, соответствующей жидкой фазе и содержащей 10000 частиц, выделялась случайным образом подсистема сферической формы, состоящая из N ча-

стиц. Для выделенной подсистемы рассчитывались значения параметров n_i . Средние квадратичные отклонения S_i параметров n_i в подсистемах с ростом числа частиц уменьшаются (см. рис.2.8). Из рис.2.8 видно, что для получения статистически достоверных значений параметров n_i достаточно системы, состоящей из 1000 частиц (средние квадратичные отклонения параметров n_i в этом случае не будут превышать 5%). Сравнительно небольшое число частиц в подсистеме, необходимое для получения статистически достоверных значений параметров n_i , можно объяснить тем, что число симплицальных полостей в системе в среднем в 6 раз больше числа частиц. В дальнейшем будут исследоваться модели содержащие более 1000 частиц.

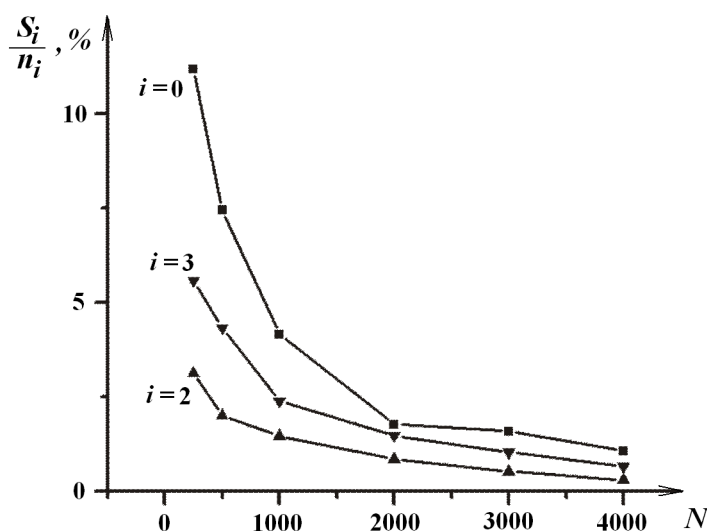


Рис. 2.8: Зависимость среднего квадратичного отклонения S_i параметра n_i от числа частиц N в подсистеме для модели Леннарда-Джонса. Выражено в процентах от значения параметра n_i .

2.3 Сравнение различных методов анализа разбиения Вороного – Делоне

Для сравнения предложенной методики анализа разбиения Вороного-Делоне с уже существующими исследовались корреляции между значением параметра n некоторого симплекса Делоне и мерами, характеризующими форму симплекса: тетраэдричностью T и октаэдричностью O . Симплекс с малым значением меры T ($T < T_b = 0,018$ [58]) близок по форме к правильному тетраэдру, а симплекс, имеющий малое значение меры O ($O < O_b = 0,03$ [58]), близок по форме к правильному квартоктаэдру (четверть октаэдра). Значения мер тетраэдричности и октаэдричности, превышающие приведенные выше значения, не удастся однозначно связать с формой симплекса: одному и тому же большому значению T или O могут соответствовать симплексы совершенно разной формы [58].

Распределения симплексов, имеющих определенное значение параметра n по величине мер тетраэдричности и октаэдричности приведены на рис.2.9 и рис.2.10, для моделей жидкой ртути, описанных в главе 4. По полученным распределениям можно заключить, что почти все симплициальные полости n_0 и n_1 соответствуют тетраэдричным ($T < 0,018$) симплексам (рис.2.9), а малая октаэдричность присуща в основном симплексам n_2 (рис.2.10), т.е. структуры с октаэдричным расположением атомов непосредственно связаны с полостями n_2 . Отметим, что при увеличении значения индекса параметра n_i ($n_0 \rightarrow n_4$) симплексы отдаляются от правильной тетраэдричной формы. Симплексы n_3 и n_4 не являются правильными, для них характерны большие значения как меры T , так и O . Таким образом, использование параметра n позволяет выделять в системе кроме упорядоченных фрагментов структуры ($n = 0, 1, 2$) неупорядоченные фрагменты ($n = 3, 4$).

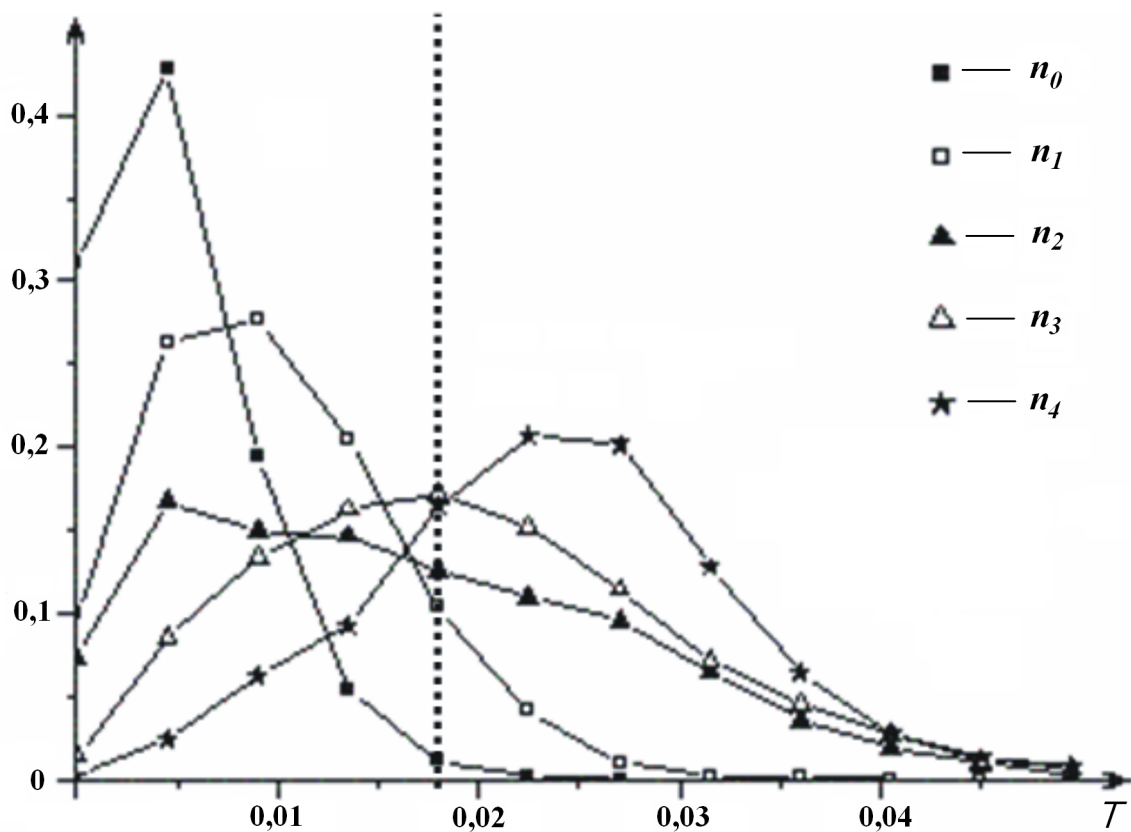


Рис. 2.9: Распределение мер тетраэдричности симплексов с различным значением параметра n для модели ртути (293 К). Пунктирной линией обозначено калибровочное значение $T_b = 0,018$ [58] (симплексы с меньшей чем T_b мерой тетраэдричности близки по форме к правильным тетраэдрам).

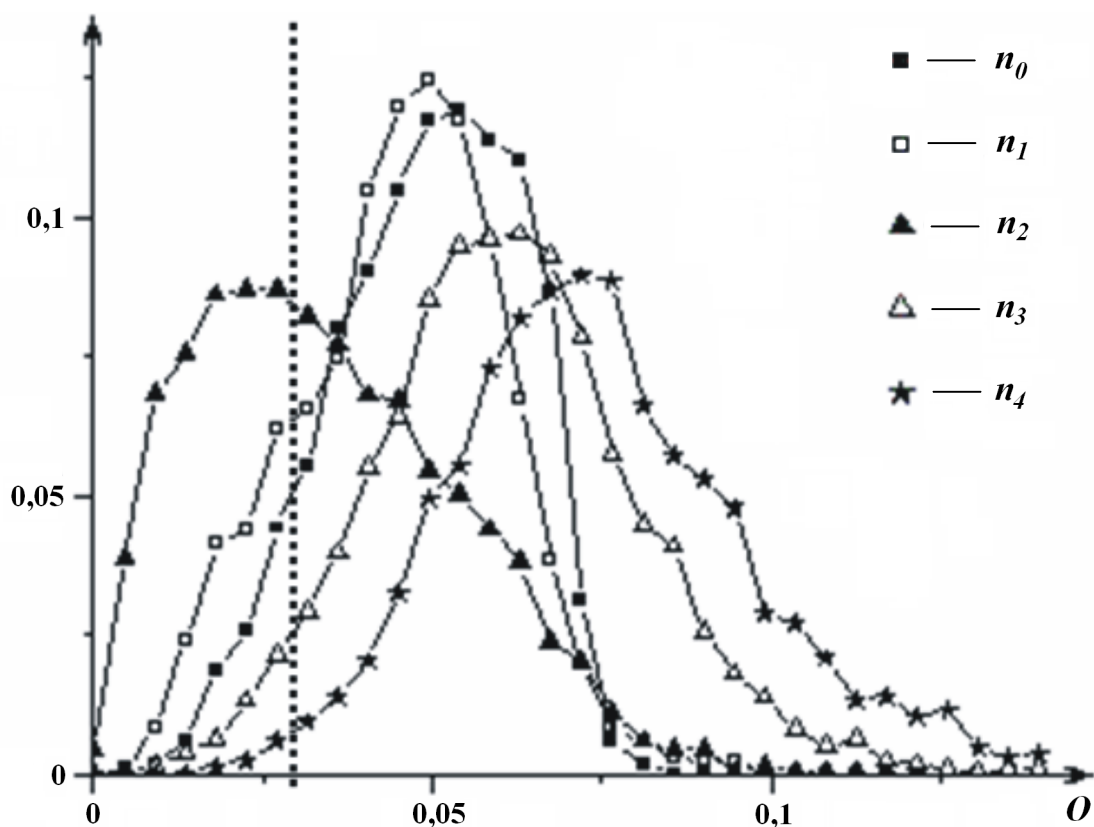


Рис. 2.10: Распределение мер октаэдричности симплексов с различным значением параметра n для модели ртути (293 К). Пунктирной линией обозначено калибровочное значение $O_b = 0,03$ [58] (симплексы с меньшей чем O_b мерой октаэдричности образуют правильные октаэдры).

2.4 Выводы

Разработан метод анализа структуры неупорядоченных моделей, основанный на основе предложенного в работе [60] подхода, использующий разделение симплексов Делоне на 5 типов. При помощи данного метода изучается только форма симплексов и не учитываются их размеры. Это позволяет проводить статистическое сравнение структур систем разной природы. Сравнение предложенной методики с уже существующими показало:

1) для получения статистически достоверных значений структурных параметров n_i для однородных систем достаточно использовать модели порядка 1000 частиц;

2) обнаружено, что большинство симплексов с $n = 0$ и $n = 1$ близки по форме к правильным тетраэдрам, а большинство симплексов, образующие правильные октаэдры, соответствуют значению параметра $n = 2$;

3) использование параметра n позволяет выделять в системе кроме упорядоченных фрагментов структуры ($n = 0, 1, 2$) неупорядоченные фрагменты ($n = 3, 4$).

Глава 3

Структура простых жидкостей при разных термодинамических условиях

3.1 Модель твердых сфер

Наиболее простой моделью жидкости является система твердых сфер (ТС). Потенциал межчастичного взаимодействия $\varphi(r)$ для такой системы имеет вид [79]:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty & , \text{ при } r < \sigma, \\ 0 & , \text{ при } r \geq \sigma, \end{cases}$$

где σ - диаметр твердой сферы. В такой системе частицы не могут сближаться на расстояния менее σ , а при сближении испытывают упругие соударения. Сферы считаются гладкими, их вращательное движение не учитывается. Определяющим структуру системы твердых сфер параметром является плотность упаковки

$$f = \frac{4\pi N}{3 V} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3, \quad (3.1)$$

показывающая отношение занятого твердыми сферами объема к всему объему системы. Уравнение состояния системы твердых сфер имеет вид [62]:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{2}{3}\pi\sigma^3 \frac{N}{V} g(\sigma), \quad (3.2)$$

где N - число частиц, V - объем системы, T - температура, P - давление, k - постоянная Больцмана, $g(\sigma)$ - высота первого пика радиальной функции распределения. Однако точного аналитического решения для нахождения $g(\sigma)$ пока нет.

Поскольку результаты, полученные для модели твердых сфер, можно использовать в качестве первого приближения для жидкостей с сферически симметричным парным потенциалом взаимодействия, т.е. для простых систем, в работе были исследованы изменения структуры модели ТС, происходящие в жидкой фазе вдали от перехода жидкость - кристалл.

3.1.1 Построения моделей твердых сфер

Компьютерные модели системы твердых сфер были построены с помощью двух различных подходов: метода молекулярной динамики [63] и метода Монте-Карло [64]. В обоих случаях построение систем велось в NVT-ансамбле с периодическими граничными условиями. Оба метода были реализованы с помощью языка программирования FORTRAN. Рассмотрим подробнее алгоритмы реализации данных методов.

Молекулярно-динамическое моделирование

Для реализации алгоритма модели твердых сфер не подходит обычный способ реализации молекулярно-динамического моделирования, применяемый для гладких потенциалов межчастичного взаимодействия, и заключающийся в расчете движений всех частиц системы через равные промежутки времени dt . Подобные алгоритмы называют "time-driven" алгоритмами [65]. Невозможность применить данный подход возникает из-за того, что взаимодействие в такой системе происходит только в момент удара. Использование "event-driven" подхода [66], в котором последовательно рассматриваются удары (события), решает последнюю проблему. Работа подобного алгоритма для системы твердых сфер состоит в последовательном нахождении пар частиц с минимальным ожидаемым временем столкновения, тройными ударами при этом пренебрегаем.

В качестве начальных положений твердых сфер в методе молекулярной динамики принимались положения, соответствующие узлам ГЦК и ОЦК решеток. В случае, когда f была меньше 0,494, состояния системы становились неупорядоченными, а значения сжимаемости системы и радиальная функция распределения становились нечувствительными к заданию начального расположения частиц, что согласуется с работой [67].

Начальные скорости для всех сфер выбираются так: модули векторов скоростей всех частиц – равными одинаковой величине, соответствующей заданной температуре T , а направления скоростей выбираются случайным образом. Дополнительным условием выбора скоростей было требование равенства нулю суммарного импульса системы.

За единицу длины в такой системе обычно выбирают величину диаметра твердой сферы σ . Тогда температура системы будет иметь следующую размерность:

$$[T] = \frac{[\sigma]^2[m]}{[t]^2[k_B]}, \quad (3.3)$$

где m – принимаемая равной единице масса твердой сферы, k_B – постоянная Больцмана, t – время.

Кинетическая энергия в результате упругого удара сохраняется, но за счет ошибок округления, как показано на рис.3.1, при численной реализации метода суммарная кинетическая энергия системы увеличивалась (вычисления производились с двойной точностью). Суммарный импульс системы при этом не увеличивался (рис.3.2). Чтобы избежать подобного роста кинетической энергии скорости всех частиц нормировались через 10^7 шагов моделирования.

Метод Монте-Карло

Алгоритм работы метода Монте-Карло для системы твердых сфер в NVT-ансамбле намного проще алгоритма молекулярной динамики и состоит в следующем [64]:

- 1) с помощью генератора псевдо-случайных чисел выбирается номер частицы i ;
- 2) для выбранной частицы с помощью того же генератора псевдо-случайных чисел формируется случайный вектор смещения r_i такой, что все направления при выборе были равноправны, а модуль такого вектора

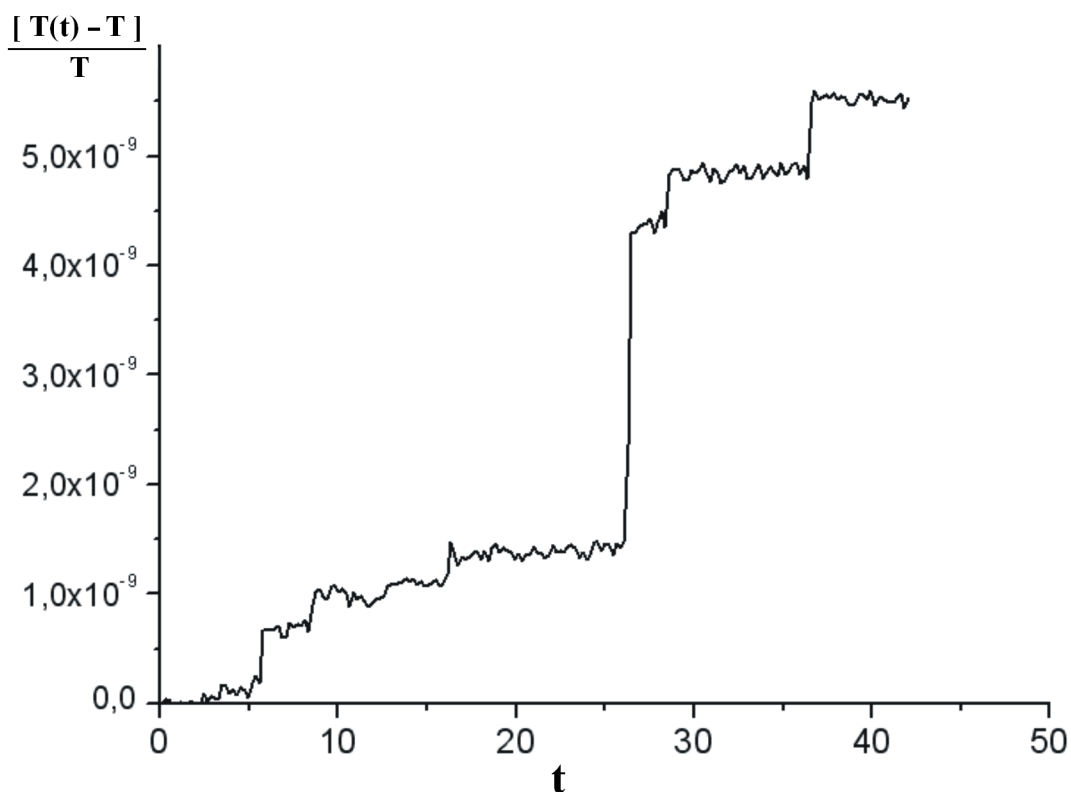


Рис. 3.1: Временная зависимость относительного отклонения температуры системы от заданного начального значения T ($T = 1$) для МД модели твердых сфер в случае отсутствия специальной процедуры, поддерживающей постоянство кинетической энергии. Плотность упаковки $f = 0,3$, число частиц – 4000. Среднее время пробега при данных условиях равно $0,0985$.

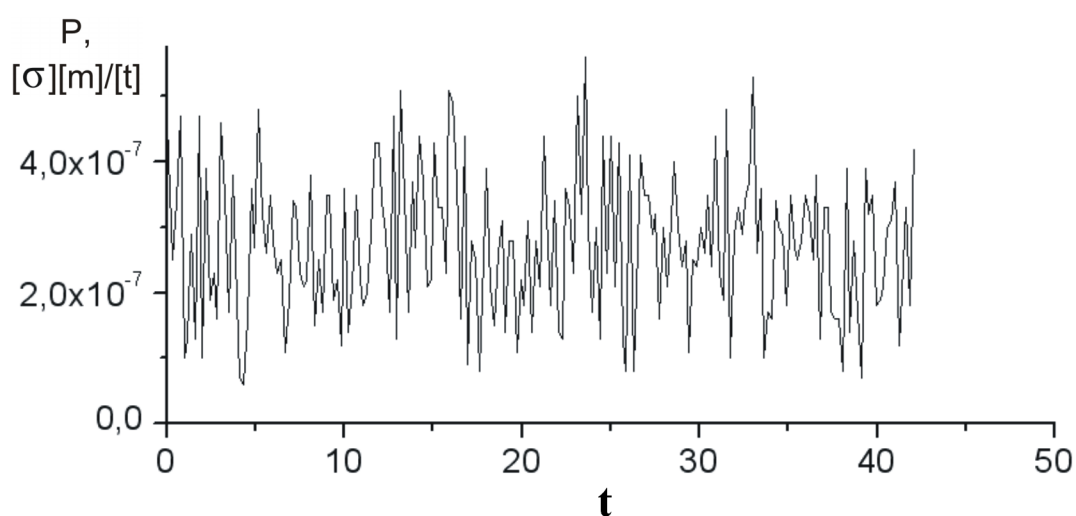


Рис. 3.2: Суммарный импульс P системы твердых сфер. Температура $T = 1$, плотность упаковки $f = 0,3$, число частиц – 4000.

является случайной величиной с равномерным распределением на отрезке от нуля до d , где d выбирается меньше среднего расстояния между частицами в системе;

3) прибавляя к текущему радиус-вектору выбранной частицы вектор смещения r_i , получим новое возможное положение. Если в этом новом положении расстояние между всеми сферами остается больше диаметра, то новое положение принимается. Если – нет, то частица остается в прежнем. Затем описанная процедура повторяется.

В методе Монте-Карло (в том его варианте, который использовался здесь) нет необходимости использовать специальную процедуру, которая поддерживала бы постоянным значение суммарной кинетической энергии всей системы (т.е. термостат), поскольку скорости частиц в данном случае вообще не рассматриваются.

Число шагов в методе Монте-Карло, необходимое для того, чтобы система пришла в состояние термодинамического равновесия оценивалось по изменению величины первого пика радиальной функции распределения $g(\sigma)$ (рис.3.3). Согласно рис.3.3 при плотностях упаковки $f \leq 0,5$ для достижения термодинамического равновесия достаточно 10^9 шагов.

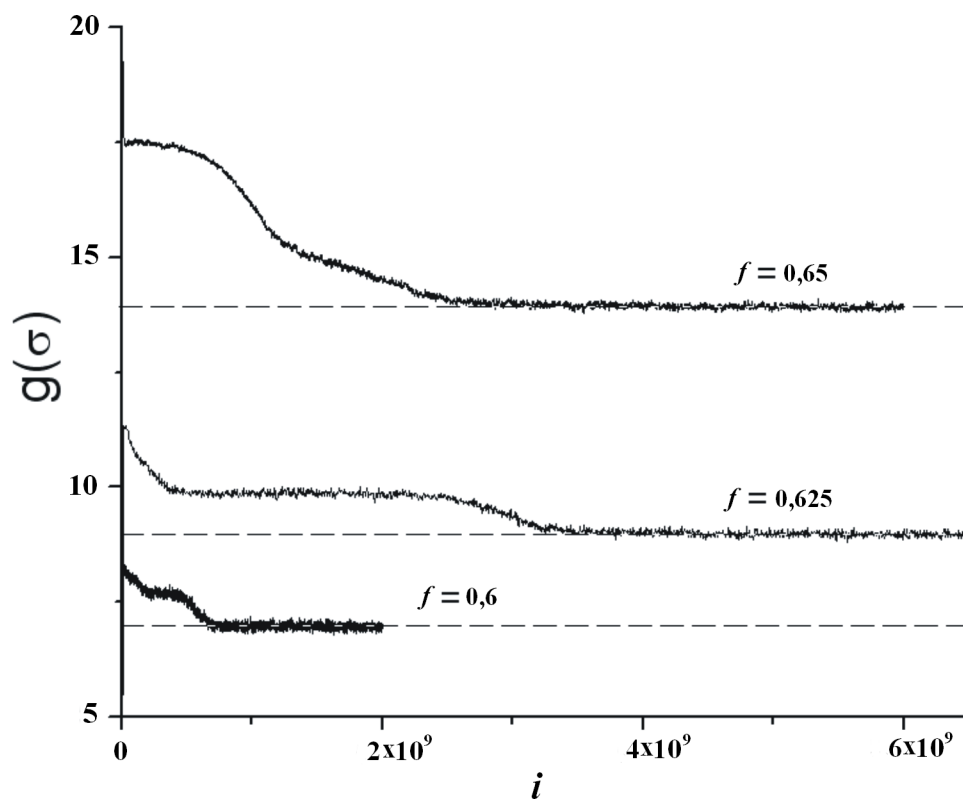


Рис. 3.3: Зависимость высоты первого пика РФР в модели твердых сфер от шага моделирования i в методе Монте-Карло при различных плотностях упаковки f . Стартовая конфигурация – ОЦК решетка, во всех трех случаях использовалось одинаковое значение параметра $d = 0,5\sigma$; число частиц – 9826.

3.1.2 Структурные изменения в модели твердых сфер

В большинстве работ по структуре неупорядоченных систем рассматриваются изменения, происходящие при высокой плотности упаковки (плотность упаковки f выше 0,494). В окрестности плотности упаковки 0,494 в модели твердых сфер происходит фазовый переход кристалл - жидкость [67, 79], сжимаемость системы $Z = PV/(NkT)$ при данном переходе увеличивается на величину порядка 20 % (см. рис.3.4).

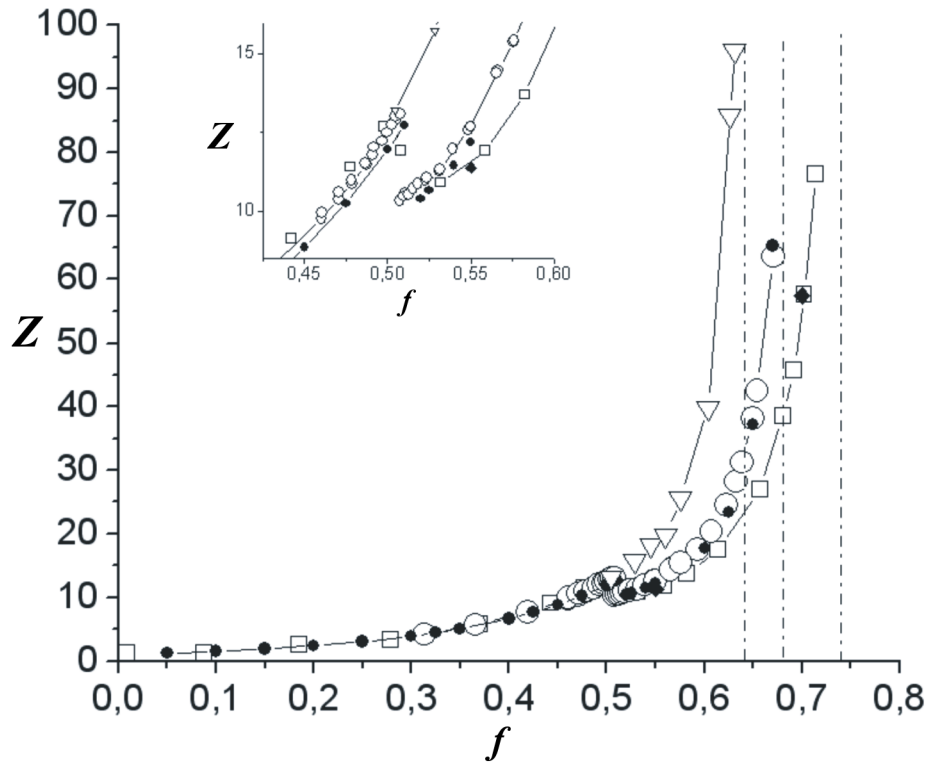


Рис. 3.4: Зависимость сжимаемости Z системы твердых сфер от плотности упаковки f . Треугольники – переохлажденная жидкость [72], незаполненные круги - стартовое расположение частиц соответствует ОЦК решетке [67], незаполненные квадраты - ГЦК решетка [57]. Заполненные круги - результаты данной работы. Вертикальными штрих - пунктирными линиями показаны плотности упаковки, соответствующие пределу Бернала ($f \approx 0,64$), ОЦК ($f \approx 0,68$) и ГЦК ($f \approx 0,74$) кристаллическим решеткам.

Для плотных систем ТС выделяют следующие особые точки [68]:

1) $0,6455 \pm 0,0015$ – предел Бернала – предельная плотность для случайной насыпки шаров. С помощью компьютерного моделирования удалось уточнить значение этого предела, а также установить, что при та-

кой плотности меняется принцип упаковки: увеличение плотности системы возможно только при возникновении дополнительных корреляций в расположении частиц.

2) 0,66 – при такой плотности упаковки в системе между кристаллическими ядрами возникают дополнительные корреляции в их расположении и ориентации, т.е. это предельная плотность для существования независимых кристаллических областей.

При плотностях упаковки $f < 0,494$ структурные изменения в системе твердых сфер менее выражены: параметры порядка, отображающие наличие в системе фрагментов кристаллического упорядочения [55], принимают малые значения и не имеют особенностей (см. гл. 1 и рис.1.8). Также не наблюдается особенностей в поведении сжимаемости системы (см. рис.3.4). Выявить структурные изменения при таких плотностях можно, рассматривая геометрические свойства межчастичного пространства.

Межчастичное пространство в системе ТС

Характеристики межчастичного пространства в системе твердых сфер напрямую связаны с термодинамическими свойствами. Через объем этого пространства выражается конфигурационный интеграл, т.к. число конфигураций N сфер в объеме V равно [70]

$$\Omega(N, T) = \frac{1}{N! \omega} \prod_{i=0}^{N-1} V_0(i), \quad (3.4)$$

где ω - объем, внутри которого положение центров сфер можно считать неразличимым, $V_0(i)$ - суммарный объем полостей в системе из i частиц.

С ростом плотности упаковки доля объема V_0 в системе уменьшается (см. рис.3.5). Уже при плотности упаковки $f = 0,3$ доля объема полостей в системе составляет менее одного процента. Зависимость, приведенная на рис.3.5, была получена с помощью моделей ТС, построенных методом

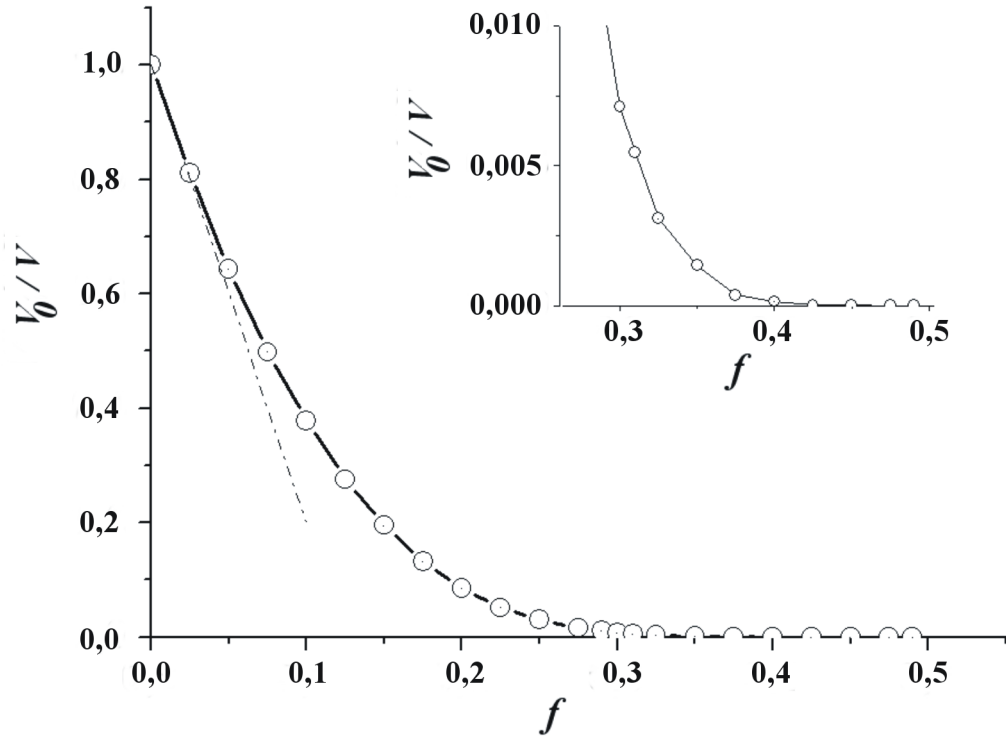


Рис. 3.5: Относительная доля суммарного объема полостей в системе твердых сфер при различных плотностях упаковки f . Штрих-пунктирная линия – приближение малых плотностей: $V_0(i)/V \approx 1 - 8f$.

Монте-Карло и содержащих 9826 частиц. Для этого в ТС модели, построенной ранее, случайным образом выбиралось место для вставки дополнительной твердой сферы. Величину V_0/V , соответствующую некоторой плотности упаковки f , можно оценить как отношение числа удачных попыток таких вставок к общему числу попыток, которое было равно 10^8 .

При плотностях упаковки вблизи нуля добавление в систему одной твердой сферы уменьшает свободный объем и объем полостей на величину $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$, поскольку можно считать, что исключенный объем сформирован непересекающимися шарами. Следовательно, величину $V_0(i)/V$ можно оценить как

$$V_0(i)/V \approx \frac{V - i\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V} = 1 - 8f. \quad (3.5)$$

Отклонение $V_0(i)/V$ от линейной зависимости (3.5) (см. рис.3.5) связано с многократным перекрытием шаров, образующих исключенный объем (исключенный объем – часть объема системы, не пригодная для доба-

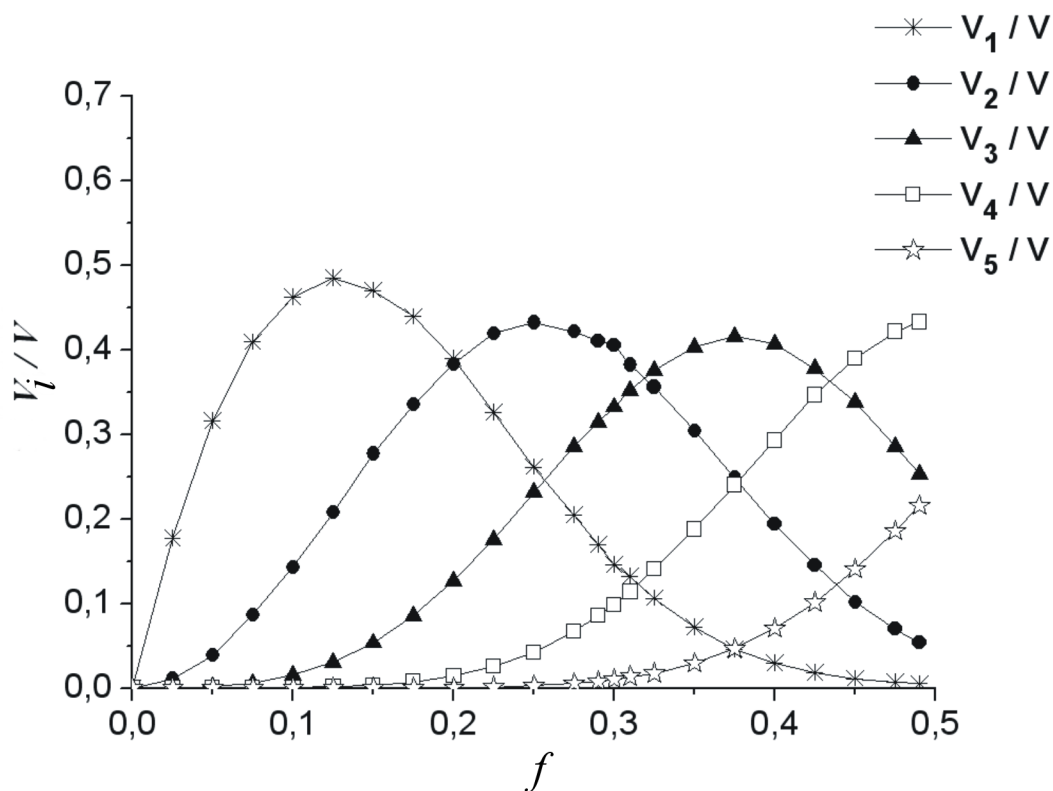


Рис. 3.6: Относительная доля объемов V_i в системе твердых сфер при различных плотностях упаковки f . Данные для V_6, V_7, V_8 не приведены, т.к. при $f \leq 0,5$ доля их в системе не превышает 5%. Модели: метод Монте-Карло, 9826 частиц.

вления дополнительной твердой сферы). Для количественного учета такого перекрытия вводят в рассмотрение объем V_i [73], который образован всеми точками системы, лежащими ровно в i исключенных сферах (центры таких сфер совпадают с центрами твердых сфер, а радиусы в два раза больше). Алгоритм вычисления величин V_i/V аналогичен использованному для V_0/V . Изменение долей объемов V_i показано на рис.3.6. Из рис.3.6 можно видеть, что если при значениях плотности упаковки порядка 0,4 в системе преобладает запрещенный объем, образованный пересечением трех и более запрещенных сфер, то при плотностях упаковки порядка 0,1 большая часть запрещенного объема образована непересекающимися шарами. Таким образом, с ростом плотности упаковки состав запрещенного объема системы твердых сфер существенно изменяется.

Энтропия системы ТС

Сокращение числа возможных конфигураций расположения атомов в системе при росте плотности упаковки приводит к изменению энтропии системы, которую для модели твердых сфер легко оценить. Рассмотрим изменение энтропии dS_{TN} системы при увеличении плотности упаковки f в случае, когда температура T и количество частиц N в системе не изменяется. В таком случае изменение энтропии системы будет связано только с уменьшением числа возможных конфигураций в расположении частиц. Поскольку внутренняя энергия системы твердых сфер состоит только из кинетической энергии частиц, то получим

$$dS_{TN} = \frac{pdV}{T} = \frac{Z(f)Nk_B dV}{V}, \quad (3.6)$$

где сжимаемость $Z(f)$ можно определить либо по высоте первого пика радиальной функции распределения $g(\sigma)$, используя точное уравнение состояния (3.2) и результаты компьютерного моделирования для определения величины $g(\sigma)$, либо с помощью приближенного уравнения состояния, например, Карнагана – Старлинга [78]:

$$Z(f) = \frac{1 + f + f^2 - f^3}{(1 - f)^3}. \quad (3.7)$$

Поскольку количество частиц N в рассматриваемом случае не изменяется, то

$$\frac{dV}{V} = -\frac{df}{f}, \quad (3.8)$$

и для величины dS_{TN} получаем:

$$dS_{TN} = -\frac{Z(f)Nk_B}{f} df. \quad (3.9)$$

Зависимость величины dS_{TN}/df от плотности упаковки f в работе вычислена с использованием компьютерных моделей и приближенного уравнения состояния (3.7).

В качестве начального состояния системы твердых сфер была взята система с плотностью упаковки 0,05. Обозначим через $\Delta S_{TN}(f)$ изменение энтропии системы ТС при увеличении плотности упаковки до величины f (температура и количество частиц не изменяются). Функция $\Delta S_{TN}(f)$, как видно из рис.3.7, имеет перегиб. Плотность упаковки, при которой он происходит, используя известные значения функции $dS_{TN}(f)/df$, можно оценить как $f_{inf} = 0,210 \pm 0,008$.

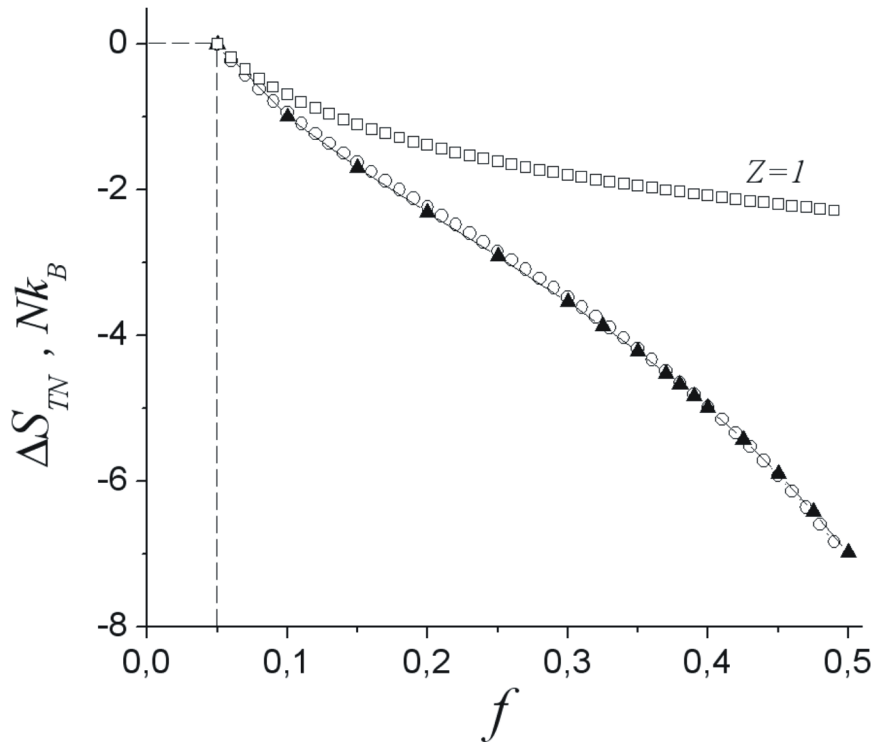


Рис. 3.7: Зависимость величины ΔS_{TN} от плотности упаковки f для системы твердых сфер (температура системы T и число частиц N при этом не изменяются). Треугольники – метод Монте-Карло, 9826 частиц; незаполненные круги – уравнение состояния Карнагана–Старлинга (3.7); незаполненные квадраты – случай идеального газа ($Z = 1$). Начальное состояние соответствует плотности упаковки $f = 0,05$.

При низких плотностях упаковки функция $\Delta S_{TN}(f)$ для модели ТС имеет положительное значение второй производной, как и для модели идеального газа (см. рис.3.7), для которого $Z = 1$. С увеличением плотности упаковки между моделью идеального газа и моделью ТС появляется качественное различие: разные знаки вторых производных функции

$\Delta S_{TN}(f)$. Таким образом, для модели ТС можно наблюдать качественное изменение зависимости энтропии системы от плотности упаковки.

Плотные системы

С увеличением плотности упаковки расположение ближайших соседей в системе становится все менее независимым, поскольку доступное для их расположения пространство уменьшается. Оценить влияние этого эффекта можно с помощью модели случайного последовательного добавления (Random Sequential Addition – случайное последовательное добавление (СПД)) [74, 75]. В начале построения СПД модели в данной работе случайным образом выбиралось положение первой твердой сферы. Затем случайно выбирались положения следующих добавляемых в систему сфер так, чтобы добавляемые сферы не накладывались на уже имеющиеся в системе. Если новая сфера перекрывала хотя бы одну из уже существующих сфер системы, то такое положение отвергалось и выбиралось новое. Работу данного алгоритма останавливали, если количество отвергнутых положений для добавляемой твердой сферы превышало некоторое значение N_{try} (здесь $5 \cdot 10^7$). На рис.3.8 показана вероятность $P(f)$ добавить за N_{try} попыток в СПД систему с плотностью упаковки f еще одну твердую сферу, т.е. продолжить работу СПД алгоритма. Такая вероятность была оценена как

$$P(f) = 1 - \left\langle \frac{N(f)}{N_{try}} \right\rangle, \quad (3.10)$$

где $N(f)$ – число попыток, затраченных на поиск положения, подходящего для добавления дополнительной сферы в систему при плотности упаковки f . Усреднение производилось по различным реализациям СПД алгоритма. Отношение объема всей системы V к объему одной твердой сферы V_{hs} при моделировании было равно $V/V_{hs} = 10000$, т.е. добавление в систему одной твердой сферы меняло плотность упаковки на 0,0001.

Из приведенной на рис.3.8 зависимости видно, что для системы твердых сфер при плотностях упаковки больших $f_R = 0,38$ из возможных конфигураций исчезают конфигурации, которые можно получить при помощи случайной наброски шаров, что согласуется с результатами работы [76]. Данное значение плотности упаковки названо в честь Реньи (Renyi), который аналитически решил подобную задачу для одномерного случая [77]. Эти результаты показывают, что модели жидкостей при плотностях упаковки больших f_R можно называть "плотными".

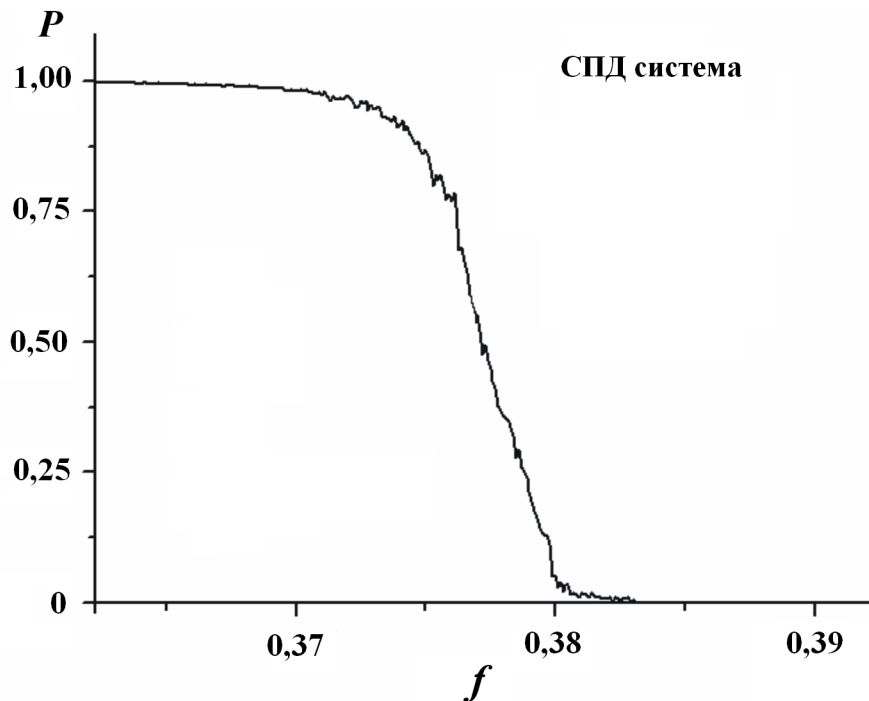


Рис. 3.8: Зависимость вероятности нахождения за N_{try} попыток в СПД системе места, достаточное для добавления еще одной твердой сферы, от плотности упаковки f . Максимальное число попыток N_{try} для нахождения положения добавляемой в систему сферы равно $5 * 10^7$. Число рассмотренных реализаций – 100. Плотности упаковки $f = 0,37$ соответствует система, содержащая 3700 частиц.

Перколяция свободного объема

При уменьшении плотности системы происходит объединение полостей и увеличение свободного объема. В термодинамическом пределе перколяция полостей и свободного объема происходит при одной плотности [71]. С ростом плотности сначала наблюдается объединение фрагментов исключенного объема (плотность упаковки f_{pe}), а затем при более высокой плотности f_{pa} распад свободного объема и объема полостей на отдельные фрагменты. Этот процесс можно наблюдать на рис.3.9, где приведены сечения системы ТС, отвечающие различной плотности упаковки (закрашенные участки – исключенный объем). Для двумерного случая плотности f_{pe} и f_{pa} , при которых происходят перколяции исключенного объема и полостей системы, совпадают [83], что является следствием свойств двумерного пространства. В трехмерном случае данные плотности различны [82, 84], что указывает на существенную неэквивалентность дву- и трехмерных систем.

	Значение	Источник
f_{pa}	$0,24 \pm 0,04$	[71, 83]
	$0,281 \pm 0,003$	[84]
	$0,287 \pm 0,016$	данная работа

Таблица 3.1: Плотность упаковки системы ТС, при которой происходит перколяция полостей, по различным источникам.

Невысокая точность в работах [71, 83] связана с малым количеством частиц в моделях. Значения f_{pa} , приведенные в работе [84], были получены с использованием экстраполяции результатов для систем, состоящих из 864 и 6912 частиц. Для этого авторами [84] рассматривалась зависимость диффузии случайно выбранной из системы частицы (остальные частицы при этом были неподвижны) от величины обратной плотности

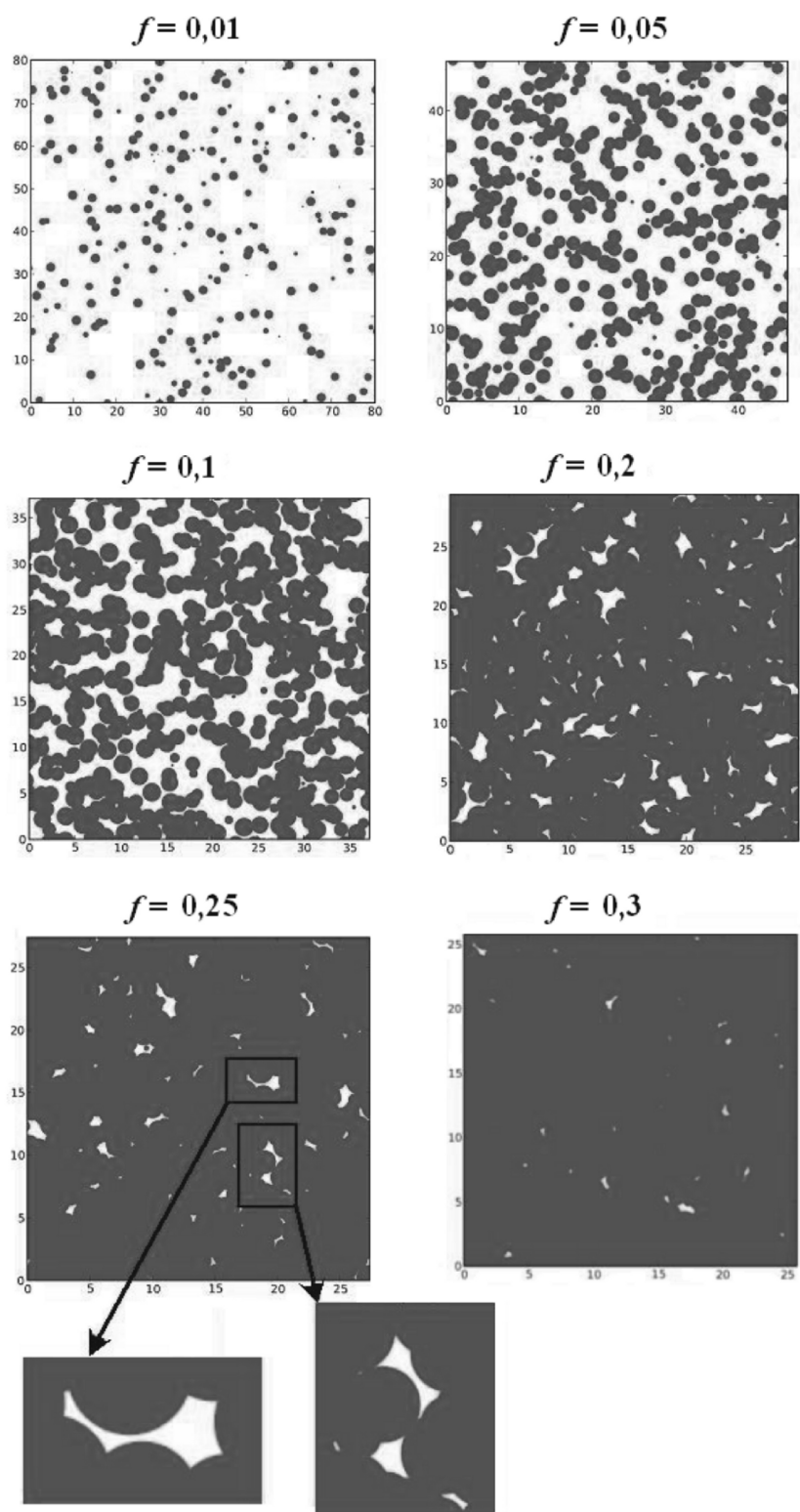


Рис. 3.9: Сечения системы твердых сфер при различных плотностях упаковки f . Модели: метод Монте-Карло, во всех случаях число частиц – 9826; закрашенные области соответствуют исключенному объему; незакрашенное пространство – полости.

упаковки и с помощью линейной экстраполяции данной зависимости было оценено значение f_{pa} .

В данной работе для исследования перколяции полостей вычислялось среднее количество полостей N_{cavity} в системе при различных значениях плотности упаковки. Для этого использовались модели, построенные методом Монте-Карло и содержащие 9826 частиц. На рис.3.10 приведена зависимость отношения числа полостей к числу частиц в системе от плотности упаковки. Плотность упаковки, при которой происходит перколяция полостей, можно оценить по положению максимума такой зависимости: $f_{pa} = 0,287 \pm 0,016$.

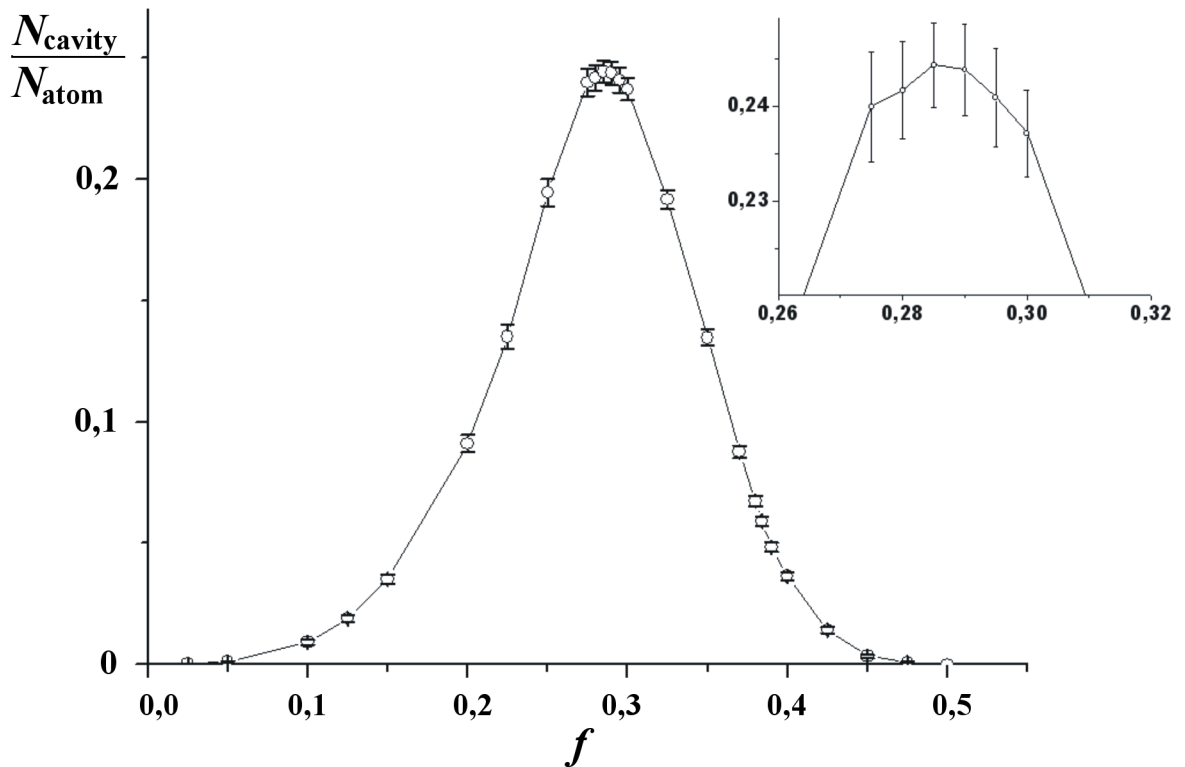


Рис. 3.10: Отношение числа полостей к числу частиц в зависимости от плотности упаковки f для системы твердых сфер (усреднено по 100 конфигурациям). Модели: метод Монте-Карло, 9826 частиц. Вертикальными линиями показано среднее квадратичное отклонение величины N_{cavity}/N_{atom} в отдельных конфигурациях.

Вопрос о том, приводит ли перколяция свободного пространства в модели ТС к фазовому переходу, ставился еще в 80-х годах [83]. Данный вопрос окончательно еще не решен, но в некоторых работах перколяция пространства рассматривается как фазовый переход высокого рода [84].

Оценка влияния перколяции системы на коэффициент сжимаемости производилась с помощью уравнения состояния [71, 80, 81]:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\sigma}{6} \left\langle \frac{s_f}{v_f} \right\rangle, \quad (3.11)$$

где через v_f и s_f обозначены объем и площадь поверхности свободного пространства некоторой частицы, а треугольными скобками обозначено усреднение по всем частицам в системе. В работе [71] было показано, что

$$\left\langle \frac{s_f}{v_f} \right\rangle = \frac{\langle s_c \rangle}{\langle v_c \rangle}, \quad (3.12)$$

где v_c и s_c - объем и площадь поверхности некоторой полости. И, следовательно, в терминах геометрии полостей для уравнения состояния системы твердых сфер получаем [71]:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\sigma \langle s_c \rangle}{6 \langle v_c \rangle}, \quad (3.13)$$

в терминах же суммарного объема полостей V_0 и площади поверхности S_0 такого объема последнее соотношение принимает вид [85]:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\sigma S_0}{6 V_0}. \quad (3.14)$$

Рассмотрим поведение коэффициента $(\sigma S_0)/(6V_0)$ при перколяции системы. При выводе уравнения состояния (3.14) из точного уравнения состояния (3.2) в рамках теории масштабируемых частиц (scaled particle theory) [85] использовалось соотношение

$$dV_0 = -S_0 dr, \quad (3.15)$$

связывающее изменение суммарного объема dV_0 полостей системы с поверхностью данного объема S_0 при увеличении диаметра твердых сфер

на dr . Соотношение (3.15) является точным только в случае, если запрещенный объем образован не пересекающимися шарами. В случае пересечения таких объемов (см. рис.2.1 и 3.6) соотношение (3.15) является приближенным, и для изменения объема полостей dV_0 получаем:

$$dV_0 = -S_0 dr + \epsilon dr^2, \quad (3.16)$$

где слагаемое ϵdr^2 возникает из-за наложения объемов сферических слоев радиуса σ и толщины dr (см. рис.3.11): участки типа B при использовании соотношения (3.2) учитываются дважды, а участки типа A – вообще не должны учитываться этим соотношением. При увеличении плотности

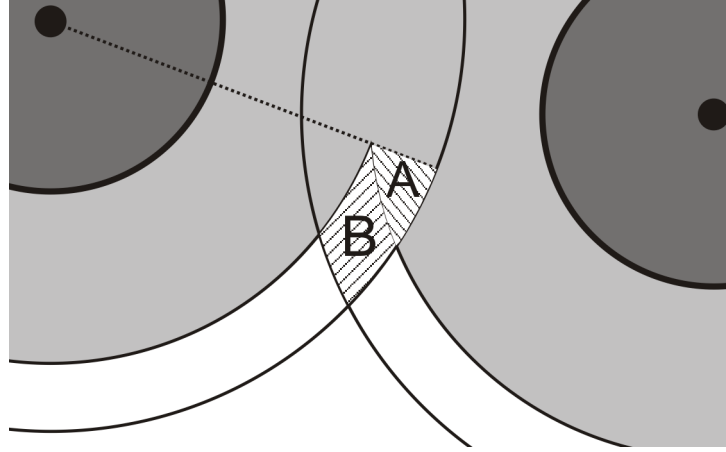


Рис. 3.11: Система твердых дисков. Запрещенный объем – закрашенные участки. Участки типа A и B обуславливают неточность соотношения (3.15) и формируют вклад ϵdr^2 в соотношении (3.20).

упаковки в окрестности перколяционного предела происходит отделение друг от друга полостей, что приводит к появлению новых участков типа A и B , и, следовательно, к изменению вклада ϵdr^2 . Без использования соотношения (3.15) уравнение состояния твердых сфер (3.2) примет вид

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{\sigma}{6} \frac{1}{V_0} \frac{dV_0}{dr}. \quad (3.17)$$

Поскольку плотность упаковки f и диаметр твердых сфер σ связаны соотношением (3.1), то при увеличении диаметра твердых сфер на величину dr плотность упаковки изменяется на величину $df = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 dr$.

Таким образом, влияние явления перколяции пространства полостей при уменьшении плотности упаковки на коэффициент $(\sigma dV_0)/(6V_0 dr)$ в уравнении состояния системы твердых сфер (3.2) должно быть эффектом второго или более порядков.

Динамика частиц в системе ТС

Влияние явления перколяции межчастичного пространства на динамику движения частиц в системе можно объяснить при помощи "клеточной" модели [52, 83]: при высоких плотностях упаковки доступный для движения частицы свободный объем и пространство полостей распадается на отдельные фрагменты, частица оказывается "запертой в клетке" из ближайших соседей. На рис.3.12 приведены автокорреляционные функции скоростей (АКФС) при таких плотностях упаковки, когда пространство полостей уже распалось на отдельные фрагменты. Можно видеть, что увеличение плотности приводит к появлению локального минимума на автокорреляционной функции скорости $\psi(t)$ (рис.3.12), а при дальнейшем увеличении плотности упаковки появляются отрицательные значения АКФС. Локальный минимум АКФС соответствует десяти временам свободного пробега.

В одной из первых работ Олдера и Вайнрайта было обнаружено [54], что если рассмотреть разность между АКФС, построенную по данным компьютерного эксперимента для модели ТС, и АКФС из теории Чепмена – Энскога, использующей приближение молекулярного хаоса [53], то данная функция будет менять знак при плотностях упаковки порядка 0,3. В то время, однако, не было известно с достаточной точностью значение плотности упаковки, при которой происходит перколяционный переход в системе твердых сфер.

Изменение характера индивидуального движения частиц с ростом плотности приводит к изменению значений коэффициента самодиффу-

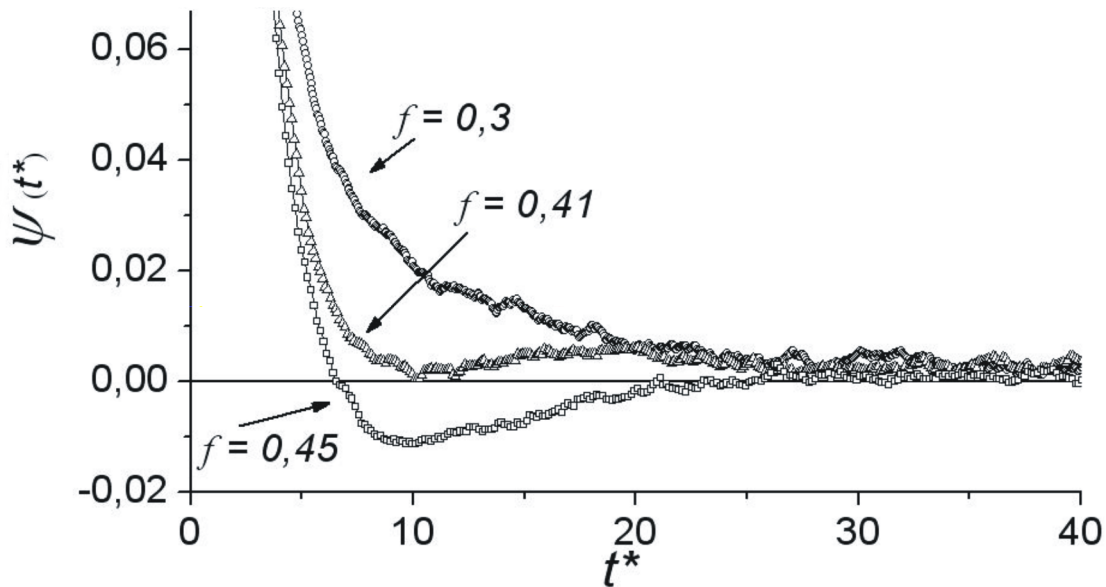


Рис. 3.12: Автокорреляционная функция скорости $\psi(t^*)$ модели твердых сфер для различных плотностей упаковки f . Ось времени приведена в масштабе среднего времени свободного пробега t^* . Количество частиц - 4000. Усреднение производилось по 100 временным интервалам, расстояние между соседними интервалами - 100 времен свободного пробега.

зии D , поскольку АКCF и коэффициент D связаны выражением

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \psi(t) dt. \quad (3.18)$$

Указанные выше изменения функции $\psi(t)$ позволяют объяснить отклонения вычисленных в компьютерном эксперименте значений коэффициента D от значений D_E , полученных в рамках теории Чепмена – Энскога [53], в рамках такого приближения получается выражение:

$$D_E = 1,01896 \frac{3}{8n\sigma^2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \frac{1}{g(\sigma)}, \quad (3.19)$$

где n – количество частиц в единице объема, m – масса одной частицы. Из рис.3.13 можно видеть, что отношение коэффициента самодиффузии к результату, полученному в теории Чепмена–Энскога, имеет максимум в окрестности плотности перколяционного перехода ($f_{pa} = 0,287 \pm 0,016$).

Таким образом, в системе твердых сфер в области неупорядоченных состояний происходят существенные изменения, которые выражаются в

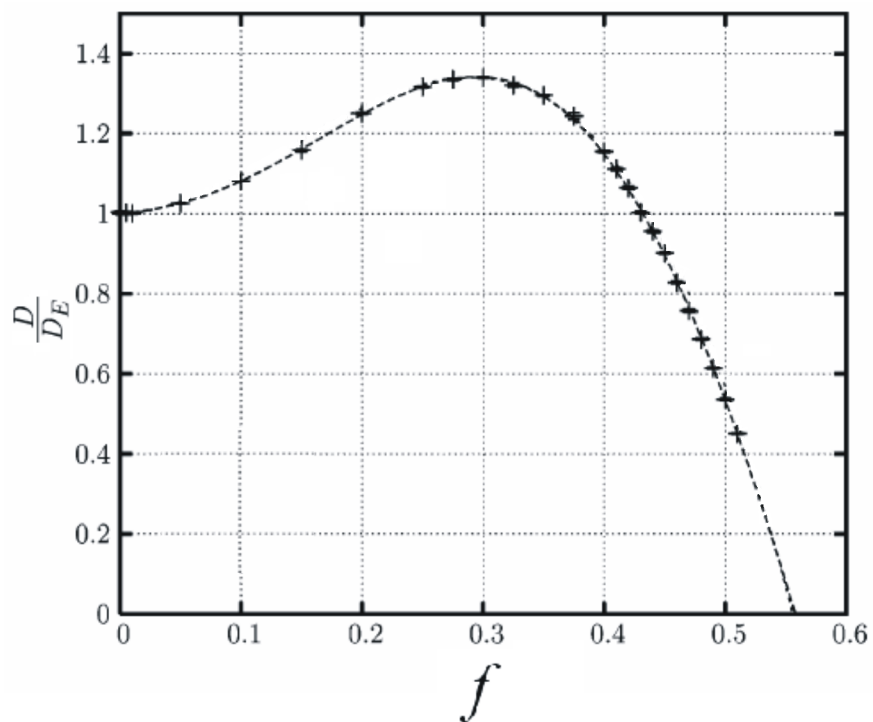


Рис. 3.13: Отношение коэффициента диффузии системы твердых сфер, полученного из компьютерного моделирования, к коэффициенту диффузии D_E из теории Энскогога при различных значениях плотности упаковки f , данные работы [86].

перколяции свободного пространства системы в окрестности плотности упаковки $f_{pa} = 0,287 \pm 0,016$ и изменении характера движения частиц.

3.1.3 Анализ межчастичного пространства модели твердых сфер

Анализа структуры межчастичного пространства системы твердых сфер выполнен с использованием метода, описанного во второй главе. Поскольку для системы ТС заранее известны радиусы частиц, то появляется возможность сравнить различные подходы к определению радиусов атомных сфер:

1) всем атомным радиусам системы присваивается значение $\sigma/2$, т.е. атомные сферы и твердые сферы совпадают;

2) атомные радиусы определяются с помощью специальной процедуры, в которой атомные сферы "раздуваются", а увеличение размеров коснувшихся друг друга атомных сфер останавливается (см. вторую главу).

Второй способ построения приводит к различным значениям атомных радиусов. В этом случае можно ввести эффективную плотность упаковки (так же как и в случае одинаковых радиусов) как долю объема системы, занятую атомными сферами:

$$f^* = \frac{4}{3}\pi \sum_i r_i^3 / V, \quad (3.20)$$

где r_i – атомный радиус i -ой сферы. На рис.3.14 показана зависимость такой плотности упаковки f^* от плотности упаковки f , определенной стандартным образом, для системы твердых сфер. При уменьшении плотности упаковки f значение величины f^* не стремится к нулю: значение, к которому стремится f^* , было оценено с помощью СПД моделей ($f^*(0) \approx 0,186$). При увеличении плотности системы разница между величинами f^* и f уменьшается, и в окрестности плотности упаковки 0,5 становится порядка 5%. На рис.3.15 приведены значения параметров n_i для системы твердых сфер при различных способах задания атомных сфер. Можно видеть, что параметры n_0 , n_1 и n_2 принимают большие значения в случае, когда атомные радиусы "раздувались". Это можно объ-

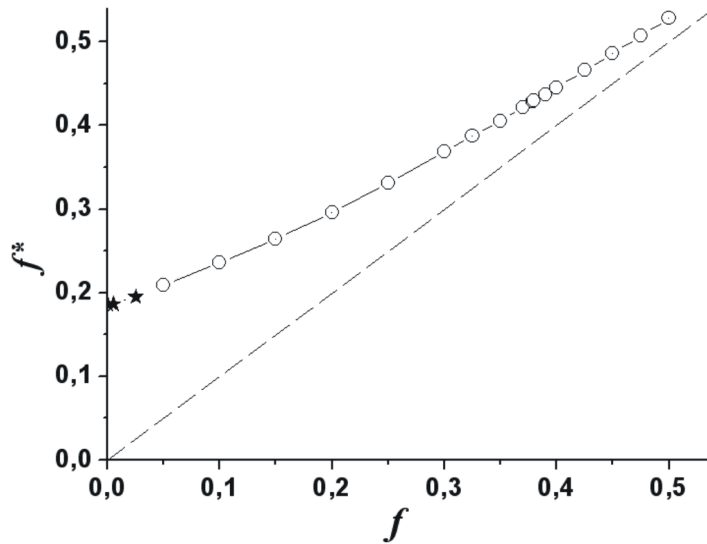


Рис. 3.14: Зависимость эффективной плотности упаковки f^* , вычисленной с использованием различных атомных радиусов, от стандартно определенной плотности упаковки f для системы твердых сфер (открытые круги). Звездами обозначены значения, полученные для СПД модели. Пунктирная линия соответствует случаю $f^* = f$.

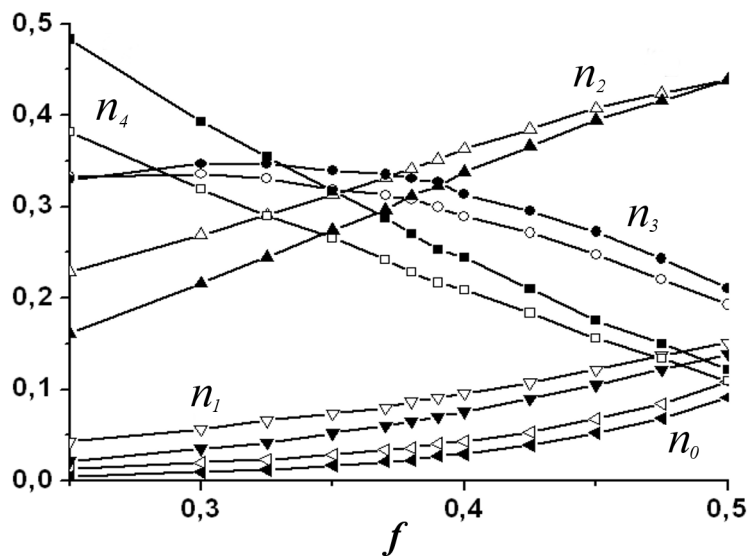


Рис. 3.15: Зависимость параметров n_i от плотности упаковки f для системы твердых сфер (количество частиц – 9826) при различных способах задания атомных сфер: заполненные знаки – радиусы всех атомных сфер равны $\sigma/2$; незаполненные знаки – используется процедура "раздувания".

яснить тем, что, как ранее было показано, параметры n_0 , n_1 и n_2 описывают наличие в системе плотных фрагментов, а процедура "раздувания" атомных сфер уплотняет систему (см. рис.3.14). Способ, использующий процедуру "раздувания" атомных сфер является универсальным, поэто-

му он использован в работе для исследования других систем, размеры жесткого остова в межчастичном потенциале которых однозначно определить затруднительно (модели Леннард-Джонса, модели расплавов).

Зависимость параметров n_i модели ТС от плотности упаковки показана на рис.3.16 (атомные сферы определены с помощью "раздувания"). Было обнаружено, что при плотностях упаковки, соответствующих жидкой фазе, в системе преобладают симплексы со значением параметра $n = 2, 3$ и 4. Доли симплексов n_0 и n_1 с увеличением плотности упаковки растут. При $f < 0,4$ доли таких симплексов не превышают в системе 10%. По типу преобладающего в системе симплекса было выделено три области: I - в структуре жидкости преобладают симплексы с $n = 2$ ($n_2 > n_3, n_4$); II - $n = 3$ ($n_3 > n_2, n_4$); III - $n = 4$ ($n_4 > n_2, n_3$).

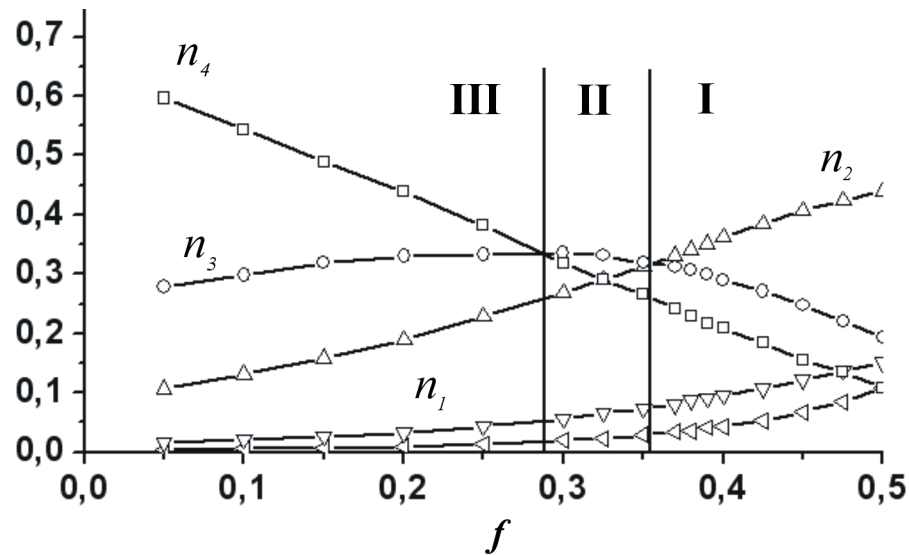


Рис. 3.16: Зависимость параметров n_i от плотности упаковки f для системы твердых сфер (количество частиц – 9826). Нижняя кривая – значения параметра n_0 .

Значения плотности упаковки, соответствующие границам данных областей, приведены в таблице 3.2. Заметим, что граница между областями II и III ($f_{II-III} = 0,288$) находится в окрестности перколяционного перехода для пространства полостей системы твердых сфер ($f_{pa} = 0,287 \pm 0,016$). Граница между областями I и II ($f_{I-II} = 0,354$) находится вблизи предела Реньи $f_R = 0,38$ для упаковки сфер в трехмерном про-

	II – III	I – II
f	0,288	0,354

Таблица 3.2: Плотности упаковки для системы твердых сфер, при которых происходит смена преобладающего типа симплекса (границы между областями I, II и III).

странстве. Разница между указанными значениями плотностей упаковок в обоих случаях не превышает 0,03, поэтому область I можно назвать областью "плотных" жидкостей, область III – газоподобной областью, а II – переходной. Положение границ областей I, II и III определяется в дальнейшем для различных систем с гладким потенциалом межчастичного взаимодействия.

3.2 Модель Леннард-Джонса

3.2.1 Общие свойства и построение моделей

В модели твердых сфер, рассмотренной выше, отсутствует важное свойство – межчастичное притяжение. Подобным свойством обладают модели с гладким потенциалом межчастичного взаимодействия. Из общих соображений следует, что потенциал для описания жидкой фазы должен на малых расстояниях обеспечивать отталкивание частиц, а на больших – притяжение. Одной из самых распространенных моделей такого межчастичного потенциала $\varphi(r)$ является модель Леннард-Джонса (Л-Дж):

$$\varphi_{LJ}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], \quad (3.21)$$

где ϵ – глубина потенциальной ямы, $\sqrt[6]{2}\sigma$ – положение минимума потенциальной ямы. Потенциал Леннард-Джонса хорошо описывает бинадаль ряда веществ [88, 90]: $Ar, Ne, Xe, Kr, N_2, O_2, CO, CO_2, CH_2$. На рис.3.17 можно видеть, что в приведенных координатах кривые сосуществования жидкость–газ для таких веществ практически совпадают [87].

Вид потенциала взаимодействия, задаваемый соотношением (3.21), определяет единицы измерения температуры T , атомной плотности ρ , давления P и времени t [91]:

$$[T] = \epsilon/k_B, \quad (3.22)$$

$$[\rho] = 1/\sigma^3, \quad (3.23)$$

$$[P] = \epsilon/\sigma^3, \quad (3.24)$$

$$[t] = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}, \quad (3.25)$$

где m – масса частицы. Вычисления в модели Леннарда-Джонса выполняются в приведенных единицах: $m = \epsilon = \sigma = 1$. Так, например, для

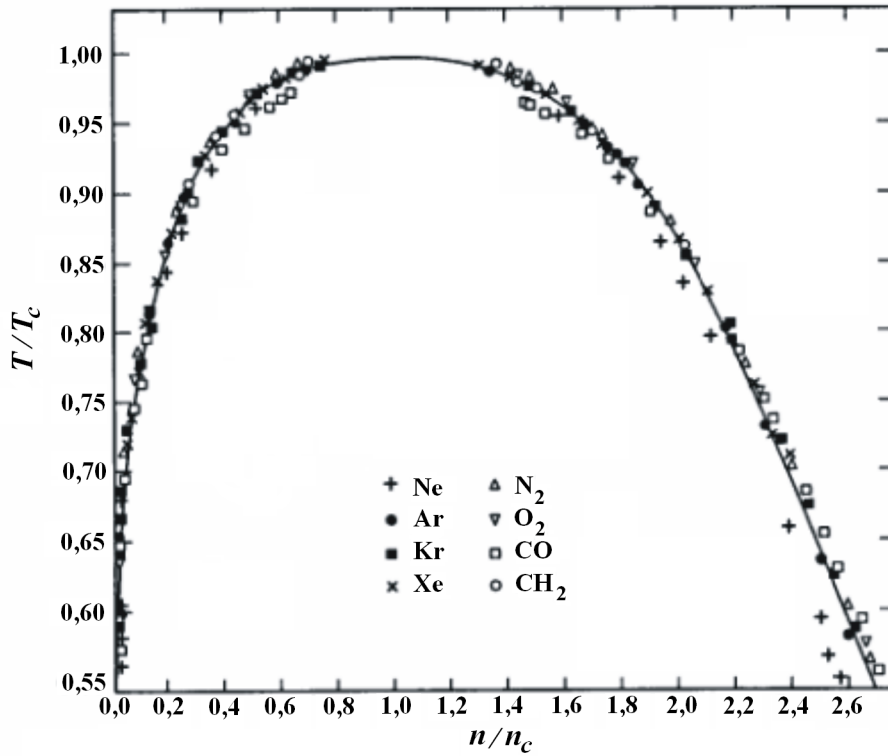


Рис. 3.17: Кривые сосуществования жидкость – газ в приведенных координатах для указанных веществ по данным работы Гугенгейма [87] (n_c , T_c – критические значения плотности и температуры).

аргона [91]: $\epsilon = 1,65324 \cdot 10^{-21}$ Дж, $\sigma = 3,405 \cdot 10^{-10}$ м, $m = 6,64 \cdot 10^{-26}$ кг, $\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} = 2,16 \cdot 10^{-12}$ с.

Модели Леннард-Джонса в данной работе были построены методом молекулярной динамики с помощью программного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [89], который распространяется на условиях Универсальной общественной лицензии GNU (GNU General Public License).

Моделирование производилось в NVT ансамбле, количество частиц в системах было равно 4096 (16^3), радиус обрыва потенциала $r_c = 2,5\sigma$, временной шаг $dt = 0,005\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$. В качестве начальных положений частиц брались положения узлов в простой кубической решетке. Начальные скорости задавались равными одинаковому значению, соответствующему заданной температуре. Направления таких скоростей выбирались случайным образом. Использовался термостат Нозе – Гувера [120].

3.2.2 Анализ структуры моделей Леннарда-Джонса

Исследуемые состояния Л-Дж системы показаны на рис.3.18. Для данных состояний были определены значения структурных параметров n_i , а затем было определено положение границ областей I, II и III (см. рис.3.18). Из данного рисунка видно, что изменения структуры межчастичного пространства начинаются в конденсированном состоянии при температурах ниже критической и распространяются на область сверхкритических флюидов. В табл.3.3 приведены значения относительных температур и плотностей, отвечающие границам между областями I, II и III на бинодали.

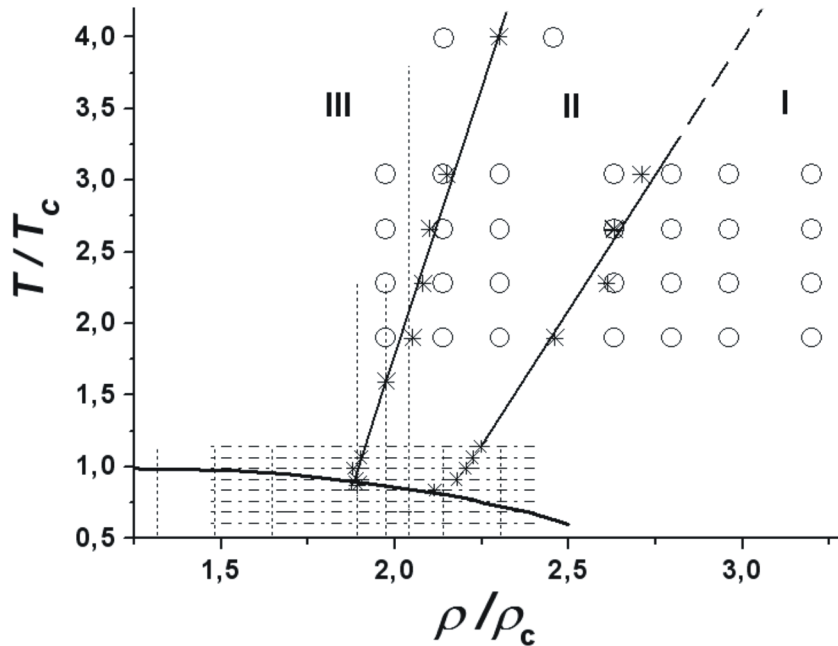


Рис. 3.18: Кривая сосуществования жидкость – газ для системы Л-Дж. Исследуемые состояния системы показаны незаполненными кругами и тонкими штрихпунктирными линиями (в этом случае изменялись значения плотности – горизонтальные линии, или температуры – вертикальные линии). Звездами отмечены состояния, в которых происходит смена преобладающего типа симплекса (границы между областями I, II и III) (ρ_c , T_c – критические значения плотности и температуры).

В первой части третьей главы для системы твердых сфер было показано, что переход в область разреженных систем (область III) сопровождается перколяцией доступного частице объема и изменением харак-

	II – III	I – II
T/T_c	0,89	0,82
ρ/ρ_c	1,88	2,10

Таблица 3.3: Относительные значения температуры T и плотности ρ , соответствующие границам областей I, II и III на кривой сосуществования жидкость–газ для модели Леннарда-Джонса.

тера индивидуального движения частиц, что проявляется в изменении вида АКСФ. Для модели Л-Дж при переходе в область III наблюдается схожее изменение вида автокорреляционной функции скоростей [92], т.е. в области III движение атомов Л-Дж системы становится также ”газоподобным”.

3.2.3 Поведение физических свойств Леннард-Джонсовских веществ при переходе к разреженным состояниям

Влияние структурных изменений на динамику системы

Одним из наблюдаемых в эксперименте признаков различия между конденсированной фазой и газом является аномальная положительная дисперсия звука (АПДЗ) [93, 94, 95], которая была обнаружена во всех исследованных жидкостях и стеклах [93]. АПДЗ – превышение скоростью звука для больших частот гидродинамического значения. При понижении плотности эта особенность исчезает и распространение звука в жидкости становится сходным с таковым в газе.

Совершенствование техники проведения эксперимента с синхротронными источниками рентгеновского излучения привело к появлению относительно недавно (2001 – 2010 г.) ряда работ, отличающихся высокой точностью, по изучению аномальной дисперсии звука в околокритической и закритической области. На примере веществ, которые хоро-

шо описывает потенциал Леннард-Джонса (Ne , O_2 , Ar , N_2), рассмотрим структуры состояний, в которых происходит исчезновение аномальной положительной дисперсии звука. Аномальная дисперсия звука в данных веществах была исследована разными авторами с помощью неупругого рассеяния рентгеновского излучения (Ne [99], O_2 [93], Ar [100], N_2 [98]). Для O_2 , Ar и N_2 в работах не была указана плотность исследованных состояний. Оценка таких плотностей была проведена в данной работе по результатам других экспериментов: для Ar и N_2 использовались значения из базы данных NIST [96], для O_2 – результаты работы [101].

На фазовой диаграмме системы Леннард-Джонса (рис.3.19) отмечены состояния, в которых производились исследования АПДЗ. Состояния, в которых наблюдается аномальная положительная дисперсия звука, обозначены заполненными знаками (превышение гидродинамического значения скорости звука более 5% [100]). Ранее считалось, что на фазовой диаграмме состояния с наличием и отсутствием аномальной дисперсии звука разделяются линией Уидома [93]. Эта линия на фазовой диаграмме в осях температура – давление отвечает состояниям с максимальным значением молярной C_P при заданной температуре. На рис.3.19 отмечены состояния для аргона по данным NIST [96], соответствующие линии Уидома. При значении температуры, превышающем утроенное критическое значение, определить положение линии Уидома становится невозможно, т.к. становится невозможно определить положение максимума C_P .

На рис.3.19 можно видеть, что положение границы области III на фазовой диаграмме совпадает с положением состояний, в которых исчезает положительная аномальная дисперсия звука. Также из данного рисунка видно, что линия Уидома не разделяет на фазовой диаграмме системы с наличием и отсутствием аномальной положительной дисперсии звука

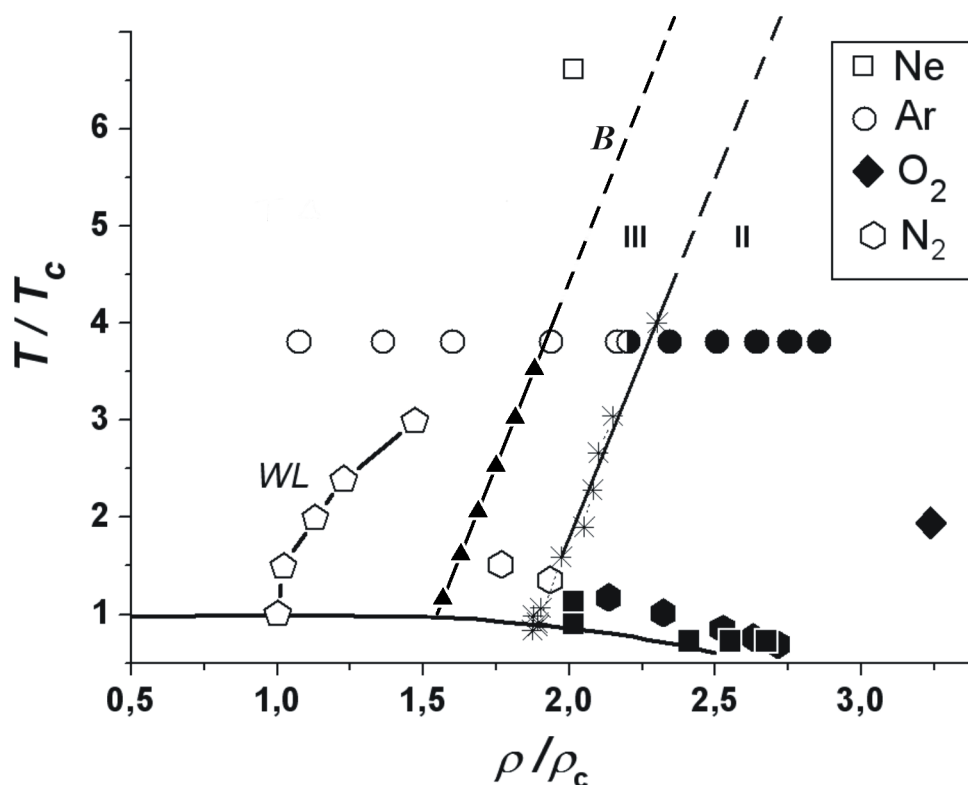


Рис. 3.19: Фазовая диаграмма системы Леннард-Джонса. Закрашенные знаки - аномальная дисперсия звука: Ne - [99], Ar - [100], O_2 - [93], N_2 - [98]. WL - состояния, соответствующие линии Уидома, построены в данной работе по данным NIST [96] для Ar . Показана только граница между областями II и III (звездами отмечены состояния на границах данных областей). Треугольники и линия B - разделение систем на "жидкоподобные" и "газоподобные" по данным работы Бражкина [121].

в отличие от того, что утверждалось в ряде работ (см. [100]). Впервые утверждение о связи между конкретными изменениями в структуре простых жидкостей и наличием в них АПДЗ было опубликовано автором диссертации в работе [97]. К таким же результатам пришел Бражкин [121], рассматривая особенности изменения динамики частиц в сверхкритической области температур, критерий используемый в его работе был динамическим. На рис.3.19 можно видеть хорошее согласие двух различных подходов в разделении однофазной области на "газоподобную" и "жидкоподобную". Таким образом, в области разреженных состояний Леннард-Джонсовские жидкости имеют структуру схожую со структу-

рой систем твердых сфер, у которых перколирует свободный объем, а движение частиц в системе становится ”газоподобным”.

Структурные изменения и минимум молярной C_V на бинадали

Рассмотрим поведение молярной теплоемкости при постоянном объеме C_V на бинадали простых систем. Значения C_V для веществ, хорошо описываемых потенциалом Леннарда-Джонса, были взяты из базы данных NIST [96] и приведены на рис.3.20 для Ar , O_2 , N_2 . Из рис.3.20 можно видеть, что при движении по фазовой диаграмме вдоль бинадали в однофазной области, соответствующей жидкой фазе, из области более высоких значений плотности к критической точке, значения величины C_V сначала уменьшаются, а затем растут. Разница значений C_V , соответствующих равным величинам приведенной плотности, для Ar и O_2 , N_2 вызвана наличием у O_2 и N_2 дополнительных вращательных степеней свободы. Из данного графика можно видеть, что минимум значений

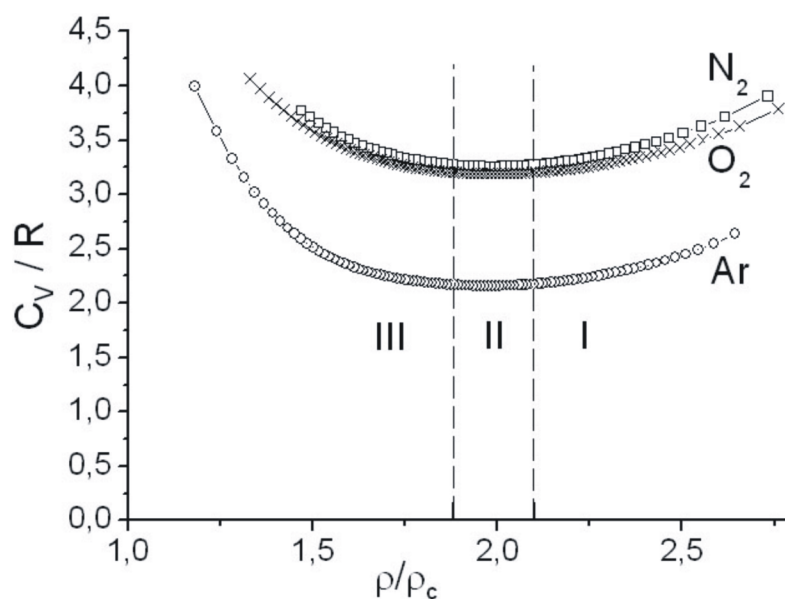


Рис. 3.20: Зависимость молярной теплоемкости при постоянном объеме от приведенной плотности на бинадали для Леннарда-Джонсовских веществ по данным NIST [96].

C_V соответствует выделенной в данной работе области II. Такое поведение C_V вдоль бинодали можно объяснить ростом флуктуаций в системе: подводимая к системе энергия тратится на изменение потенциальной энергии – образование дополнительных полостей.

3.3 Выводы

Исследование моделей простых жидкостей показало:

1) во всех исследованных в работе системах с уменьшением плотности изменение структуры происходит сходным образом: происходит переход от плотных систем к разреженным. По типу преобладающего в системе симплекса выделено три области: I – область плотных жидкостей, III – область разреженных систем, II – переходная область;

2) в системе твердых сфер переход к области разреженных структур сопровождается перколяцией межчастичного пространства и изменениями вида автокорреляционной функции скоростей;

3) для системы Леннард-Джонса изменения структуры межчастичного пространства начинаются в конденсированном состоянии при температурах ниже критической и распространяются в область сверхкритических флюидов. В области разреженных состояний Леннард-Джонсовские жидкости имеют структуру схожую со структурой систем твердых сфер с перколирующим свободным объемом, движение частиц в системе Л-Дж. становится "газоподобным", исчезает аномальная положительная дисперсия звука;

4) для веществ, чей межчастичный потенциал хорошо описывается потенциалом Леннард-Джонса, установлено, что область переходной структуры жидкости между плотной и разреженной вблизи бинодали имеет минимум молярной теплоемкости C_V .

Глава 4

Изменение структуры

металлических расплавов

Изучение свойств металлических расплавов при высоких температурах связано с использованием их в качестве теплоносителей. Переход к ядерным реакторам на "быстрых" нейтронах, вызванный необходимостью повышения эффективности использования ядерного топлива, приводит к проблеме отвода тепла из рабочей зоны. Последняя проблема обычно решается применением металлических теплоносителей [1, 2], физические свойства которых должны быть известны в широких диапазонах температур и плотностей.

С другой стороны, исследование металлических расплавов представляет теоретический интерес в связи с вопросом о существовании перехода металл-неметалл в таких веществах при высоких температурах. Обходя критическую точку со стороны высоких температур, можно перейти из металлической жидкости в область диэлектрического пара минуя фазовый переход жидкость – пар. Ландау и Зельдович [7] впервые выдвинули гипотезу о том, что этот переход осуществляется еще в жидкой фазе.

Одними из самых удобных объектов для проведения подобных исследований из-за своих низких критических температур и температур плавления являются ртуть и цезий. Экспериментальные данные по различным свойствам для цезия и ртути указывают на существенные изменения, происходящие в жидкой фазе. Однако вопрос о характере структурных изменений при этом остается открытым.

4.1 Источники моделей (*Cs*, *Rb*, *Hg*, *Fe*, *Ga*, *Au*)

Структуры металлических расплавов исследованы в работе на основе моделей, построенных различными авторами (см. табл.4.2) по данным дифракционных экспериментов. Модели были построены методом Шоммерса [112] (парный потенциал межчастичного взаимодействия подбирается так, чтобы РФР модели соответствовала РФР, полученной из эксперимента) и обратного Монте-Карло [113] (атомы сдвигаются таким образом, чтобы уменьшить разницу между РФР модели и РФР из экспериментальных данных). Количество частиц в исследованных системах составляло от 1000 до 4000, граничные условия в системах – периодические. Все рассмотренные состояния соответствуют жидкой фазе вблизи линии равновесия жидкость – газ.

	Источник $S(k)$	Источники моделей	Метод моделирования	Интервал температур, К	Число состояний
<i>Cs</i>	[102]	[107]	МД Шоммерса	323 – 1923	9
<i>Rb</i>	[103]	[108]	МД Шоммерса	373 – 1873	9
<i>Hg</i>	[104]	[109]	МД Шоммерса	293 – 1723	5
<i>Fe</i>	[105]	[110]	МД Шоммерса	1823 – 2033	4
<i>Ga</i>	[105]	[111]	МД Шоммерса	293 – 1273	6
<i>Au</i>	[106]	[106]	ОМК	1353 – 1853	4

Таблица 4.1: Источники моделей (координаты атомов) и структурных данных ($S(k)$), по которым они были построены.

4.2 Анализ структуры моделей

Анализ структуры металлических расплавов проводился с помощью метода, описанного в главе 2: сначала производилось построение атомных сфер для всех частиц модели, затем строилось разбиение Вороного – Делоне и определялись значения параметров n_i . Ниже приведены зависимости характеризующих структуру параметров n_i от температуры (рис. 4.1, 4.2, 4.4). На фазовых диаграммах ртути и цезия (см. рис.4.3, 4.5) показаны границы выделенных в работе областей I, II и III, а также состояния, соответствующие рассматриваемым моделям. Рассмотренные модели золота, галлия и железа (в отличие от моделей ртути, цезия и рубидия) отвечают только области I. Для данных веществ положение границы между областями определялось с помощью линейной экстраполяции по двум последним значениям (см. рис.4.1).

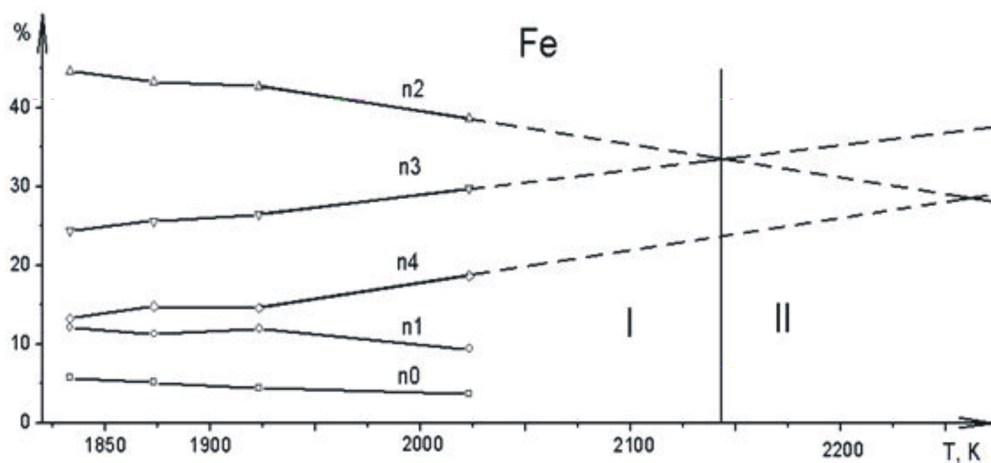


Рис. 4.1: Соотношение количества симплициальных полостей с различным значением параметра n в зависимости от температуры для моделей железа [110]. Пунктирными линиями показана линейная экстраполяция в область значений высоких температур.

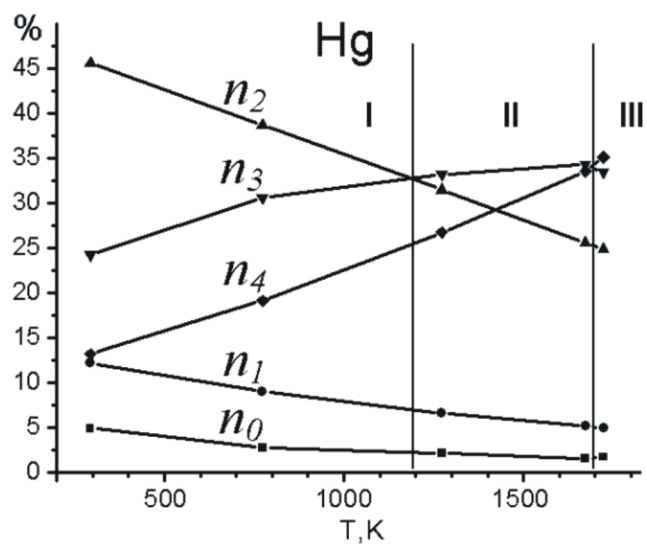


Рис. 4.2: Соотношение количества симплициальных полостей с различным значением параметра n в зависимости от температуры для моделей ртути.

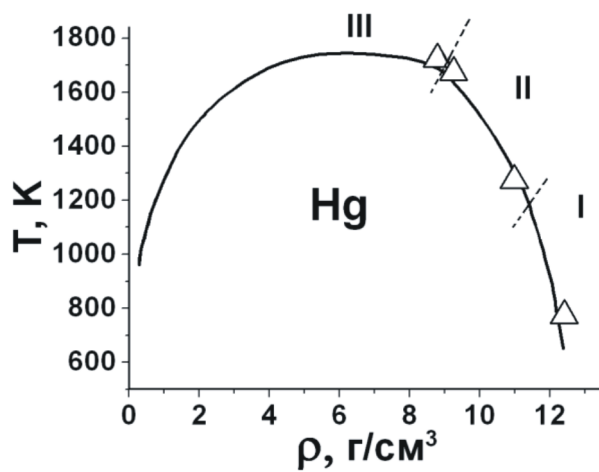


Рис. 4.3: Фазовая диаграмма ртути. Пунктирными линиями показаны границы между областями I, II и III. Треугольники - состояния исследуемых моделей.

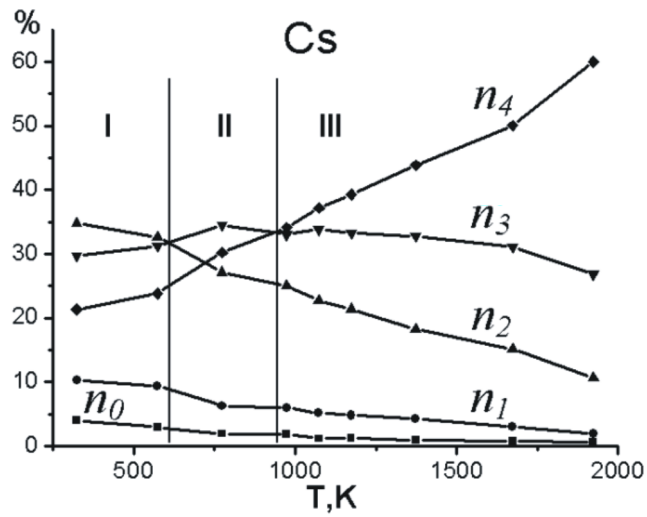


Рис. 4.4: Соотношение количества симплициальных полостей с различным значением параметра n в зависимости от температуры для моделей цезия.

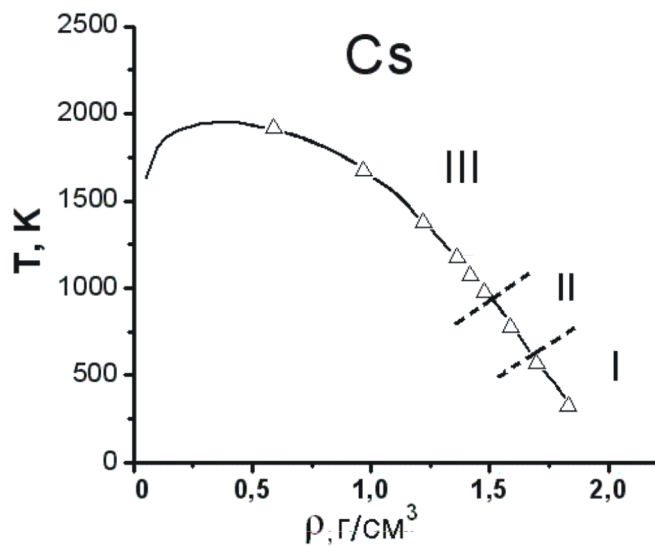


Рис. 4.5: Фазовая диаграмма цезия. Пунктирными линиями показаны границы между областями I, II и III. Треугольники - состояния исследуемых моделей.

В таблице 4.2 для моделей металлических расплавов *Cs*, *Rb*, *Hg*, *Fe*, *Ga*, *Au* приведены границы областей I, II и III вблизи кривой равновесия жидкость – газ. Можно видеть, что граница I – II для цезия соответствует существенно более низкой температуре (почти в два раза), чем для ртути, несмотря на то, что их критические температуры сравнимы.

	Критическая точка		I – II		II – III	
	T_c , К	ρ_c , г/см ³	T, К	ρ , г/см ³	T, К	ρ , г/см ³
<i>Cs</i>	1924	0,38	590	1,66	950	1,46
<i>Rb</i>	2017	0,29	820	1,32	1235	1,12
<i>Hg</i>	1751	5,8	1185	11,21	1680	9,17
<i>Fe</i>	8787**	2,183**	2150*	-	2400*	-
<i>Ga</i>	7620**	-	1300	-	1700*	-
<i>Au</i>	9500**	-	1945*	-	2100*	-

Таблица 4.2: Границы областей I, II и III, определенные с помощью компьютерных моделей, для расплавов *Cs*, *Rb*, *Hg*, *Fe*, *Ga*, *Au*. Одинарными звездами отмечены значения температур, полученные в данной работе экстраполяцией. Двойные звезды - оценка критических значений из работ: *Fe* - [115], *Ga* и *Au* - [116].

В приведенных координатах границы области II на бинодали для моделей *Cs*, *Hg* и модели Леннард-Джонса показаны на рис.4.6. Из этого рисунка видно, что для данных систем положение области II существенно различается: у ртути данная область подходит наиболее близко к критической точке, а для *Cs* – соответствует более низким температурам.

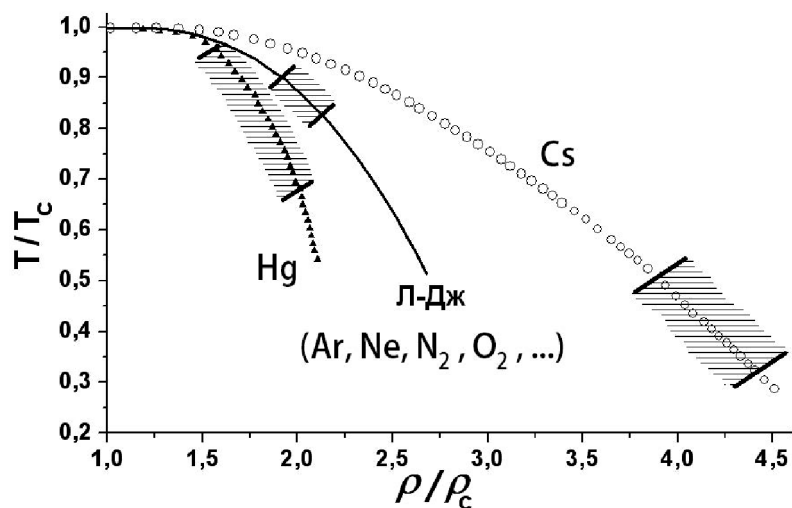


Рис. 4.6: Фазовые диаграммы Cs, Hg и системы Леннарда-Джонса. Линиями показаны границы области II на бинадали.

4.3 Изменения свойств расплавов и изменения их структуры

Низкие критические температуры Cs и Hg (менее 2000 К) позволили измерить различные их свойства ([114], [36], [37], [38]). Расплавы Hg и Cs при одинаковых температурах имеют сильно отличающиеся структуры (см. рис.4.2 и рис.4.4): цезий при 1000 К имеет разреженную структуру (область III), а ртуть при 1000 К остается еще плотной жидкостью (область I). Такое относительно быстрое с ростом температуры изменение структуры цезия приводит к появлению обособленных молекулярных комплексов в цезии [117], что объясняет необычное поведение его парамагнитной восприимчивости [38], поведение сдвига Найта [37] и падение электропроводности [118]. На рис.4.7 приведены различные физические свойства цезия в жидком состоянии и отмечены положения границ областей с различной атомной структурой.

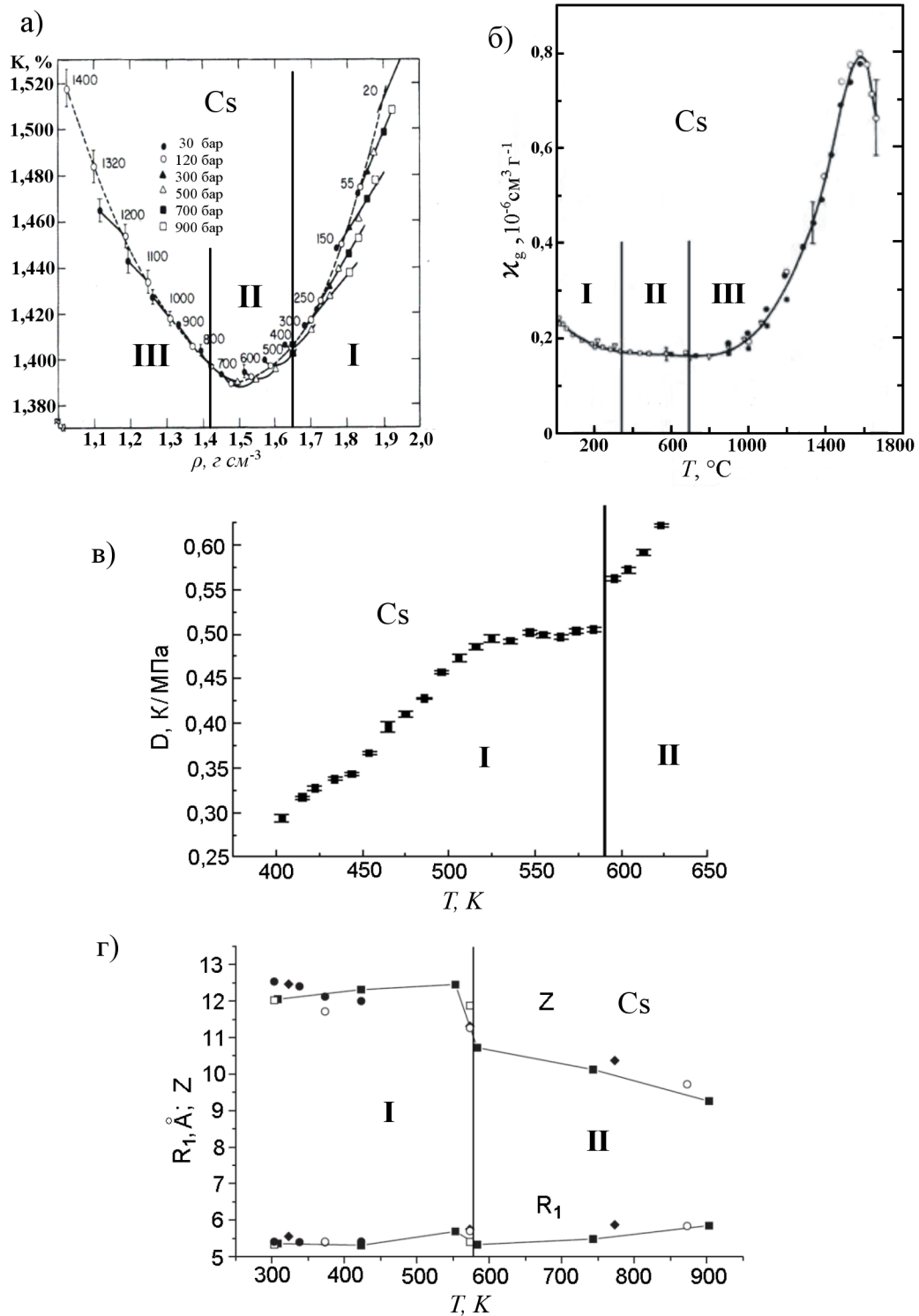


Рис. 4.7: Свойства жидкого цезия: а) сдвиг Найта по данным [37] б) удельная магнитная восприимчивость по данным [38]; в) адиабатический термический коэффициент давления по данным [114]; г) положение первого пика РФР (R_1) и координационное число (Z) из работы [114].

Из рис.4.7 видно, что положение границ областей с различным преобладающим в системе структурным элементом совпадает с изменениями вида температурных зависимостей физических свойств цезия: начало резкого роста парамагнитной восприимчивости при температуре около 1000 К сопровождается переходом в область разреженных систем (область III), области плотных (область I) и разреженных систем отвечают различной зависимости сдвига Найта от плотности. Граница плотной структуры совпадает с необычным изменением адиабатического коэффициента давления C_s при 590 К.

Структура ртути, в отличие от цезия, около критической точки достаточно плотная (см. рис.4.6) и в ней только начинают появляться рыхлые фрагменты. На основе сопоставления экспериментальных данных у ртути было выделено несколько областей с различным типом проводимости [119]:

- а) режим распространения $11 < \rho < 13,6$ г/см³;
- б) диффузионный режим, $9,2 < \rho < 11$ г/см³;
- в) негомогенный транспортный режим, $8,0 < \rho < 9,2$ г/см³;
- г) полупроводниковый режим $\rho < 7,8$ г/см³, где ρ - плотность. Сравнивая данные плотности со значениями, приведенными в табл.4.2, можно заметить, что первые две области различного режима проводимости совпадают с областями I и II. Область с полупроводниковым режимом не попадает в изучавшийся температурный диапазон. На рис.4.8 приведены физические свойства жидкой ртути и отмечены положения областей I, II и III. Из рис.4.8 можно видеть, совпадение положений состояний, в которых происходят изменения физических свойств, с положениями областей, отвечающих различной атомной структуре ртути: переход в область разреженных структур сопровождается резким падением сдвига Найта и ростом величины структурного фактора $S(0)$, в области плотных струк-

тур можно наблюдать линейные зависимости сдвига Найта, скорости звука и координационного числа от плотности. Кроме того, для ртути согласуются с положением указанных областей и данные об аномальной дисперсии звука [95]: аномальная дисперсия звука наблюдается вплоть до температур 1600 К.

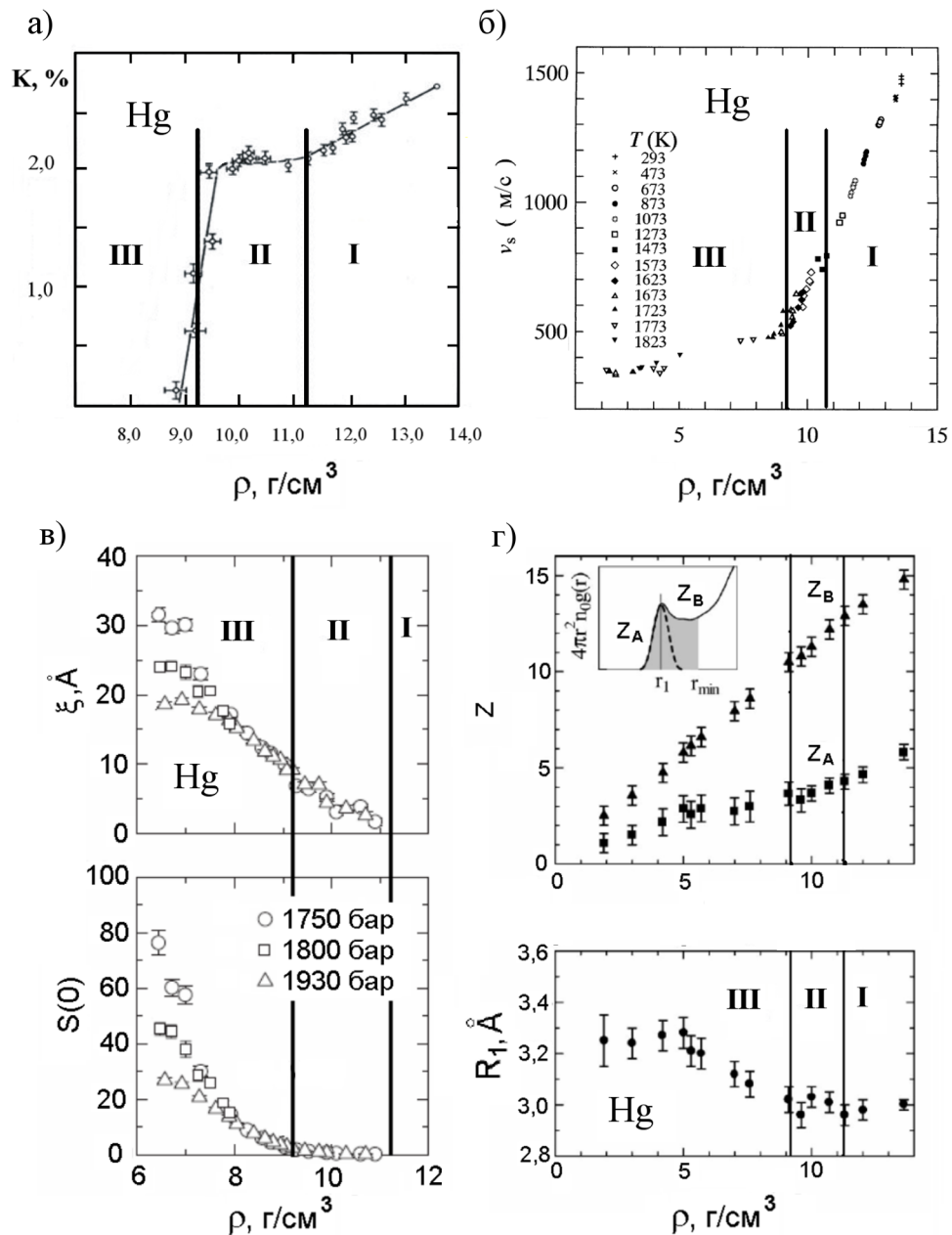


Рис. 4.8: Физические свойства жидкой ртути: а) сдвиг Найта по данным [36]; б) скорость звука по данным [122]; в) флуктуации плотности $S(0)$ и корреляционная длина (ξ) по данным [124]; г) положение первого пика РФР (R_1) и координационное число (Z) по данным [123].

Работы [125, 126] по термодинамическим свойствам жидких ртути и цезия показывают, что вблизи бинодали для жидкой ртути и цезия наблюдается минимум молярной C_V , который приходится на промежуточную область II данных веществ. Исследования [124, 104] по дифракции излучений в жидкой ртути и цезии показывают, что в области разреженных систем (область III) у ртути и цезия начинают расти флуктуации плотности, что объясняет рост теплоемкости в области III. Аналогичное совпадение положений переходной области II и минимума C_V было обнаружено и для Леннард-Джонсовских систем (см. главу 3), поэтому вслед за Шпильрайном и Каганом [127] можно предположить, что наличие вблизи бинодали минимума молярной теплоемкости является универсальным феноменом. Таким образом, вблизи бинодали можно прогнозировать существование минимума молярных значений C_V и в других жидких металлах: для железа – в интервале температур 2150 - 2400 К, галлия – в интервале температур 1300 – 1700 К, золота – в интервале температур 1945 - 2100 К.

4.4 Выводы

Исследование структуры щелочных (Cs , Rb), переходных (Fe , Hg), благородных (Au) и легкоплавких (Ga) металлов показало:

1) одинаковый характер изменения атомной структуры при приближении к критической точке вдоль кривой равновесия жидкость – газ;

2) для Cs , Hg было найдено, что положения на фазовой диаграмме границ областей, отвечающих различной атомной структуре, согласуются с особенностями температурных зависимостей физических свойств;

3) для Fe , Ga , Au можно прогнозировать существование минимума молярных значений C_V вблизи бинодали в интервалах температур 2150 - 2400 К, 1300 - 1700 К, 1945 - 2100 К соответственно.

Основные результаты и выводы диссертации

В данной диссертации получены следующие результаты и сделаны следующие выводы:

1. разработан новый метод анализа и сравнения структуры однокомпонентных простых жидкостей, пригодный для использования во всем диапазоне существования жидкой фазы. При помощи данного метода изучается только форма симплексов и не учитываются их размеры. Это позволяет проводить статистическое сравнение структур систем разной природы. Метод позволяет выделять в системе кроме упорядоченных фрагментов структуры и неупорядоченные фрагменты;

2. однокомпонентные простые жидкости в относительно узкой области на фазовой диаграмме претерпевают качественные изменения структуры: переход от плотных систем к разреженным. По типу преобладающих в системе структурных элементов было выделено три области: I – область плотных жидкостей, III – область разреженных систем, II – переходная область;

3. в системе твердых сфер переход к области разреженных структур сопровождается перколяцией межчастичного пространства и изменениями характера автокорреляционной функции скоростей;

4. для системы Леннард-Джонса изменения структуры межчастичного пространства начинаются в конденсированном состоянии при температурах ниже критической и распространяются в область сверхкритиче-

ских флюидов. В области разреженных состояний Леннард-Джонсовские жидкости имеют структуру схожую со структурой систем твердых сфер с перколирующим свободным объемом, движение частиц в системе Л-Дж. является "газоподобным", аномальная положительная дисперсия звука отсутствует. Для Леннард-Джонсовских веществ в область переходной структуры жидкости вблизи бинодали наблюдается минимум молярной теплоемкости C_V ;

5. для жидких щелочных (Cs , Rb), переходных (Fe , Hg), благородных (Au) и легкоплавких (Ga) металлов исследование структуры показало одинаковый характер изменения атомной структуры при движении вдоль кривой равновесия жидкость – газ;

6. для Cs , Hg положения на фазовой диаграмме границ областей, отвечающих различной атомной структуре, согласуется с особенностями на температурных зависимостях физических свойств;

7. для Fe , Ga , Au можно прогнозировать существование минимума молярных значений C_V вблизи бинодали в интервалах температур 2150 - 2400 К, 1300 - 1700 К, 1945 - 2100 К соответственно.

Благодарности

Прежде всего автор хотел бы выразить глубокую благодарность Валерию Петровичу Бескачко за поддержку исследований; научному руководителю Воронцову Александру Геннадьевичу за огромное терпение, помощь в проведении и подготовке данной работы; Мирзоеву Александру Аминулаевичу за полезные советы по теме работы; Соболеву Андрею Николаевичу за критические замечания; родителям за любовь и поддержку.

Литература

1. Быстров, П. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок [Текст] / П.И. Быстров, Д.Н. Каган, Г.А. Кречетова, Э.Э. Шпильрайн. – М.: Наука, 1988. – С. 263.
2. Прохоренко, В. Жидкий галлий: перспективы использования в качестве теплоносителя (обзор) [Текст] / В.Я. Прохоренко, В.В. Рощупкин, М.А. Покрасин // Теплофизика высоких температур. – 2000. – Т. 38, №6. – С. 991–1005.
3. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications [Text] / M. Herrero, J.A. Mendiola, A. Cifuentesa [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217, No. 16. – P. 2495–2511.
4. Cooper, A. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide [Text] / A.I. Cooper // Journal of Materials Chemistry. – 2000. – Vol. 10. – P. 207–234.
5. Kazarian, S. Polymer Processing with Supercritical Fluids [Text] / S.G. Kazarin // Polymer Science, Ser. C. – 2000. – Vol. 42, No. 1. – P. 78–101.
6. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров [Текст] / Л.Н. Никитин и др. // Ж.Рос.хим.об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. 52, №3. – С. 56–65.

7. Ландау, Л. О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов [Текст] / Л.Д. Ландау, Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1944. – Т. 14. – С. 32.
8. Дебай, П. Молекулярная структура жидкостей [Текст] / П. Дебай // Успехи физических наук. - 1934. - Т. 14. - С. 846-856.
9. Скрипов, В. Структура простых жидкостей [Текст] / В.П. Скрипов, А.Е. Галашев // Успехи химии. - 1983. - Т. 52, №2. - С. 177-205.
10. Дебай, П. Квазикристаллическая структура жидкостей [Текст] / П. Дебай // Успехи физических наук. - 1939. - Т. 21. – С. 120–129.
11. Харьков, Е. Физика жидких металлов [Текст] / Е.И.Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров.– Киев: Вища школа, 1979. – С. 248.
12. Корсунский, М. Дифракция рентгеновых лучей в жидкостях [Текст] / М. Корсунский // Успехи физических наук. – 1930. – Т. 10. – С. 719–736.
13. Debye, P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Rontgenlicht. I [Text] / P. Debye, P. Scherrer // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. – 1916. – Vol. 1916. – P. 1– 15.
14. Keesom, W. On the diffraction of Rontgen-rays in liquids [Text] / W. H. Keesom, J. Smedt // Proc. Roy. Acad. Amsterdam. – 1922. – Vol. 25. – P. 118– 125.
15. Keesom, W. On the diffraction of Rontgen-rays in liquids. II [Text] / W. H. Keesom, J. Smedt // Proc. Roy. Acad. Amsterdam. – 1923. – Vol. 26. – P. 112– 115.
16. Raman, C. The diffraction of X-rays in liquids, liquid mixtures, solutions, fluid crystals and amorphous solids [Text] / C. V. Raman,

- K. R. Ramanathan // Proc. Indian Association for the Cultivation of Science. – 1923. – Vol. 8. – P. 127– 162.
17. Данилов, В. Рассеяние рентгеновских лучей в жидких металлах и сплавах [Текст] / В.И. Данилов // Успехи физических наук. – 1934. – Т. 14, №4. – С. 449–469.
18. Stewart, G. X-ray diffraction in liquids [Text] / G.W. Stewart // Reviews of Modern Physics. – 1930. – Vol. 2. – P. 116– 122.
19. Френкель, Я. Новейшее развитие учения о жидком состоянии [Текст] / Я.И. Френкель // Успехи физических наук. – 1941. – Т. 25. – С. 1–18.
20. Радченко, И. О методах определения структуры жидкостей по рентгенограммам [Текст] / И.В. Радченко // Успехи физических наук. – 1937. – Т. 17. – С. 318–342.
21. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования [Текст] / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. – М.: Мир, 1973. – С. 400.
22. Furukawa, K. The radial distribution curves of liquids by diffraction methods [Text] / K. Furukawa // Reports on Progress in Physics. – 1962. – Vol. 25. – P. 395–440.
23. Debye, P. Untersuchung der molekularen Ordnung in Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlung [Text] / P. Debye, H. Menke // Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. – 1931. – Vol. 2. – P. 1– 22.
24. Kratky, O. Die Struktur amorpher Festkörper [Text] / O. Kratky // Monatshefte für Chemie. – 1947. – Vol. 76. – P. 311– 318.

25. Brazhkin, V. High-pressure transformations in simple melts [Text] / V.V. Brazhkin, S.V. Popova, R.N. Voloshin // High Pressure Research. – 1997. – Vol. 15, no. 5. – P. 267–305.
26. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus [Text] / Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi [et al.] // Nature. – 2000. – Vol. 403, no. 6766. – P. 170–173.
27. Morishita, T. Liquid-Liquid Phase Transitions of Phosphorus via Constant-Pressure First-Principles Molecular Dynamics Simulations [Text] / T. Morishita // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 87, no. 10. – P. 105701.
28. Yarger, J. Polymorphism in liquids [Text] / J.L. Yarger, H. Wolf // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 820–821.
29. Polyamorphism and liquid-liquid phase transitions: challenges for experiment and theory [Text] / P.F. McMillan [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 415101.
30. Young, D. Phase Diagrams of the Elements [Text] / D.A. Young. – [S. l.]: University of California press, 1991. – P. 291.
31. Бриджмен, П. Новейшие работы в области высоких давлений [Текст] / П.В. Бриджмен. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1948. – С. 299.
32. Тихомирова, Н. Кривая плавления теллура до 23000 кг/см² [Текст] / Н.А. Тихомирова, С.М. Стишов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1962. – Т. 43, №6. – С. 2321.
33. Kennedy, G. Fusion curve and polymorphic transitions of cesium at high pressures [Text] / G.C. Kennedy, A. Jayaraman, R.C. Newton // Physical Review. – 1962. – Vol. 126, no. 1. – P. 1363–1366.

34. Стишов, С. Плавление при высоких давлениях [Текст] / С.М. Стишов // Успехи физических наук. – 1968. – Т. 96, №3. – С. 467–496
35. Kresse, G. Ab initio simulation of the metal/nonmetal transition in expanded fluid mercury [Text] / G. Kresse, J. Hafner // Physical Review B. – 1997. – Vol. 55, no. 12. – P. 7539–7548.
36. Warren, W. Knight shift and dielectric anomaly in fluid mercury [Text] / W.W. Warren, F. Hensel // Physical Review B. – 1982. – Vol. 26, no. 10. – P. 5980–5982.
37. Warren, W. NMR investigation of the electronic structure of expanded liquid cesium [Text] / W. W. Warren, Jr., G. F. Brennert, U. El-Hanany // Physical Review B. – 1989. – Vol. 39, no. 7. – P. 4038–4050.
38. Freyland, W. Magnetic susceptibility of metallic and nonmetallic expanded fluid cesium [Text] / W. Freyland // Physical Review B. – 1979. – Vol. 20, no. 12. – P. 5104– 5110.
39. Васин, М. Полиморфные переходы в однокомпонентных жидкостях: часть I. Экспериментальные данные [Текст] / М.Г. Васин, В.И. Ладьянов // Вестник Удмуртского университета. Физика. – 2005. – №4. – С. 99–116.
40. Тихонов, А. Методы решения некорректно поставленных задач [Текст] / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М.: Наука, 1974. – С. 222.
41. Бескачко, В. Расчет потенциалов межчастичного взаимодействия в жидких металлах: Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук [Текст] : дис. кандидата наук / В.П. Бескачко; Свердловск. – [Б.и.], 1979. – С. 68.

42. Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: Review [Text] / V.L. Aksenov [et al.] // Crystallography Reports. – 2006. – Vol. 51. – P. 908–935.
43. Voloshin, V. Void space analysis of the structure of liquids [Text] / V.P. Voloshin, S. Beaufils, N.N. Medvedev // Journal of Molecular Liquids. – 2002. – Vol. 96–97. – P. 101–112.
44. Аринштейн, Э. Вариационный принцип в теории частичных функций распределения статистической физики [Текст] / Э.А. Аринштейн. – М.–Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2008. – С. 148.
45. Morell, W. The distribution of molecules in model liquids [Text] / W.E. Morell, I.H. Hildenbrand // The Journal of Chemical Physics. – 1936. – Vol. 4, no. 3. – P. 224–227.
46. Bernal, J. Co-ordination of randomly packed spheres [Text] / J.D. Bernal, J. Mason // Nature. – 1960. – Vol. 188. – P. 910–911.
47. Bernal, J. A geometrical approach to the structure of liquids [Text] / J.D. Bernal // Nature. – 1959. – Vol. 183. – P. 141–147.
48. Bernal, J. Geometry of the structure of monoatomic liquids [Text] / J.D. Bernal // Nature. – 1960. – Vol. 185. – P. 68–70.
49. Aste, T. Geometrical structure of disordered sphere packings [Text] / T. Aste, M. Saadatfar, T.J. Senden // Physical Review E. – 2005. – Vol. 71. – P. 061302(15).
50. Резибуа, П. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов [Текст] / П. Резибуа, М.Де Ленер. – М.: Мир, 1980. – С. 423.

51. Alder, B. Free-path distribution for hard spheres [Text] / B.J. Alder, T. Einwohner // The Journal of Chemical Physics. – 1965. – Vol. 43, no. 9. – P. 3399–3400.
52. Лагарьков, А. Метод молекулярной динамики в статистической физике [Текст] / А.Н. Лагарьков, В.М. Сергеев // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 125, №7. – С. 409–448.
53. Чапмен, С. Математическая теория неоднородных газов [Текст] / С. Чапмен, Т. Каулинг.– М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. – С. 510.
54. Alder, B. Decay of the velocity autocorrelation function [Text] / B.J. Alder, T.E. Wainwright // Physical Review A. – 1970. – Vol. 1. – P. 18–21.
55. Truskett, T. Towards a quantification of disorder in materials: Distinguishing equilibrium and glassy sphere packings [Text] / T.M. Truskett, S. Torquato, P.G. Debenedetti // Physical Review E. – 2000. – Vol. 62, no. 1. – P. 993–1001.
56. Steinhardt, P. Bond-orientational order in liquids and glasses [Text] / P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti // Physical Review B. – 1983. – Vol. 28, no. 2. – P. 784–805.
57. Geometrical characterization of hard-sphere systems [Text] / P. Richard, L. Oger, J.-P. Troadec, A. Gervois // Physical Review E. – 1999. – Vol. 60, no. 4. – P. 4551–4558.
58. Медведев, Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем [Текст] / Н.Н. Медведев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – С. 216.

59. Naberukhin, Yu Geometrical analysis of the structure of simple liquids: percolation approach [Text] / Yu.I. Naberukhin, V.P. Voloshin, N.N. Medvedev // Molecular Physics. – 1991. – Vol. 73, no. 4. – P. 917– 936.
60. Воронцов, А. Статистико–геометрическое исследование структуры расплавов цезия и ртути [Текст] / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский// Труды XI Всероссийской конференции ”Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. –2004. – Т. 1. – С. 204–208.
61. Жуховицкий, А. Физическая химия [Текст] / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1987. – С. 688.
62. Hill, T. Statistical Mechanics [Text] / T. L. Hill. – New York: MCGraw–Hill Book Company, Inc., 1956. – P. 216.
63. Белащенко, Д. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ [Текст] / Д.К. Белащенко. – М.: изд–во МИСИС, 2005. – С. 408.
64. Замалин, В. Метод Монте–Карло в статистической термодинамике [Текст] / В.М. Замалин, Г.Э. Норман, В.С. Филинов. – М.: Наука, 1977. – С. 228.
65. Katzenelson, J. Computational structure of the N–body problem [Text] / J. Katzenelson // SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing. – 1989. –Vol. 10, no. 4. – P. 787–815.
66. Lubachevsky, B. How to simulate billiards and similar systems [Text] / B.D. Lubachevsky // Journal of Computational Physics. – 1991. – Vol. 94, no. 2. – P. 255–283.

67. Wu, G.–W. New phase for one–component hard spheres [Text] / G.–W. Wu, R.S. Sadus // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 120, no. 24. – P. 11686–11691.
68. Anikeenko, A. Critical densities in hard sphere packings. Delaunay simplex analysis [Text] / A.V. Anikeenko, N.N. Medvedev, A. Elsner, K. Lochmann , D. Stoyan // Proceedings of the 3rd International Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering . Ed. B.Werner, IEEE Computer Society. – 2006. – P. 153–158.
69. Speedy, R. Accurate theory of the hard sphere fluid [Text] / R.J. Speedy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions II. – 1977. – Vol. 73, no. 5. – P. 714–721.
70. Speedy, R. Statistical geometry of hard–sphere systems [Text] / R.J. Speedy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions II. – 1980. – Vol. 76. – P. 693–703.
71. Speedy, R. Cavities and free volume in hard–disc and hard–sphere systems [Text] / R.J. Speedy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions II. – 1981. – Vol. 77, no. 2. – P. 329–335.
72. Speedy, R. On the reproducibility of glasses [Text] / R.J. Speedy// The Journal of Chemical Physics. – 1994. – Vol. 100, no. 9. – P. 6684–6691.
73. Speedy, R. Statistical geometry and cavity correlations in the hard sphere fluid [Text] / R.J. Speedy, R.K. Bowles // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 2008. – Vol. 73, no. 3. – P. 344–357.
74. Widom, B. Random sequential addition of hard spheres to a volume [Text] / B. Widom // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 44, no. 10. – P. 3888–3894.

75. Evans, J. Random and cooperative sequential adsorption [Text] / J.W. Evans // Reviews of Modern Physics. – 1993. – Vol. 65, no. 4. – P. 1281–1329.
76. Torquato, S. Random sequential addition of hard spheres in high Euclidean dimensions [Text] / S. Torquato, O.U. Uche, F.H. Stillinger // Physical Review E. – 2006. – Vol. 74 – P. 061308(16).
77. Renyi, A. On a one-dimensional problem concerning space-filling [Text] / A. Renyi // Publ. Math. Inst. Hungar. Acad. Sci. – 1958. – Vol. 3. – P. 109–127.
78. Carnahan, N. Equation of state for nonattracting rigid spheres [Text] / N.F. Carnahan, K.E. Starling // The Journal of Chemical Physics. – 1969. – Vol. 51, no. 2. – P. 635–636.
79. Alder, B. Phase transition for hard sphere system [Text] / B.J. Alder, T.E. Wainwright // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – Vol. 27, no. 5. – P. 1208–1209.
80. Hoover, W. Exact dynamical basis for a fluctuating cell model [Text] / W.G. Hoover, W.T. Ashurst, R. Grover // The Journal of Chemical Physics. – 1972. – Vol. 57, no. 3. – P. 1259–1262.
81. Free volume in the hard sphere liquid [Text] / S. Sastry, T.M. Truskett, P.G. Debenedetti [et al.] // Molecular Physics. – 1998. – Vol. 95, no. 2. – P. 289–297.
82. Do interactions raise or lower a percolation threshold? [Text] / A.L.R. Bug, S.A. Safran, G.S. Grest, I. Webman // Physical Review Letters. – 1985. – Vol. 55, no. 18. – P. 1896–1899.

83. Kratky, K. Is the percolation of hard spheres a thermodynamic phase transition? [Text] / K.W. Kratky // Journal of statistical physics. – 1988. – Vol. 52, no. 5–6. – P. 1413–1421.
84. Woodcock, L. Percolation transitions in the hard–sphere fluid [Text] / L.V. Woodcock // AIChE Journal. – 2012. – Vol. 58, no. 5. – P. 1610–1618.
85. Reiss, H. Hard spheres: thermodynamics and geometry [Text] / H. Reiss, P. Schaaf // The Journal of Chemical Physics. – 1989. – Vol. 91, no. 4. – P. 2514–2524.
86. Heyes, D. Self–diffusion coefficient of the hard–sphere fluid: System size dependence and empirical correlations [Text] / D.M. Heyes, M.J. Cass, J.G. Powles, W.A.B. Evans // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol.111, no. 6. – P. 1455– 1464.
87. Guggenheim, E. The principle of corresponding states [Text] / E.A. Guggenheim // The Journal of Chemical Physics. – 1945. – Vol. 13, no. 7. – P. 253–261.
88. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей [Текст] / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. – М.: Изд–во иностранной литературы, 1961. – С. 929.
89. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [Text] / S.J. Plimpton // Journal of Computational Physics. – 1995. – Vol. 117, no. 1. – P. 1–19.
90. Skripov, V. Crystal–Liquid–Gas phase transitions and thermodynamic similarity [Text] / V.P. Skripov, M.Z. Faizullin. – [S. l.] : Weinheim: WILEY–VCH, 2006. – P. 175.

91. Норман, Г. Стохастические свойства молекулярно–динамического моделирования Леннард–Джонсовской системы в равновесном и неравновесном состоянии [Текст] / Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 119, №5. – С. 1011–1020.
92. Kushich, J. Role of attractive forces in self-diffusion in dense Lennard–Jones fluids [Text] / J. Kushich, B.J. Berne // The Journal of Chemical Physics. – 1973. –Vol. 59, no. 7. – P. 3732–3736.
93. Liquidlike behavior of supercritical fluids [Text] / F. Gorelli, M. Santoro, T. Scopigno [et al.] // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 97. – P. 245702.
94. Demmel, F. Inelastic collective dynamics of liquid rubidium with increasing temperature by neutron scattering studies [Text] / F. Demmel, D. Pasqualini, C. Morkel // Physical Review B. – 2006. – Vol. 74. – P. 184207.
95. Fast sound in expanded fluid Hg accompanying the metal–nonmetal transition [Text] / D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda [et al.] // Physical Review Letters. – 2004. –Vol. 93. – P. 097801.
96. NIST Chemistry Webbook [Text]
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
97. Куц, Д. Об аномальной дисперсии звука и структуре жидкости [Текст] / Д.А. Куц, А.Г. Воронцов // Вестник Южно–Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2008. –№22. – С. 54 –55.

98. Adiabatic and isothermal sound waves: The case of supercritical nitrogen [Text] / F. Bencivenga, A. Cunsolo, M. Krisch [et al.] // EPL (Europhysics Letters). – 2006. – Vol. 75, no. 1. – P. 70.
99. Microscopic relaxation in supercritical and liquid neon [Text] / A. Cunsolo, G. Pratesi, R. Verbeni, D. Colognesi, C. Masciovecchio, G. Monaco [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2001. – Vol. 114, no. 5. – P. 2259–2267.
100. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behavior in supercritical fluids [Text] / G.G. Simeoni, T. Bryk, F.A. Gorelli [et al.] // Nature Physics. – 2010. – Vol. 6, no. 7. – P. 503–507.
101. Abramson, E. Speed of sound and equation of state for oxygen to 10 GPa [Text] / E.H. Abramson, L.J. Slutsky, M.D. Harrel, J.M. Brown / The Journal of Chemical Physics. – 1999. – Vol. 110, no. 21. – P. 10493–10497.
102. The static structure factor of cesium over the whole liquid range up to the critical point [Text] / R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, W. Glaser // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1987. – Vol. 91, no. 12. – P. 1327–1330.
103. Matsuda, K. Instability of the Electron Gas in an Expanding Metal [Text] / K. Matsuda, K. Tamura, M. Inui // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 98. – P. 096401.
104. Tamura, K. Structural studies of expanded fluid mercury up to the liquid–vapor critical region [Text] / K. Tamura, S. Hosokawa // Physical Review B. – 1998. – Vol. 58, no. 14. – P. 9030–9038.

105. Waseda, Y. The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids [Text] / Y. Waseda. – [S. 1.] : McGraw-Hill, 1980. – P. 326.
106. Исследование локальной структуры жидкого золота с помощью обратного метода Монте-Карло [Текст] / С.А. Петрова, Р.Г. Захаров, В.Л. Лисин., Э.А. Пастухов // Труды XI Всероссийской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". – 2004. – Т. 1. – С. 223–226.
107. Белащенко, Д. Расчет характеристик жидкого цезия по дифракционным данным [Текст] / Д.К. Белащенко, А.С. Гинзбург, М. Менделев // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74, №4. – С. 669–674.
108. Simulation of liquid Rb by the methods of classical and first-principle molecular dynamics and statistical geometrical analysis of the atomic structure models using the Voronoi-Delaunay method [Text] / A.G. Vorontsov, A.A. Mirzoev, D. Kuts [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98, no. 4. – P. 042023.
109. Белащенко, Д. Моделирование жидкой ртути по дифракционным данным и восстановление межионного потенциала [Текст] / Д.К. Белащенко // Теплофизика высоких температур. – 2002. – Т. 40, №2. – С. 240–249.
110. Воронцов, А. Температурные изменения структуры жидкого железа [Текст] / А.Г. Воронцов, Д.К. Белащенко // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика. Физика. Химия". – 2005. – Т. 5, №2. – С. 96–99.
111. Белащенко, Д. Расчет характеристик жидкого галлия по данным рентгеновской дифракции [Текст] / Д.К. Белащенко, А.С.

- Гинзбург // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, №5. – С. 885–890.
112. Schommers, W. Pair potentials in disordered many-particle systems: A study for liquid gallium [Text] / W. Schommers // Physical Review A. – 1983. – Vol. 28, no. 6. – P. 3599–3605.
113. McGreevy, R. Reverse Monte-Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures [Text] / R.L. McGreevy, L. Pusztai // Mol. Simul.– 1988. – Vol. 1. – P. 359–367.
114. Phase transition in liquid cesium near 590 K [Text] / L.A. Blagonravov, S.N. Skovorod'ko, A.S. Krylov [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – Vol. 277. – P. 182–187.
115. Fortov, V. Shock waves and equations of state of matter [Text] / V.E. Fortov, I.V. Lomonosov / The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 20, no. 1. – P. 53–71.
116. Horvath, A. Critical temperature of elements and the periodic system [Text] / A. Horvath // Journal of Chemical Education. – 1973. – Vol. 50, no. 5. – P. 335–336.
117. Redmer, R. Magnetic susceptibility of Cs and Rb from the vapor to the liquid phase [Text] / R. Redmer, W.W.Jr Warren // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48, no. 20. – P. 14892–14906.
118. Franz, G. Thermodynamic and electric transport properties of fluid cesium and rubidium in the M–NM transition region [Text] / G. Franz, W. Freyland, F. Hensel // Journal de Physique Colloques. – 1980. – Vol. 41, no. C8. – P. 70–73.

119. Cohen, M. H. Comment on electronic structure and transport in expanded liquid Hg [Text] / Morrel H. Cohen, Joshua Jortner // Physical Review B. – 1977. – Vol. 15, no. 2. – P. 1227–1230.
120. Hoover, W. Canonical dynamics: Equilibrium phase–space distributions [Text] / W.G. Hoover // Physical Review A. – 1985. – Vol. 31, no. 3. – P. 1695–1697.
121. Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram [Text] / V.V. Brazhkin, Yu.D. Fomin, A.G. Lyapun [et al.] // Physical Review E. – 2012. – Vol. 85. – P. 031203.
122. Munejiri, S. The density dependence of the velocity of sound in expanded liquid mercury studied by means of a large–scale molecular–dynamics simulation [Text] / S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – Vol. 10, no. 23. – P. 4963–4974.
123. Inui, M. Local structure of expanded fluid mercury using synchrotron radiation: From liquid to dense vapor [Text] / M. Inui, X. Hong, K. Tamura // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – P. 094108.
124. Medium–range fluctuations accompanying the metal–nonmetal transition in expanded fluid Hg [Text] / M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa [et al.] // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 98. – P. 185504.
125. Endo, H. Metal–nonmetal transitions in liquids under pressure [Text] / H. Endo // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1984. – Vol. 61–62. – P. 1–12.

126. Теплофизические свойства щелочных металлов [Текст] / Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович, Е.Е. Тоцкий и др. – М.: Изд.-во стандартов, 1970. – С. 487.
127. Шпильрайн, Э. Об особенностях теплоемкости жидких щелочных металлов [Текст] / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган // Теплофизика высоких температур. – 1970. – Т. 8, №4. – С. 916–917.