ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 8

МИКРОСТРУКТУРА ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В. К. Прохоренко и И. З. Фишер

Правильные представления о структуре жидкостей имеют очень большое значение для дальнейшего развития многих разделов молекулярной физики и физической химии. Одним из источников новых сведений о микроструктуре жидкостей может служить изучение флуктуаций координационных чисел, как об этом уже сообщалось авторами ранее [1]. В настоящей статье будут более полно изложены теория этих флуктуаций и результаты конкретных расчетов для большого числа реальных жидкостей.

Общая теория флуктуаций координационных чисел. В работе [1] уже было выведено общее выражение для флуктуаций числа частиц в некоторой области G, неизменно связанной с некоторой выделенной частицей жидкости, находящейся в точке q'':

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \overline{N}_G + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(G)}\int\limits_{(G)} \{F_3(q, q', q'') - F_2(q, q'')\,F_2(q', q'')\}\,dq\,dq', \qquad (1)$$

где F_2 и F_3 — бинарная и тернарная функции распределения соответственно, v — объем на частицу в системе, $\overline{N}_G$ — среднее число частиц в G. Учтем теперь, что $F_2(q, q') = g(|q - q'|)$, где $g(r)$ — радиальная функция распределения частиц жидкости, положим $q'' = 0$ (т. е. поместим выделенную частицу в начале координат) и воспользуемся тождеством

$$F_3(q, q', 0) = g(|q|)\,q(|q'|)\,g(|q - q'|) + \{F_3(q, q', 0) - g(|q|)\,g(|q'|)\,g(|q - q'|)\}. \qquad (2)$$

Тогда вместо (1) получим

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \overline{N}_G + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(G)}\int\limits_{(G)} g(|q|)\,g(|q'|)\,(g(|q - q'|) - 1)\,dq\,dq' + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(G)}\int\limits_{(G)} \{F_3(q, q', 0) - g(|q|)\,g(|q'|)\,g(|q - q'|)\}\,dq\,dq'. \qquad (3)$$

Соответственно структуре уравнения (3) представим полученный результат в виде:

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \overline{(\Delta N_G)^2}^{*} + \overline{(\Delta N_G)^2}^{**}, \qquad (4)$$

и рассмотрим каждую часть флуктуаций $\overline{(\Delta N_G)^2}^{*}$ и $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$ по отдельности.

Часть флуктуаций:

$$\overline{(\Delta N_G)^2}^{*} = \overline{N}_G + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(G)}\int\limits_{(G)} g(|q|)\,g(|q'|)\,(g(|q - q'|) - 1)\,dq\,dq' \qquad (5)$$

содержит только функцию $g(r)$, и если последняя известна, то $\overline{(\Delta N_G)^2}^{*}$ может быть непосредственно подсчитана. Например, если G есть шар радиуса r_1 с центром в начале координат, то простыми преобразованиями

находим (предполагая, что $N_G = z$)

$$\overline{(\Delta z_1)^2}^* = \bar{z}_1 + \frac{8\pi^2}{v^2}\int_0^{r_1}\int_0^{r_1} g(r)\, g(\rho)\left\{\int_{|r-\rho|}^{r+\rho} (g(t)-1)\, t\, dt\right\} r\rho\, dr\, d\rho. \qquad (6)$$

Если r_1 есть расстояние до первого минимума $g(r)$, то z_1 есть первое координационное число, а $\overline{(\Delta z_1)^2}$ — его квадратичная флуктуация. Аналогично, считая G шаровым слоем с внутренним и внешним радиусами соответственно r_1 и r_2 [и полагая, что r_2 есть расстояние до второго минимума $g(r)$], получим для флуктуаций второго координационного числа

$$\overline{(\Delta z_2)^2}^* = \bar{z}_2 + \frac{8\pi^2}{v^2}\int_{r_1}^{r_2}\int_{r_1}^{r_2} g(r)\, g(\rho)\left\{\int_{|r-\rho|}^{r+\rho} (g(t)-1)\, t\, dt\right\} r\rho\, dr\, d\rho. \qquad (7)$$

Попытаемся теперь оценить $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$

$$\overline{(\Delta N_G)^2}^{**} = \frac{1}{v^2}\int_{(G)}\int_{(G)} \{F_3(q, q', 0) - g(|q|)\, g(|q'|)\, g(|q-q'|)\}\, dq\, dq'. \qquad (8)$$

В общем случае функция $F_3(q, q', 0)$ неизвестна. Рассмотрим поэтому сперва случай не жидкости, а плотного газа. Согласно общей теории [2] имеем

$$g(|q|) = e^{-\Phi(|q|)/kT}\left\{1 + \frac{1}{v}\int f(|q''|)\, f(|q''-q|)\, dq'' + \ldots\right\}, \qquad (9)$$

$$F_3(q, q', 0) = \exp\left\{-\frac{\Phi(|q|)+\Phi(|q'|)+\Phi(|q-q'|)}{kT}\right\}\left\{1+\frac{1}{v}\int [f(|q''|)\, f(|q''-q|) + f(|q''|)\, f(|q''-q'|) + f(|q''-q|)\, f(|q''-q'|) + f(|q''|)\, f(|q''-q|)\, f(|q''-q'|)]\, dq'' + \ldots\right\}, \qquad (10)$$

где $\Phi(r)$ — межмолекулярный потенциал и

$$f(|q|) = e^{-\Phi(|q|)/kT} - 1. \qquad (11)$$

Интегрирование в (9) и (10) производится по всему пространству. Тогда для $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$ получается

$$\overline{(\Delta N_G)^2}^{**} = \frac{1}{v}\int_{(G)}\int_{(G)} \exp\left\{-\frac{\Phi(|q|+\Phi(|q'|)+\Phi(|q-q'|)}{kT}\right\} dq\, dq' \times$$

$$\times \int (e^{-\Phi(|q''|)/kT}-1)(e^{-\Phi(|q-q'|)/kT}-1)(e^{-\Phi(|q''-q'|)/kT}-1)\, dq'' + \ldots \qquad (12)$$

Знак этого выражения зависит от знака внутреннего интеграла. Если точки q, q' и 0 расположены далеко друг от друга, то внутренний интеграл в (12) равен шестикратному значению вириального коэффициента газа

$$B(T) = \frac{1}{2}\int (e^{-\Phi(|q|)/kT} - 1)\, dq. \qquad (13)$$

Как хорошо известно [1], ниже температуры Бойля (и тем более ниже критической температуры, $T_Б \sim 3\, T_{кр}$) второй вириальный коэффициент положителен: $B(T) > 0$, и, следовательно, положителен внутренний интеграл в (12). Если одна из точек q или q', скажем q', приближается к началу координат, то подынтегральное выражение в (12) стремится к $(e^{-\Phi(|q''|)/kT} - 1)^2 (e^{-\Phi(|q''-q|)/kT} - 1)$, ясно, что этот интеграл положителен ниже температуры Бойля. Наконец, если все три точки q, q'

и 0 сближаются, то внутренний интеграл в (12) стремится приближенно к кубу второго вириального коэффициента, и в области критических температур и ниже этот интеграл снова положителен. Таким образом, мы видим, что в случае газа всегда $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**} > 0$, если только температура не слишком высока.

В случае жидкости количественная оценка $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$ затруднительна, однако можно воспользоваться следующим соображением. Полное пренебрежение подынтегральным выражением в (8) соответствует в теории жидкостей «суперпозиционному приближению». В таком приближении Кирквудом с сотрудниками [4] были рассчитаны радиальная функция распределения $g(r)$ и термодинамические свойства некоторой воображаемой жидкости, очень близкой к реальному жидкому аргону. Выяснилось, что суперпозиционное приближение приводит к существенному занижению величины энтропии жидкости, примерно на 30% и более. Следовательно, такое приближение приписывает жидкости больший порядок, чем имеющийся в действительности. Поэтому в реальной жидкости имеется большее нарушение порядка, чем это учитывается только первым членом справа в (4): $\overline{(\Delta N_G)^2} > \overline{(\Delta N_G)^2}^*$, так что опять получается $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**} > 0$.

Таким образом, анализ положения и в газах и жидкостях приводит к положительности поправки $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$ в (4), и мы можем утверждать, что

$$\overline{(\Delta z_i)^2} > \overline{(\Delta z_i)^2}^*, \quad i = 1, 2, \ldots \tag{14}$$

Расчет по (6) или (7) дает только нижнюю границу существующих в жидкости флуктуаций координационных чисел. Что касается величины $\overline{(\Delta z_i)^2}^{**}$, то из общих соображений следует, что $\overline{(\Delta z_i)^2}^*$ и $\overline{(\Delta z_i)^2}^{**}$ должны быть величинами одного порядка, и поэтому погрешность, которую мы допускаем, заменяя Δz_1 на Δz_2, может оказаться заметной.

В заключение остановимся на корреляции флуктуаций Δz_1 и Δz_2. Обозначим через z_{1+2} полное число частиц в двух первых координационных сферах: $z_{1+2} = z_1 + z_2$. Тогда имеем тождество

$$\overline{\Delta_1 z \Delta z_2} = \frac{1}{2}\{\overline{(\Delta z_{1+2})^2} - \overline{(\Delta z_1)^2} - \overline{(\Delta z_2)^2}\}. \tag{15}$$

Воспользовавшись выражениями для (6) и (7) и аналогичным ненаписанным выражением для $\overline{(\Delta z_{1+2})^2}^*$, находим в суперпозиционном приближении

$$\overline{\Delta z_1 \Delta z_2}^* = \frac{8\pi^2}{v^2}\int_0^{r_1 r_2}\int_{r_1} g(r)\, g(\rho)\left\{\int_{|r+\rho|}^{r+\rho} (g(t) - 1)\, dt\right\} r\rho\, dr\, d\rho. \tag{16}$$

Точное выражение для $\overline{\Delta z_1 \Delta z_2}$ вновь нуждается в поправке $\overline{\Delta z_1 \Delta z_2}^{**}$. Можно показать, что эта поправка положительна.

Результаты расчетов флуктуаций координационных чисел. При помощи уравнений (6), (7) и (16) было обработано большое число экспериментальных данных по радиальным функциям распределения частиц в различных простых жидкостях. Интегрирования производились по методу трапеций с шагом в $\Delta r = 0{,}1$ Å. Ниже приводятся полученные к настоящему времени результаты.

Аргон. Данные были взяты из [5], где приводятся графики $g(r)$ для жидкого аргона при различных температурах, взятых вдоль кривой испарения. Некоторые данные о $g(r)$ и результаты расчетов флуктуаций приводятся в табл. 1*. Значком δ^* для краткости обозначена величина

$$\delta^* = \overline{\Delta z_1 \Delta z_2}^* \Big/ \sqrt{\overline{(\Delta z_1)^2}^*\ \overline{(\Delta z_2)^2}^*}. \tag{17}$$

* Часть табл. 1 уже приводилась в [1], при этом была допущена опечатка: вместо числа 1,6 в третьей строке четвертого столбца было напечатано 1,0.

Первая строка почти точно соответствует тройной точке аргона. Определить $\overline{(\Delta z_1)^{2*}}$ в этом случае не удалось: искомое число оказалось малым, порядка ошибок счета (~0,1÷0,2). Невозможность оценить поправку $\overline{(\Delta z_1)^{2**}}$ оставляет вопрос о флуктуациях первого координационного числа в тройной точке открытым. Данные второй строки всего на 8—9° сдвинуты от тройной точки, а уровень флуктуаций уже велик. Последняя строка почти соответствует критической точке аргона. Структура жидкости здесь рыхлая, первый пик $g(r)$ слабо выражен, второй пик отсутствует.

Таблица 1

T, °К	r_1, Å	$\bar{z}_1$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}/\bar{z}_1$	r_2, Å	$\bar{z}_2$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}/\bar{z}_2$	δ^*
84,4	4,85	10,5	—	—	5,5	3,2	1,5	0,47	—
91,8	4,3	6,8	1,6	0,24	5,2	5,1	1,9	0,38	—0,57
126,7	4,4	6,0	1,6	0,27	5,3	4,4	1,8	0,41	—0,52
144,1	4,9	6,7	2,0	0,30	6,1	5,0	2,0	0,40	—0,12
149,3	5,1	8,5	2,2	0,26	—	—	—	—	—

К с е н о н. Данные были взяты из [6], где приводятся три экспериментально определенные функции $g(r)$ для различных температур и давлений. Данные о $g(r)$ и результаты расчетов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

T, °К	P, атм	r_1, Å	$\bar{z}_1$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}/\bar{z}_1$	r_2, Å	$\bar{z}_2$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}/\bar{z}_2$	δ^*
163	1,0	5,3	10,0	2,4	0,24	6,1	3,8	1,8	0,47	—0,30
183	2,5	5,5	9,4	1,5	0,16	6,2	3,1	1,6	0,51	—0,30
183	130,0	5,5	10,5	1,9	0,18	6,3	3,6	1,7	0,49	—0,37

Данные первой строки здесь близки к тройной точке. Интересно отметить, что, хотя увеличение давления и приводит к некоторому уплотнению частиц жидкости, оно практически не влияет на уровень флуктуаций в обеих координационных сферах.

Данные для жидкого аргона и жидкого ксенона хорошо согласуются между собой, что естественно ввиду хорошего выполнения для жидких благородных газов закона соответственных состояний [7].

Р т у т ь. Для расчетов были взяты данные из работы [8], где приводятся экспериментальные функции $g(r)$ для различных температур при атмосферном давлении. Некоторые данные о $g(r)$ и результаты расчетов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

t, °С	r_1, Å	$\bar{z}_1$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}/\bar{z}_1$	r_2, Å	$\bar{z}_2$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}/\bar{z}_2$	δ^*
—38	3,6	7,3	1,0	0,14	4,4	5,5	1,9	0,34	—1,4
0	3,5	6,4	1,5	0,21	4,5	7,5	2,1	0,28	—0,96
50	3,4	6,1	1,5	0,25	4,5	8,2	2,2	0,27	—0,61
100	3,3	4,9	1,1	0,23	4,2	6,1	1,8	0,29	—1,33
150	3,6	6,7	0,7	0,11	4,2	3,6	1,5	0,42	—2,4
200	4,0	9,2	0,6	0,07	—	—	—	—	—

При высоких температурах структура ртути сильно разрыхляется, и выделить вторую координационную сферу невозможно. Этим же объяс-

няется снижение уровня относительных флуктуаций z_1 при высоких температурах. Первая строка почти совпадает по температуре с температурой плавления ртути.

Различные металлы. Были также рассчитаны флуктуации координационных чисел для различных металлов по [9] (для кадмия) и [12] (для всех остальных металлов). Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Элемент	t, °C	r_1, Å	$\bar{z}_1$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}/\bar{z}_1$	r_2, Å	$\bar{r}_2$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}/\bar{z}_2$	δ^*
Pb	375	4,05	7,9	0,53	0,07	4,75	4,0	1,8	0,45	—3,30
Tl	230	4,0	8,6	0,9	0,10	4,6	3,7	1,6	0,45	—1,70
Ge	1100	3,6	8,1	1,2	0,15	4,5	7,8	2,2	0,28	—1,4
In	165	3,7	7,9	1,3	0,16	4,3	3,7	1,6	0,43	—1,0
Sn	280	4,1	10,2	0,8	0,08	4,7	3,5	1,6	0,45	—1,8
Sn	480	4,2	10,1	1,3	0,13	4,7	3,1	1,5	0,50	—1,0
Ga	20	3,7	12,3	2,2	0,18	6,7	52,0	3,3	0,06	—0,23
Au	1000	3,7	11,7	1,3	0,11	6,3	46,0	2,6	0,06	—0,47
Cd	350	3,8	7,5	2,0	0,27	4,4	3,3	1,6	0,50	—0,82
Bi	340	4,6	8,0	1,4	0,18	—	—	—	—	—

Свинец и олово обнаруживают несколько заниженные флуктуации первого координационного числа. Причина этого не ясна, тем более, что по флуктуациям во второй координационной сфере они ничем не отличаются от остальных металлов. У золота и галлия вторая координационная сфера очень рыхлая и протяженная, z_2 очень велико. Еще сильней это выражено у висмута. Во всех трех случаях понятия второй координационной сферы и второго координационного числа лишены смысла.

Обсуждение результатов

Из приведенных таблиц видно, что уже в первой координационной сфере большинства жидкостей флуктуации числа частиц весьма заметны. Если еще учесть неравенство (14), то в среднем мы получаем флуктуации z_1 не менее чем на 20—25%, или еще бóльшие. По мере нагревания жидкости ее рыхлость и неопределенность первого координационного числа возрастают. Это убеждает в необходимости осторожно подходить к понятию координационного числа в жидкости. Никакой аналогии с трактовкой координационного числа в кристаллах здесь быть не может.

Если рассматривать жидкость как квазикристаллическую систему, то можно ожидать более или менее стабильных координационных чисел возле температуры плавления. Как показано выше, этого не наблюдается. Очень показателен пример галлия. Данные для него в табл. 4 относятся к переохлажденному состоянию, и тем не менее уровень флуктуаций z_1 очень велик.

Неопределенность второго координационного числа еще бóльшая. Во многих случаях вторую координационную сферу вообще нельзя выделить. Если же такое выделение возможно, то мы получаем флуктуации числа частиц в ней — с учетом неравенства (14) — на 40—50% и еще бóльшие. Эти флуктуации столь велики, что ни о каком определенном числе частиц во второй координационной сфере говорить невозможно.

Интересно отметить, что корреляция флуктуаций числа частиц в обеих координационных сферах (см. последний столбец таблиц) всегда отрицательна и сравнительно велика. Если отождествить δ^* (в суперпозиционном приближении) с истинным значением δ, то это означает, что флуктуации числа частиц в двух первых координационных сферах, как правило, про-

исходят с противоположными знаками, что свидетельствует о чрезвычайной мелкоструктурности флуктуаций порядка и плотности в жидкостях.

Смысл ближнего порядка в простых жидкостях. В настоящее время отсутствует единое мнение о действительном смысле той ближней упорядоченности частиц, о которой свидетельствуют рентгеноструктурные данные о простых жидкостях [11]. Большинство авторов, следуя за Принсом [12], истолковывают ближний порядок в жидкости, как приближенно соблюдающуюся кристаллическую регулярность в расположении небольших групп частиц, окружающих заданную частицу. «Решеточные» модели жидкости еще недавно имели большое распространение [13], а термин «квазикристаллическая структура жидкостей» и теперь еще является общеупотребительным, и часто понимается слишком буквально.

Так, понимаемая квазикристалличность жидкостей должна быть непременно связана с приближенной анизотропией и приближенной трансляционной повторяемостью структуры в пределах хотя бы нескольких предполагаемых «элементарных ячеек» жидкости. Высокий уровень флуктуаций первого и, особенно, второго координационных чисел, как мы выше видели, решительно противоречит таким взглядам. Структурная квазикристалличность в простых жидкостях отсутствует.

Следует считать, что ближний порядок в простых жидкостях, о котором свидетельствует ход радиальной функции распределения $g(r)$, есть чисто плотностный эффект, само упорядочение — лишь плотностное. В противоположность квазикристаллическим моделям следует считать, что ход функции $g(r)$ не есть результат усреднения какого-то предполагаемого мгновенного квазикристаллического распределения частиц, а непосредственно отражает ближнюю радиальную плотностную упорядоченность, имеющуюся в простой жидкости, и что за ней более ничего не скрывается. Знание $g(r)$, с такой точки зрения, исчерпывает знание ближнего порядка в жидкости.

Авторы рассматривают свои результаты о флуктуациях координационных чисел и вытекающие отсюда выводы как новые подтверждения взглядов на структуру жидкости, высказанные в известном выступлении Гильдебранда [14], решительно отказавшегося от квазикристаллических и решеточных представлений в теории жидкостей.

Выше мы все время имели в виду и подчеркивали это, только простые жидкости с достаточно симметричными частицами и ненаправленными силами между ними. Положение может существенно измениться в жидкостях с резко направленными силами между частицами (например, в воде), оказывающими упорядочивающее влияние на расположение частиц.

Выводы

1. Дана общая теория флуктуаций координационных чисел в простых жидкостях.

2. Рассчитаны флуктуации первого и второго координационных чисел, а также корреляция между ними в жидких аргоне, ксеноне, ртути и некоторых других расплавленных металлах. Относительные флуктуации первого координационного числа в среднем оказываются не менее 20%, второго координационного числа — порядка 50%.

3. Полученные оценки противоречат распространенным представлениям о квазикристаллической структуре простых жидкостей. Эффекты ближнего упорядочения в простых жидкостях должны рассматриваться как чисто плотностные.

Белорусский государственный университет
Минск

Поступила
14.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Прохоренко и И. З. Фишер, Ж. физ. химии, 31, 2145, 1957.
2. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
3. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, 1949.
4. J. Kirkwood, V. Levinson, B. Alder, J. Chem. Phys., 20, 929, 1952.
5. A. Eisenstein, N. Gingrich, Phys. Rev., 62, 261, 1942.
6. S. A. Campbell, S. H. Hildebrand, J. Chem. Phys., 11, 334, 1943.
7. Ж. де-Бур, Успехи физ. наук, 51, 41, 1953.
8. R. N. Boyd, H. R. Wakeham, J. Chem. Phys., 7, 958, 1939.
9. C. Gamertsfelder, J. Chem. Phys., 9, 450, 1941.
10. H. Hendus, Z. Naturforsch. 2, 505, 1947.
11. Н. С. Гингрич, Успехи химии, 15, 297, 1946.
12. S. Prins, H. Petersen, Physica, 3, 147, 1936.
13. J. S. Rowlinson, C. F. Curtiss, J. Chem. Phys., 19, 1519, 1951.
14. S. H. Hildebrand, Disc. Faraday Soc., 15, 9, 1953.

THE MICROSTRUCTURE OF SIMPLE LIQUIDS

V. K. Prokhorenko and *I. Z. Fisher (Minsk)*

Summary

A study has been made of the thermal fluctuation of the number of nearest order particles about a typical atom of a liquid. Calculation carried out with the aid of experimental radial distribution functions for a large number of liquids reveals the significance of these fluctuations attaining a value of no less than 20—25% in the first and 50% in the second coordination sphere. These findings are in contradiction with the widespread quasi-crystalline view on the structure of simple liquids.