

НАД ЧЕМ ДУМАЮТ ФИЗИКИ

ВЫПУСК 5

КВАНТОВАЯ МАКРОФИЗИКА

Перевод с английского

В. К. ФЕДЯНИНА

Под редакцией

В. Т. ХОЗЯИНОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1967

Дж. Д. Бернал

СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ

(АВГУСТ 1960 г.)

Новый геометрический анализ показал, что в беспорядочных расположениях молекул жидкости существует некий порядок. Этот метод может привести к общей теории жидкого состояния.

Может показаться странным использование термина «структура» применительно к жидкостям, не обладающим, по определению, собственной формой. Разве отсутствие структуры — текучесть — не является определяющим качеством жидкости? Я постараюсь показать здесь, что это не так и что жидкости в каждый данный момент времени обладают внутренней молекулярной архитектурой, в которой и заключен ключ к пониманию их свойств. Мне кажется, что, пытаясь проникнуть в природу жидкости и опираясь на свойство текучести, мы сосредотачиваем свое внимание на вторичных свойствах жидкости еще до того, как рассмотрены ее основные свойства.

Прав я или не прав, одно бесспорно: мы не понимаем пока свойства жидкости так же хорошо, как свойства твердых тел или газов. Хаотичное движение далеко отстоящих друг от друга, стремительно перемещающихся молекул в газе хорошо известно вот уже около столетия после классических исследований Джеймса Кларка Максвелла. Упорядоченное состояние молекул в твердых кристаллах полагалось само собой разумеющимся с давних пор и было, наконец, экспериментально подтверждено В. Л. и В. Х. Брэггами в 1912 г. с помощью рентгеновских лучей. Для обоих этих случаев теперь имеются теории, на основе которых, зная законы взаимодействия молекул, можно объяснить многие свойства подобных веществ.

В противоположность этому наши знания о жидкостях пока чисто эмпирические. Физики и физико-химики, опираясь на уже известные свойства жидкостей, научились предсказывать довольно хорошо свойства любой жидкости. Однако найденные закономерности не являются следствием какой-либо одной общей теории и не опираются на молекулярную структуру.

Все попытки более фундаментальных исследований пока оканчивались крахом из-за смешанной природы жидкостей. Являясь одновременно и сильно конденсированными и полностью неупорядоченными веществами, жидкости представляют чрезвычайную трудность для математической интерпретации. Простейшие модели, выбираемые лишь по той причине, что они приводили к доступным расчетам, были настолько искусственны, что даже их создатели не претендовали на описание с их помощью реальной

структуры жидкости в каждый момент времени. Вряд ли удивительно, что многие из физических величин, рассчитанных на основе этих моделей, весьма сильно отличались от экспериментально измеренных.

Тем не менее я верю, что можно сконструировать молекулярную модель, правильно отражающую структуру реальной жидкости. Даже если вначале эта модель и будет давать только качественные результаты, вполне вероятно, что в дальнейшем с ее помощью можно будет получать и количественные выводы. Над этой проблемой я работал на протяжении многих лет.

Однако, прежде чем перейти к изложению предлагаемой молекулярной модели жидкости, рассмотрим вначале несколько более подробно связь между жидкостями и другими двумя состояниями вещества.

Главное свойство жидкости состоит в том, что она занимает определенный объем в пространстве. При данной температуре и давлении жидкость имеет вполне определенную плотность, причем изменение внешних условий влияет на плотность жидкости намного меньше, чем на плотность газа. Значение ее сжимаемости, а также плотности близко к значениям этих величин для твердого тела.

Вблизи точки замерзания структура жидкости не сильно отличается от структуры твердого тела. Жидкость занимает объем, всего лишь на 10% больший объема твердого тела (в случае расплавленных металлов на 3%). Таким образом, каждая молекула должна быть окружена примерно тем же числом молекул и примерно на том же расстоянии, что и в случае твердого состояния данного вещества.

Если наблюдение ведется через достаточно малые временные промежутки, жидкое вещество реально обнаруживает свойства твердого тела. Ультразвуковые колебания достаточно высокой частоты возбуждают в жидкости волны сдвига, аналогичные волнам в упругих твердых телах. Эксперименты по дифракции нейтронных пучков в жидкости привели к выводу, что молекула в жидкости успевает совершить от 10 до 100 колебаний, прежде чем изменится структура жидкости. В течение этого времени структура жидкости физически (не геометрически!) сходна со структурой кристалла. Однако нерегулярность структуры жидкости обуславливает большую возможность возникновения разнообразных расположений ее частиц.

Для кристаллов возможна лишь весьма ограниченная степень вариации состава. Уже небольшая примесь ведет к изменению его внутренней архитектуры, которая является характерной для каждой кристаллической фазы. Жидкости же хорошо смешиваются как друг с другом (за некоторым исключением, как, например, вода и масло), так и с газами и твердыми телами. Правда, они смешиваются не так легко, как газы, которые могут смешиваться в любой пропорции.

Следовательно, атомы в жидкости находятся не в таких строго фиксированных положениях, как атомы твердых тел. Они обладают как бы более просторным «помещением» и не столь жестко связаны друг с другом. Эта нефиксированность молекул жидкости, или нерегулярность, является существенной чертой жидкого состояния.

Другое существенное различие между жидкостями (во всяком случае простыми жидкостями) и соответствующими твердыми кристаллами состоит в следующем. Точка плавления чистого кристалла всегда характеризуется строго определенной температурой. Эта фиксированность точки плавления имеет место лишь тогда, когда мы имеем дело с твердой фазой. Жидкость же, охлаждаемая с соответствующими предосторожностями ниже точки замерзания, не меняет ощутимым образом своих свойств,

проходя через температуру замерзания. Другими словами, кристаллическая и жидкая фазы являются в действительности двумя альтернативными путями упорядочения молекул. Они отличаются друг от друга по меньшей мере так, как расположения атомов в различных кристаллических фазах одного и того же вещества.

Кроме того, имеется другое фундаментальное отличие структуры жидкостей от структуры кристаллов. Когда кристалл подогрет, молекулы колеблются и совершают движения со сравнительно значительной амплитудой, но не меняют своих соседей. Когда же подогрета жидкость, меняется как число соседей, так и сами соседи. Жидкость, таким образом, соответствует не какой-либо конкретной кристаллической фазе, а как бы непрерывному набору таких фаз, каждая из которых устойчива только для определенной температуры.

Если мы сравним теперь жидкости и газы, то мы обнаружим значительно меньшие различия. Действительно, при температурах ниже так называемой критической температуры (выше которой газ не может быть сжижен) жидкость имеет определенную точку парообразования, а газ имеет при том же самом давлении ту же самую точку конденсации. Однако жидкость может быть заметно перегрета, а газ переохлажден. При приближении к критической точке различие между жидкостью и газом стирается. По моему мнению, это лишь видимость: при температурах значительно выше критической точки все еще возможно наблюдать резкий переход от парообразной фазы к газообразной. Переход этот характеризуется максимумом удельной теплоемкости (количество тепла, необходимое для повышения температуры одного грамма вещества на один градус Цельсия). По моей гипотезе, существование разницы между жидкостью и газом в том, что в жидкости молекулы связаны: каждая молекула находится в контакте по меньшей мере с тремя другими *). В газе молекулы являются свободными или же, при высоких давлениях, объединяются в небольшие группы.

Все вышеперечисленные соображения привели меня к следующему, по-видимому, простейшему способу классификации состояний материи, исходя из молекулярной или атомной структуры: твердые кристаллы (все твердые тела, кроме стекол**) обладают регулярной и связанной структурой, жидкости (включая переохлажденные жидкости и стекла) — нерегулярной и связанной структурой, газы — нерегулярной и несвязанной структурой.

В большинстве теорий проблему жидкости сводили к двум крайностям, рассматривая жидкости как неупорядоченные кристаллы, или же как сконденсировавшиеся газы. Обе эти гипотезы позволяли получить полезные выводы и провести расчеты, согласующиеся с экспериментом. Однако каждая гипотеза в отдельности допускала противоречивую картину жидкости, являющейся существенно неупорядоченной и существенно связанной. Более того, ни та, ни другая не давали детального описания того, каким образом в действительности расположены молекулы, короче говоря, не описывали структуры жидкости.

Имелась ранняя попытка выяснить структуру жидкости с помощью дифракции рентгеновских лучей, которая оказалась эффективной при определении детального расположения атомов в кристаллах. Картина дифракции рентгеновских лучей в твердых телах представляет собой

*) В дальнейшем, говоря о «связанной структуре», автор подразумевает именно такого рода сцепление молекул. (Прим. ред.)

**) Автор имеет в виду... «кроме аморфных тел». (Прим. перев.)

последовательность резких колец, отвечающих отражению от кристаллических плоскостей, располагающихся под различными, хорошо определяемыми углами. Картина дифракции рентгеновских лучей в жидкости состоит из диффузных ореолов, число которых, как правило, не более двух или трех. Это указывает на то, что молекулы в жидкости не обладают простирающимся далеко порядком. На расстоянии двух или трех молекулярных диаметров расположение молекул в одной плоскости не влияет на расположение в другой. В то же время существование ореолов указывает, что

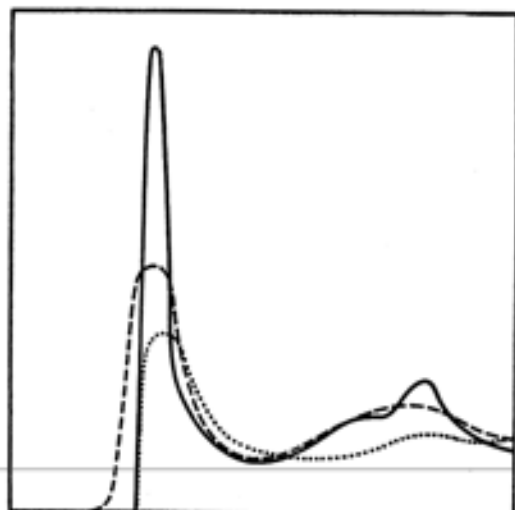


Рис. 9.1. Радиальная функция распределения жидкости.

Функция измеряет вероятность нахождения некой молекулы на любом данном расстоянии от любой произвольно выбранной молекулы, как это пояснено в тексте. Пунктирная кривая представляет реальную функцию распределения для расплавленного свинца, определенную при помощи дифракции рентгеновских лучей. Точечная кривая является функцией, полученной из модели шариков и проволок, в которой шары размещались наугад, но были разделены неким минимальным расстоянием. Сплошная кривая представляет функцию, полученную из несколько видоизмененной модели, в которой расстояние между ближайшими соседями было сделано почти постоянным.

На очень малых расстояниях эта функция равна нулю. Молекулы занимают конечный объем и не могут быть сдвинуты ближе, чем на расстояние, равное их диаметрам. Это значение подскакивает до очень высокого максимума на расстоянии, отвечающем расположению ближайших соседей выделенной молекулы. На расстоянии, отвечающем расположению молекул, следующих за ближайшими соседями, функция становится менее резкой и высота максимума понижается. Для расстояний, соответствующих третьей группе молекул, ход функции сглаживается. Весьма скоро функция становится примерно постоянной.

В первом приближении функция распределения простой жидкости сходна с функцией распределения плотных, но беспорядочно расположенных твердых сфер, которые могут быть представлены в виде одинаковых мраморных шариков. Несколько лет назад Д. Х. Гильдебранд из Калифорнийского университета демонстрировал это экспериментально, погру-

некий короткодействующий порядок существует. Это упорядочение лучше всего описывать с помощью так называемой радиальной функции распределения, которая может быть получена из угловой зависимости рассеяния рентгеновских лучей. Эта зависимость позволяет рассчитать различные свойства жидкости. Чтобы понять смысл этой функции распределения (рис. 9.1), вообразим, что мы наугад выбираем некую молекулу (рассматриваемую как точку) внутри жидкости и описываем последовательность сфер вокруг ее таким образом, чтобы их объемы постепенно увеличивались, но разница между двумя последовательными объемами всегда оставалась бы постоянной. Тогда функция распределения есть просто среднее число молекул между такими соседними сферами на данном расстоянии от центральной молекулы. Таким образом, функция распределения составляет среднюю плотность как функцию межмолекулярного расстояния.

жая некое число желатиновых шариков в жидкость и встряхивая контейнер.

Я пытался построить модель структуры жидкости, которая давала бы лучшую аппроксимацию для функции распределения, нежели модель жестких сфер. Чтобы осуществить это, я пытался разглядеть какой-либо порядок в беспорядке, некие правила, которые бы управляли расположением молекул в определенный момент времени. Требовалось пересчитать число различных возможных расположений. Как мы увидим, это могло бы предоставить основу для общей термодинамической теории жидкостей.

Когда я принялся за эту работу, я исходил из предположения, что жидкость состоит по существу из набора молекул, которые располагаются друг по отношению к другу сходным, но никогда не идентичным образом. Я ограничился простейшим случаем сферических молекул, отвечающим жидким металлам или жидким моноатомным газам, подобным неону или аргону. Я также предположил, что жидкости являются примерно однородными. Плотность их может слабо меняться от точки к точке, но не по своей общей структуре. Я также считал, что отсутствуют области, где молекулы были бы расположены регулярно.

Я потратил очень много времени, пытаясь имитировать такой тип нерегулярности с помощью физических моделей, и обнаружил, что это довольно просто осуществить. Среди конструкций имелась одна (рис. 9.2), которую я построил из массы шариков, соединенных жесткими проводочками различной длины, причем меня отрывали от этого занятия приблизительно каждые пять минут. Это дало мне возможность добиться почти идеальной хаотичности.

Оказалось, что эта модель имеет правильный вид неупорядочности, а также приблизительно требуемую плотность. Она занимала примерно на 15% больший объем, чем набор из «тесноупакованных» сфер. Однако было интересно, не мог ли я ввести неосознанно некий порядок. Поэтому я проанализировал эту модель на беспорядочность расположения сфер. Некоторые из результатов этого анализа иллюстрируются приводимыми в тексте рисунками (рис. 9.3, 9.4). Во всех этих случаях проявилось преобладание расположений шариков, отвечающих симметрии пятого порядка. В данном пункте обсуждения кристаллограф будет в недоумении, так как мы привыкли рассматривать как аксиому, что молекулы могут быть расположены в соответствии с симметрией второго, третьего, четвертого и шестого порядков, но не с симметрией пятого порядка, которая запрещена. Однако это правило имеет место лишь для кристаллов. Совершенно верно, что нельзя образовывать регулярную структуру с симметрией пятого порядка,

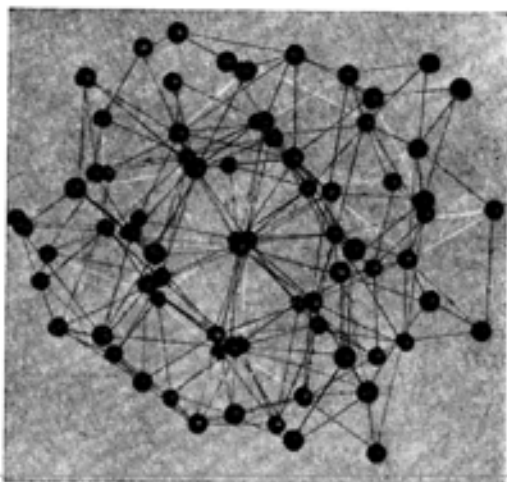


Рис. 9.2. Одна из построенных автором моделей структуры жидкостей, состоящая из шариков и проволочек.

Положение каждого шарика лимитируется лишь допустимым расстоянием до его соседей. Подобные модели могут хорошо передавать так называемую функцию распределения для реальных жидкостей.

которая бы целиком заполняла пространство и распространялась бы неограниченно в трех измерениях (рис. 9.5). Это можно сравнить с попыткой настелить пол пятиугольными плитками.

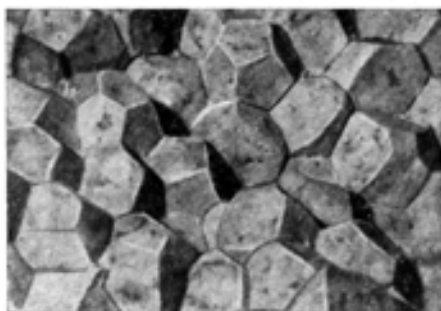


Рис. 9.3. Модель структуры жидкости, сделанная с помощью совокупности сфер из пластилина, помещенных в резиновые пузырьки.

Когда воздух разрежался, шарики спрессовывались достаточно плотно и заполняли все пространство.

математическому методу, применив вычислительную машину Лондонского университета. Мой сын М. Д. М. Бернал составил программу для воспроизведения компактного, но абсолютно хаотического распределения

Однако лишь в последние несколько лет мы поняли, что этот факт не является общим законом природы, а характерен только для кристаллов. В некристаллической, нерегулярной структуре расположение, отвечающее симметрии пятого порядка по чисто геометрическим причинам, вероятно, является правилом. Я надеюсь, что именно предубежденностью кристаллографов к рассмотрению симметрии пятого порядка можно объяснить тот факт, что было так мало попыток понять геометрию структуры жидкости.

Желая окончательно исключить любую субъективность или предвзятость, могущих ввести порядок в эту модель, я обратился к чисто

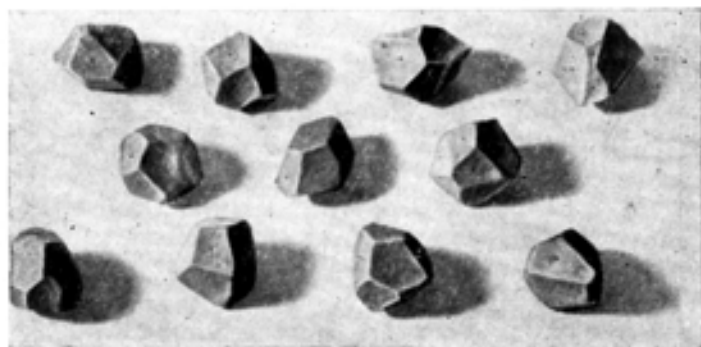


Рис. 9.4. Сжатые сферы, характерные для модели на предыдущем рисунке, являются полидрами различной нерегулярной формы.

Наиболее общее число граней 13 и наиболее общее число ребер у грани шить.

точек с одним условием, чтобы между ними имелось некое минимальное расстояние. Отправляясь от некой точки, как от центра, машина выбирала наугад какую-либо вторую точку, расположенную не ближе, чем минимальное расстояние, далее третью, расположенную не ближе, чем это минимальное расстояние от каждой из двух предыдущих, и такой процесс продолжался до тех пор, пока данный объем не был заполнен до конца. Оказалось, что пространство вокруг центра, простирающееся примерно на три минимальных расстояния, заполнялось $70 \div 80$ точками.

Это расстояние, измеренное с помощью вычислительной машины, могло бы быть применено для построения радиальной функции распределения. Результат оказался сходным с результатом для реальных монокристаллических жидкостей, но не тождественным. В частности, первый максимум был слишком широким. Это указывало, что расстояния между ближайшими соседями в построенной модели меняются сильнее, чем в реальной жидкости. Очевидно, что различие возникло из-за того, что простое правило минимального расстояния, примененное при конструировании модели, игнорировало силы притяжения, которые действуют между молекулами реальной жидкости. На чрезвычайно коротком расстоянии играют роль мощные силы отталкивания, очень быстро уменьшающиеся с увеличением расстояния. (Они меняются обратно пропорционально 13-й степени расстояния.) Кривая графика этих сил очень крута. Это указывает, что молекулы взаимодействуют почти как твердые сферы, которые не отталкиваются до тех пор, пока не столкнутся. Эти силы и обеспечивают условие

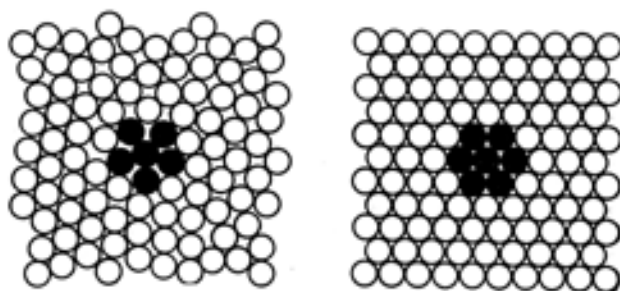


Рис. 9.5. Симметрия штыго порядка, воспроизведенная в модели структуры жидкости.

При такой симметрии невозможно заполнить пространство регулярным расположением. Нельзя добиться, чтобы остальные окружности образовали упорядоченную картину. Симметрия шестого порядка, указанная справа, приводит к обычной регулярной гексагональной картине.

минимального расстояния. Однако по мере увеличения расстояния начинают проявляться силы притяжения. Они также очень быстро падают с увеличением расстояния (как седьмая степень расстояния), так что эти силы фактически равны нулю между не соседними молекулами.

С другой стороны, непосредственные соседи оказываются внутри области действия межмолекулярных сил. Если бы не было других влияний, каждая пара молекул должна была бы, очевидно, находиться в таком положении, при котором суммарная сила равнялась бы нулю. То есть расстояние между ними определялось бы равенством притяжения и отталкивания и при этом относительная потенциальная энергия молекулы равнялась бы нулю. В реальной жидкости взаимодействие многих соседних молекул более сложно. Однако и в этом случае существует некое расстояние между ними, отвечающее минимуму энергии, при котором молекулы и имеют тенденцию располагаться. Расстояние это несколько больше, чем то минимальное расстояние, на которое молекулы могут приблизиться друг к другу.

Чтобы учесть этот фактор, я построил ансамбль из шариков и проволок, в точности соответствующий рассчитанной модели, но длина проволок могла регулироваться. Затем я сжимал эту модель до тех пор,

пока большинство расстояний не стали одинаковыми. Эта модель более всего соответствовала реальной функции распределения. В итоге я пришел к выводу, что модель, в которой все соседние шарики располагались теперь приблизительно на одинаковом расстоянии, представляет довольно точно ситуацию в данный момент для молекул жидкости. Действительное число ближайших соседей каждой молекулы в такой модели меняется от восьми до четырнадцати, т. е. в среднем их одиннадцать. В реальной жидкости это так называемое среднее координационное число определяет внутреннюю энергию. Когда жидкость расширяется при нагревании, среднее число ближайших соседей, конечно, уменьшается. Близ критической точки, в которой объем в три раза больше минимального объема, это число падает до трех или четырех.

Лишь дойдя в своих исследованиях до этого момента, я увидел, что модель равных расстояний, описанная в предыдущем абзаце, содержит ключ к задаче нахождения порядка в беспорядке. Ответ был поразительно прост, и мне бы удалось избавиться от многих трудностей, подумав вначале несколько подольше и лишь после этого перейдя к вычислениям и измерениям.

Я представлял себе идеальную модель жидкости, в которой каждая молекула была окружена фиксированным числом других молекул на одинаковых расстояниях друг от друга. Это соответствовало идеальной модели кристалла, от которой реальный кристалл отличается лишь малыми смещениями атомов.

Рассмотрим некую точку, не находящуюся в том месте, где локализована молекула. Молекулы, окружающие эту точку или точнее их центры, можно представить как некие определенные отверстия с центрами в углах полиэдра (твердое тело, ограниченное плоскими гранями). В модели шариков и проволочек проволочки представляли ребра этих полиэдров.

Заметим, что существенным обстоятельством, относящимся к идеальной модели, является то, что все ребра всех полиэдров являются почти равными. Если мы ограничимся относительно плотной упаковкой, когда не остается достаточно больших отверстий, чтобы в них можно было ввести некий дополнительный шар, то мы должны рассматривать только пять типов крошечных полиэдров с равными ребрами. Таковыми полиэдрами, имеющими треугольные грани, являются регулярные тетраэдр и октаэдр и три полурегулярные фигуры (рис. 9.6).

Здесь и находится ключ к объяснению того порядка, который мы отыскиваем. В идеале, в плотноупакованной жидкости допустимы лишь такие структуры, в которых некоторые из указанных выше пяти типов полиэдров или же все пять можно подогнать друг к другу, чтобы заполнить целиком пространство. И эта идеальная модель, по-видимому, служит подходящей аппроксимацией реальной жидкости, во всяком случае, к жидкости, находящейся при температуре, близкой к точке замерзания.

Единственной комбинацией, при которой возможна плотная упаковка, на самом деле является смесь тетраэдров и октаэдров в пропорции два к одному. Они могут быть приложены друг к другу и дадут два или три упорядоченных набора, характерных для кристаллов. При любом другом выборе идеальных полиэдров для хорошей подгонки их друг к другу они должны быть слегка искажены. Для этого достаточно изменить длину ребер этих полиэдров примерно на 10%. После соответствующего изменения длины ребер отверстия подгоняются друг к другу, очень редко приводя к повторяющимся расположениям. Большинство типов упаковки приводит лишь к неопределенным нерегулярным расположениям. Основная при-

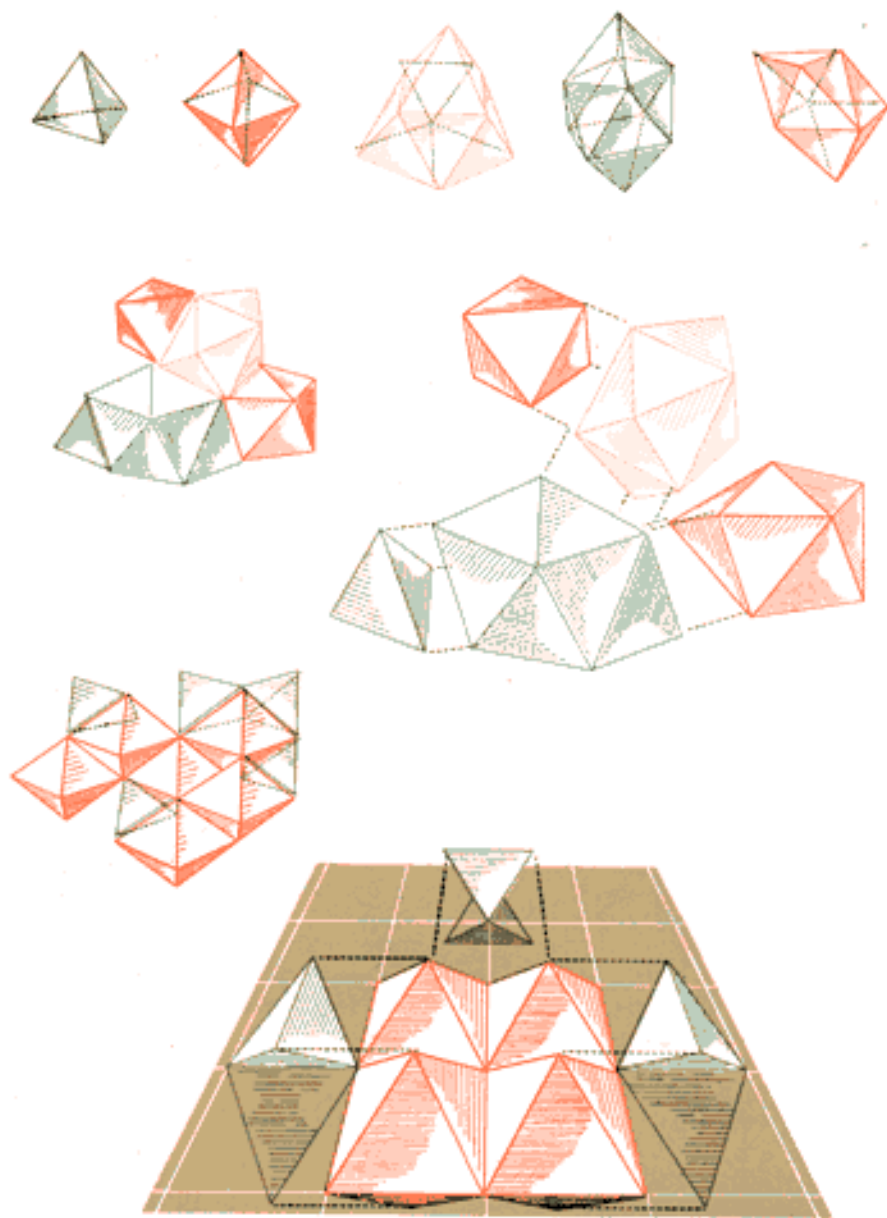


Рис. 9.6. Модель «полиэдральных отверстий» для описания структуры жидкости.

Модель, обсуждаемая в тексте, делает возможным описание нерегулярных распределений молекул в жидкости. В идеальной структуре молекулы жидкости располагаются на одинаковых расстояниях друг от друга и линии, соединяющие их центры, образуют ребра нити полиэдров (верхний ряд): регулярный тетраэдр, регулярный октаэдр и три полурегулярных твердых тела с 14, 16 и 12 гранями соответственно. Возможные структуры реальной жидкости отвечают различным способам подгонки полиэдров друг к другу. Во втором ряду показаны два расположения: плотное слева и с разрывами справа. Эти картины типично нерегулярны: если продолжать их во все стороны, то они не приведут к повторяющемуся расположению. В третьем ряду показано регулярное расположение, состоящее из тетраэдров и октаэдров.

чина этого в том, что преобладает расположение, характерное для симметрии пятого порядка. Как было упомянуто, симметрия пятого порядка не может привести к кристаллической структуре.

Таким образом, имеется чудовищное число расположений, отвечающих нерегулярности жидкости, и лишь два или три расположения, соответствующих регулярности твердых тел. Другими словами, подгоняя молекулы друг к другу, намного более вероятно прийти к жидкости, чем к твердому телу. Однако необходимость изменения длины ребер полиэдрических отверстий означает, что молекулы не располагаются на расстояниях, соответствующих равновесному состоянию, и, следовательно, энергия всегда высока. Это объясняет, почему каждая жидкость кристаллизуется, если температура достаточно низка. Когда происходит некий процесс ядрообразования, начинается построение регулярного расположения. Это расположение всегда разрастается, поскольку внутренняя энергия его ниже.

Более тщательное рассмотрение нерегулярных расположений, характерных для жидкости, обнаруживает, что они состоят в основном из тетраэдров. Тетраэдры не являются свободными и не отделяются друг от друга отверстиями другой формы. В большинстве своем они объединяются в компактные образования. Эти образования являются чрезвычайно плотными, даже более плотными, чем хорошо упакованные кристаллические расположения. Однако эти сверхплотные образования не могут разрастаться произвольным образом. Они объединяются в кольцо из пяти слегка искаженных тетраэдров с одним общим ребром. Мы вновь встречаем здесь симметрию пятого порядка, ту симметрию, которая запрещена в любых макроскопических образцах веществ, обладающих регулярной структурой.

Я назвал эти компактные образования, которые формируются в любом плотном нерегулярном веществе, псевдоядрами (рис. 9.7). Они являются ядрами в том смысле, что они твердые и плотные, даже плотнее, нежели подлинные кристаллические ядра. Между этими плотными системами должны быть большие отверстия, которые более чем компенсируют такую избыточную плотность, а следовательно, расположение молекул жидкости, вообще говоря, менее плотное, чем расположение молекул твердого тела.

Идея псевдоядер помогает понять явление переохлаждения и стеклообразования. Когда понижается температура, возможно, что кристаллизация не произойдет, потому что энергия хорошо упакованных псевдоядер меньше, чем энергия тех же самых молекул в том регулярном расположе-

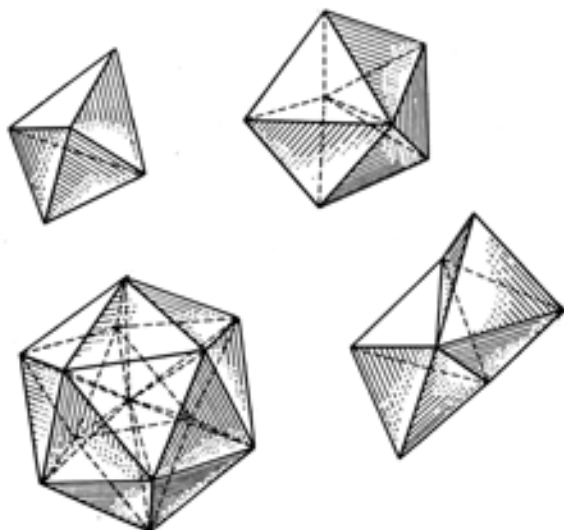


Рис. 9.7. Псевдоядра.

Псевдоядра являются сверхплотными образованиями, возникающими только из тетраэдров, которые всегда присутствуют внутри тесноупакованных расположений пяти полиэдров в модели «полиэдрических отверстий». Эти образования не могут, однако, сильно расти, потому что они неизбежно замыкаются сами на себя.

нии, которое они образуют в кристалле. Причиной, по которой при низких температурах кристалл как целое обладает меньшей энергией, является отсутствие в нем относительно «высокоэнергетических» отверстий, которые должны обязательно существовать между псевдоэдрами.

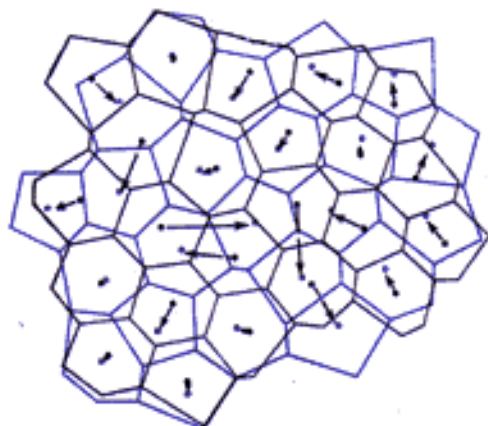
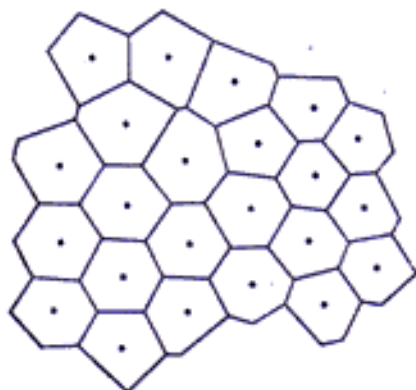


Рис. 9.8. Диффузия в жидкостях имеет место, когда молекулы непрерывно меняют соседей и почти подобные картины сдвигаются.

Структура в некий момент времени (дана черной красной наверху и внизу рисунка) изображена плоской диаграммой, представляющей полиэдры вокруг каждой молекулы (это не модель «полиэдральных отверстий»). Цветным изображена структура в последующий момент времени, после того, как различные пары полиэдров утратили или приобрели общие границы, и после того, как молекулы переместились.

Единственной фактической количественной информацией, полученной при помощи модели, является функция распределения. Однако я надеюсь, что в конце концов она приведет к точному измерению беспорядка или, говоря научным языком, к расчету энтропии. Существующие теории приводят к резко ошибочным ответам. Они зачастую отличаются от верного ответа относительно энтропии на множитель порядка пяти или более. Заметим, что от правильного расчета энтропии зависят расчеты таких свойств, как точка плавления и критическая точка. По существу расчет энтропии связан с нахождением всех различных возможных расположений молекул

Картина, набросанная мной, до сих пор является в основном статической, однако она представляет основу для выяснения также динамических свойств жидкости. Существенной чертой нерегулярного расположения является наличие при любой температуре некоего числа расположений, весьма мало отличающихся величиной энергии. Переходить от одного расположения к другому очень легко и осуществить это можно произвольным образом в любой момент времени. Таким образом, жидкость имеет не одну структуру, а большое число эквивалентных, сходных структур и находится в состоянии постоянного перетекания из одной в другую. При подобных изменениях некоторые молекулы меняют соседей. Молекулы перемещаются беспорядочным образом: после серии изменений начальные соседи оказываются далеко друг от друга, короче говоря, молекулы диффундируют (рис. 9.8).

Если теперь мы приложим к жидкости некое напряжение, изменения, стремящиеся уменьшить это напряжение, будут предпочтительнее изменений, которые увеличивают это напряжение. Движение не будет больше являться полностью хаотичным, и жидкость, как целое, начнет течь. Таким образом, мы располагаем по крайней мере полуколичественной картиной диффузии и вязкости.

и суммированием их относительных вероятностей. Чем ниже энергия данного распределения, тем выше вероятность его. Однако жидкость характеризуется тем, что очень небольшое число ее молекул может находиться в низкоэнергетических расположениях, причем они могут находиться в подобных расположениях лишь локально. Когда рассматриваешь нерегулярную систему, очень трудно выявить различные расположения и убедиться, что все они были приняты во внимание. Возможно, мне удастся сделать это, анализируя конечное число способов, которыми полиэдральные отверстия могут быть подогнаны друг к другу, если один из углов общий. Это должно дать все возможные расположения ближайших соседей вокруг любой молекулы, что и приведет к требуемому решению.

Мой подход можно определить как статическую геометрию твердого тела. Еще слишком рано решать, окажется ли она полезным рабочим инструментом. Если это так, то она будет в состоянии представить не только четкую теорию жидкого состояния, но может помочь нам в ряде других проблем.
