Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

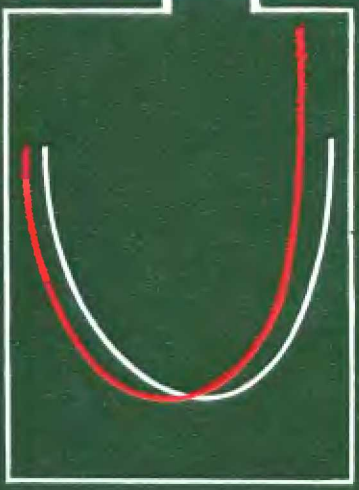
Уважаемый читатель!
Если вы скопируете данный файл,
Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.
Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .
Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.
Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.

ОСНОВЫ

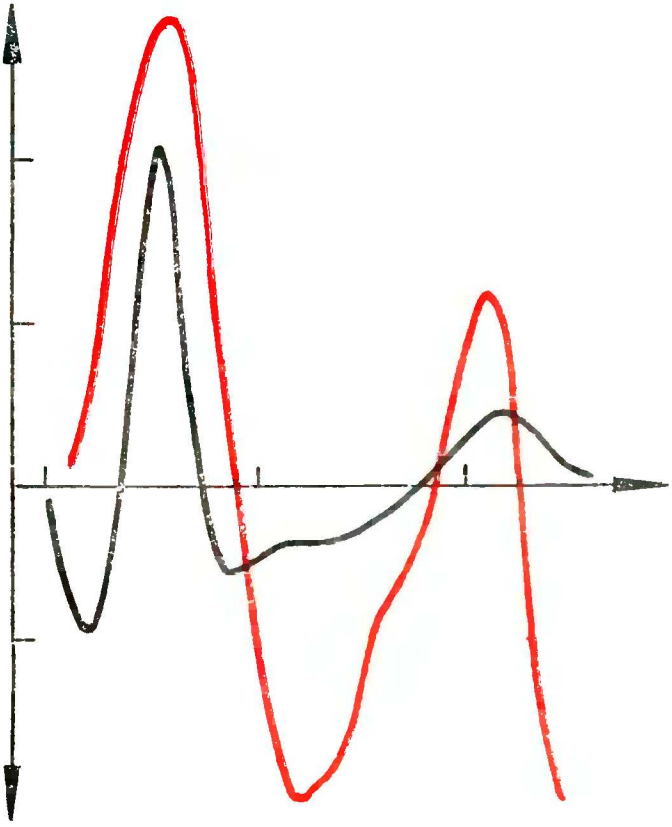
ФИЗИКИ ВОДЫ

В. Я. АНТОНЧЕНКО
А. С. ДАВЫДОВ
В. В. ИЛЬИН



АКАДЕМИЯ НАУК
УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

В. Я. АНТОНЧЕНКО
А. С. ДАВЫДОВ
В. В. ИЛЬИН



ОСНОВЫ ФИЗИКИ ВОДЫ

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1991

УДК 532.6;537.311.33;541.183

Основы физики воды / Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В.; Отв. ред. Бродин М. С.; АН УССР. Институт теоретической физики.— Киев : Наук. думка, 1991.— 672 с.— ISBN 5-12-001269-8.

В книге рассматриваются свойства водных систем и основные закономерности их изменения под влиянием внешних воздействий. Проводится анализ экспериментальных результатов и дается их интерпретация на основе представлений современной теории жидкостей. Обсуждаются методы численного моделирования свойств жидкостей, в том числе и водных систем. Приводятся результаты оригинальных исследований термодинамических, структурных и спектральных характеристик водных систем, полученные в рамках метода Монте-Карло и молекулярной динамики. Излагается теория нелинейного переноса протона в цепочках молекул воды, связанных водородной связью. Обсуждаются общие закономерности молекулярной организации воды в приповерхностной области, обладающей рядом интересных и уникальных свойств.

Для широкого круга специалистов — физиков, химиков, биофизиков, интересующихся проблемами водных систем и физико-химическими свойствами жидкостей.

Ил. 307. Табл. 34. Библиогр.: с. 642—668 (647 назв.).

Ответственный редактор М. С. БРОДИН

Утверждено к печати ученым советом
Института теоретической физики АН УССР

Редакция физики и кибернетики

Редактор *В. М. Чирков*

А $\frac{1604\ 100000\text{-}068}{\text{М } 221/04\text{/-}91}$ БЗ-37-7-90

ISBN 5-12-001269-8 © В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин, 1991

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора 9

Введение 11

Глава 1. **Общая характеристика свойств водных систем** 17

§ 1. Метастабильные состояния воды 17
§ 2. Процессы гидратации 21
§ 3. Свойства воды и растворов солей 31
§ 4. Опреснительный эффект 34
§ 5. Топология структуры и молекулярная динамика жидкости 44

Глава 2. **Диффузия в жидкостях и растворах** 52

§ 1. Модели процесса диффузии 52
§ 2. Методы исследования самодиффузии в жидкостях 55
§ 3. Исследование самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов 59
§ 4. Диффузия ионов в водных растворах электролитов 63
§ 5. Одночастичные и коллективные вклады в коэффициент самодиффузии 65

Глава 3. **Свойства жидкости вблизи критической точки парообразования** 70

§ 1. Исследование гравитационного эффекта 70
§ 2. Изучение температурной зависимости положения границы раздела жидкость — пар 73
§ 3. Исследование формы критической изотермы 81
§ 4. Кривая сосуществования индивидуальных веществ 86
§ 5. Изотермическая сжимаемость вдоль критической изохоры. Масштабная функция гравитационного эффекта 90
§ 6. Рассеяние нейтронов вблизи критической точки парообразования . . 93

Глава 4. **Критические характеристики бинарных растворов** 97

§ 1. Методы изучения равновесных свойств растворов 97
§ 2. Распределение плотности по высоте в бинарных растворах вблизи критической точки парообразования 99
§ 3. Концентрация компонентов растворов на критической изотерме . . 104
§ 4. Плотность и парциальная плотность компонентов смеси на кривой сосуществования 106
§ 5. Концентрация компонент бинарного раствора на кривой сосуществования жидкость — пар 109
§ 6. Масштабные свойства растворов вблизи критической точки парообразования и выбор параметра порядка 110
§ 7. Гравитационный эффект вблизи критической температуры расслоения низкомолекулярных жидкостей 117

§ 8. Кривая сосуществования в системе жидкость — жидкость вблизи критической точки растворимости 123
§ 9. Температурная зависимость положения границы раздела фаз и плотности гомогенного бинарного раствора 128
§ 10. Особенности поведения системы полимер — растворитель вблизи критической точки расслоения 131
§ 11. Поведение вещества вблизи двойной критической точки 134

Глава 5. Статистическая термодинамика жидкостей 138

§ 1. Термодинамические потенциалы 138
§ 2. Вычисление средних величин в статистической физике 140
§ 3. Конфигурационный интеграл простых систем 143
§ 4. Статистический подход к описанию свойств жидких пленок . . . 146

Глава 6. Процессы конденсации и смачивания поверхности 152

§ 1. Процессы гомогенной и гетерогенной нуклеации 152
§ 2. Угол смачивания 157
§ 3. Адсорбция на поверхности твердого тела 160
§ 4. Капли на жидких поверхностях и линейное натяжение 164
§ 5. Конденсация паров на поверхности твердого тела 166

Глава 7. Методы изучения свойств жидкого состояния вещества . . . 168

§ 1. Макроскопические системы 168
§ 2. Периодические граничные условия 169
§ 3. Метод молекулярной динамики и разностные схемы в молекулярно-динамических расчетах 171
§ 4. Транспортные характеристики и коэффициенты переноса 174
§ 5. Метод молекулярной динамики для систем частиц с жестким кором 178
§ 6. Особенности расчета свойств систем частиц с жестким кором 181
§ 7. Метод Монте-Карло в теории жидкостей 185
§ 8. Интегральные уравнения в теории жидкостей 196
§ 9. Приближения в интегральных уравнениях теории жидкостей . . . 197
§ 10. Статистическая модель растворов электролитов 200

Глава 8 Свойства простых жидкостей в объеме и вблизи поверхности по данным вычислительного эксперимента 206

§ 1. Основные свойства жидкого состояния вещества 206
§ 2. Исследование свойств многочастичных систем 214
§ 3. Термодинамика ограниченных систем частиц с жестким кором 217
§ 4. Одномерная модель жидких прослоек 224
§ 5. Микроструктурные эффекты в жидких прослойках 231
§ 6. Влияние молекулярной шероховатости на свойства приповерхностных слоев жидкости 235
§ 7. Селективные свойства ограниченных объемов 240
§ 8. Адсорбция твердых сфер на идеальной стенке 246
§ 9. Концентрационная зависимость структурной составляющей расклинивающего давления в двухкомпонентной системе 247
§ 10. Структурное давление на стенки цилиндрической поры 249
§ 11. Эффекты изменения размерности в ограниченных объемах жидкости 252
§ 12. Свойства ионных систем 255
§ 13. Системы заряженных частиц с жестким кором 258
§ 14. Влияние ограничивающих идеальных поверхностей на свойства систем заряженных твердых сфер 262

Глава 9. Эмпирические модели потенциалов взаимодействия между молекулами воды. Потенциалы взаимодействия между молекулами воды и ионами 267

§ 1. Принципы построения потенциалов межмолекулярного взаимодействия в водных системах 268

§ 2. Модифицированная поляризационная модель воды 280
§ 3. Квантовомеханические исследования потенциалов межионного взаимодействия 293
§ 4. Моделирование взаимодействия ионов с молекулой воды 301

Глава 10 **Результаты расчетов методом вычислительного эксперимента свойств воды в объемной фазе** 305

§ 1. Особенности моделирования водных систем 305
§ 2. Результаты расчетов свойств воды и водных систем 307
§ 3. Спектральные методы и вычислительный эксперимент 314
§ 4. Квантовый локально-модовый анализ 316
§ 5. Нормально-модовый анализ как один из основных методов расчета инфракрасных спектров воды 322

Глава 11. **Молекулярно-статистические свойства жидкой воды вблизи поверхности** 328

§ 1. Исследование свойств жидких пленок методами вычислительного эксперимента 328
§ 2. Молекулярно-статистические свойства тонких пленок воды 331
§ 3. Зависимость характеристик тонких пленок воды от температуры 335
§ 4. Эффекты изменения транспортных характеристик в тонких пленках воды 339
§ 5. Ориентационная упорядоченность в водных системах 345
§ 6. Учет кооперативных эффектов при моделировании микроструктурных характеристик воды 350
§ 7. Молекулярно-статистические свойства «устойчивого» кластера молекул воды 360
§ 8 Влияние однородного электрического поля на ориентационную упорядоченность молекул воды 363
§ 9. Ориентационные характеристики тонких пленок воды в неоднородном электрическом поле 368
§ 10. Гидрофильность поверхности и ее влияние на молекулярно-статистические свойства граничных слоев воды . . . . . 37[illegible]
§ 11. Характеристики тонких пленок разбавленных водных растворов 378
§ 12. Влияние концентрации растворенных веществ на структуру водородных связей 383
§ 13. Избирательные характеристики тонких пленок воды по отношению к гидрофобным молекулам 385
§ 14. Исследование возможности «соскальзывания» гидратного слоя воды с активных центров веществ при формировании кристаллической структуры 387

Глава 12. **Транспортные характеристики жидкостей и газов в пространственно-неоднородных системах** 392

§ 1. Метод молекулярной динамики для ограниченных систем с жестким кором 392
§ 2. Применение метода масштабной частицы 398
§ 3. Транспортные, структурные и термодинамические характеристики пленок простых жидкостей 401
§ 4. Метод молекулярной динамики для систем весферических частиц с жестким кором 406
§ 5. Свойства систем несферических частиц с жестким кором 408
§ 6. Пуассоновская модель переноса ионов в каналах 411
§ 7. Построение модели ионного канала, выстланного молекулами воды Водная пора атомных размеров 417
§ 8. Динамика прохождения частиц в водных порах атомных размеров 421
§ 9. Влияние электрического поля на селективные характеристики водных пор 429
§ 10. Описание динамики жидкостей с помощью обобщенного частотного распределения 432

§ 11. Автокорреляционная функция скорости протонов молекул воды 437
§ 12. Расчет автокорреляционной функции скорости и обобщенного частотного спектра методом молекулярной динамики 439

Глава 13. **Эффекты ориентационной упорядочевности молекул жидкости с анизотропными потенциалами взаимодействия** 446

§ 1. Влияние границы на ориентационную упорядочевность молекул жидкости 446
§ 2. Влияние ориентационной упорядоченности молекул на давление в жидких прослойках 450
§ 3. Ориентационная упорядоченность в системе нитей конечной длины 455
§ 4. Статистическая модель рассеяния ядер при высоких энергиях . . 460

Глава 14. **Механизмы переноса протона в системах с водородной связью** 465

§ 1. Общие представления об элементарных возбуждениях 465
§ 2. Общие представления о движении протонов в молекулярных структурах с водородными связями 475
§ 3. Основные уравнения модели описывающей протонную проводимость 481
§ 4. Движение протонов без учета взаимодействия подрешеток 487
§ 5. Движение протонов при учете взаимодействия смещений подрешеток 489
§ 6. Другие солитонные механизмы протонного транспорта в цепочках с водородными связями 491
§ 7 Ориентационные дефекты в структуре льда и их роль в протонной проводимости льда и воды 497
§ 8. Движение ориентационных дефектов в цепочках молекул воды 509
§ 9. Движение ориентационных дефектов под действием электрического поля 512
§ 10. Взаимодействие ориентационных дефектов Бьеррума 514
§ 11. Движение протонов в приповерхностных слоях воды 518
§ 12. Аномальная высокотемпературная сверхпроводимость и механизмы переноса заряда в приповерхностной области 529
§ 13. Перенос протона в водных системах вблизи реальной поверхности 540

Глава 15. **Процессы адсорбции воды и продуктов диссоциации на поверхности оксидов металлов** 545

§ 1. Потенциал поверхности оксидов металлов в поляризационной модели 545
§ 2. Свойства молекулы воды и димера воды в однородном электрическом поле 552
§ 3. Влияние поля ионов Be^{2+}, Mg^{2+} и Al^{3+} на устойчивость димера воды 558
§ 4. Потенциалы взаимодействия молекулы воды и продуктов ее ионной диссоциации с поверхностью оксида магния 566
§ 5. Свойства поверхности алюминиево-магниевых сплавов 570

Глава 16. **Влияние внешних воздействий на свойства водных систем** 581

1. Эффекты радиационного воздействия на физико-химические свойства жидкой воды 583
§ 2. Общие представления о физико-химических действиях кавитации 596
§ 3. Относительно характеристик переохлажденной воды, льда, талой воды 600
§ 4. Относительно влияния свойств талой воды на природные процессы 614
§ 5. О влиянии биотропных гелиогеофизических факторов 620
§ 6. Протонный механизм влияния магнитного поля на свойства водных систем 622

Глава 17 **Проблемы современной физики жидкости** 637

Список литературы 642

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Известные макроскопические физико-химические характеристики воды — плотность, теплоемкость, вязкость, растворимость и т. п. позволяют использовать ее в различных традиционных технологических процессах. Вода определяющим образом влияет на протекание многих физико-химических, биологических, геологических, технологических процессов. Поэтому исследованием ее свойств занимаются представители различных областей знаний. В этом направлении достигнуты определенные успехи, однако многие вопросы еще не имеют ответа, так как вода является одним из самых трудных объектов исследования. Это обусловлено кооперативным характером взаимодействия ее молекул и тем, что в воде всегда есть примеси.

Установлено, что системы, состоящие из большого числа взаимодействующих молекул и атомов, приобретают новые качества, отличные от свойств элементарных единиц, образующих эти системы. Например, понятия температуры, энтропии применимы только к многочастичным системам. Для них характерны также такие коллективные движения, как звуковые волны.

Существуют различные подходы к изучению свойств жидкости. Экспериментальные исследования инициировали создание ряда моделей жидкой среды, которые позволили установить полезные соотношения между некоторыми характеристиками жидкости.

Описание жидкостей в рамках микроскопического подхода связано с определенными трудностями: с одной стороны, они отличаются относительно беспорядочным расположением молекул, с другой — высокие плотности обусловливают сильное межмолекулярное взаимодействие. Главным препятствием на пути развития теории жидкости является большое число молекул, которые должны включаться в описание ее свойств на микроскопическом уровне. Эту задачу для многих тел пока нельзя решить точно. Однако достигнутые в статистической теории жидкостей успехи свидетельствуют о результативности применимости методов статистической физики к исследованию таких сложных систем. Так, в работах И. Р. Юхновского была построена статистическая теория растворов электролитов, основанная на последовательном учете всех видов взаимодействия в растворе. Созданная микроскопическая теория не только описывает широкий круг экспериментально наблюдаемых явлений, но и позволяет рассчитывать исходя из первых принципов структурные и термодинамические характеристики растворов, т. е. обладает предсказательной силой.

Аналитические методы вследствие математических трудностей не всегда позволяют рассматривать особенности сложных ассоциированных жидкостей, например воды. Поэтому успехи теории в описании свойств жидкого состояния связывают также с моделированием поведения многочастичных систем на современных вычислительных машинах. Введение в практику исследований методов вычислительного эксперимента — новый этап в развитии представлений о молекулярных механизмах явлений, происходящих в водной среде.

В последнее время усилия исследователей сосредоточены на форсированном изучении процессов, протекающих на границе раздела фаз. Оказалось, что вода в граничных слоях обладает многими интересными свойствами, которые не проявляются в объемной фазе. Эта информация крайне необходима для решения ряда важных практических задач. Примером может служить создание принципиально новой элементной базы микроэлектроники, где дальнейшая миниатюризация схем будет основана на принципе самоорганизации макромолекул на водной поверхности. Развитая поверхность также характерна для биологических систем, что обусловлено важностью поверхностных явлений для их функционирования. Практически всегда существенное влияние на характер процессов, происходящих в приповерхностной области, оказывает присутствие воды. В свою очередь под влиянием поверхности кардинально изменяются свойства самой воды, и воду у границы необходимо рассматривать как принципиально новый физический объект исследования. Весьма вероятно, что изучение молекулярно-статистических свойств воды вблизи поверхности, которое, по существу, только начинается, даст возможность эффективно управлять многими физическими и химическими процессами.

В данной монографии впервые рассмотрены общие фундаментальные свойства водных систем как в объемной фазе, так и в приповерхностной области. В отличие от других немногочисленных в этой сложной области физики работ здесь анализ проводится с единой позиции, основанной на современных концепциях теоретической физики, молекулярной физики и вычислительного эксперимента. Особое внимание уделяется оригинальным результатам, полученным при исследовании свойств жидких систем в пространственном и временном микромасштабах.

Интересной представляется теория переноса протона в водных системах, создателем которой является один из авторов монографии А. С. Давыдов, написавший гл. 14.

Новые результаты в исследовании молекулярно-статистических свойств жидкостей в приповерхностной области получены с помощью вычислительной физики жидкости, которая интенсивно развивается в Институте теоретической физики АН УССР. В рассматриваемой книге впервые предложены оригинальные результаты исследований по физике водных систем, основанные на современных представлениях теории молекулярных взаимодействий, физики нелинейных процессов, а также вычислительных методов Монте-Карло и молекулярной динамики. Переход к качественно новому уровню вычислительной техники позволяет ожидать от вычислительной физики жидкостей вовых успехов в познании свойств воды.

Надеемся, что настоящая книга будет способствовать активному обмену идеями между представителями разных областей знаний, без которого невозможно понимание природы сложных процессов, происходящих в водных системах.

Академик АН УССР М. С. Бродин

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрос интерес к исследованиям свойств воды на микроскопическом уровне. Так, для понимания многих вопросов физики поверхностных явлений необходимо знать свойства воды на границе раздела фаз. Отсутствие строгих представлений о структуре воды, об организации воды на молекулярном уровне приводит к тому, что при изучении свойств водных растворов как в объемной фазе, так и в капиллярных системах вода часто рассматривается как бесструктурная среда. Однако известно, что свойства воды в граничных слоях могут заметно отличаться от объемных. Поэтому, рассматривая воду как бесструктурную жидкость, мы теряем уникальную информацию о свойствах граничных слоев, которые, как оказывается, во многом определяют природу процессов, протекающих в тонких порах. Например, ионная селективность ацетатцеллюлозных мембран объясняется особой молекулярной организацией воды в порах, которая, в частности, нашла свое отражение в концепции «нерастворяющего объема». Дальнейшее развитие теории, учитывающей специфику межмолекулярных взаимодействий, лежащих в основе селективного мембранного транспорта, будет способствовать более полному пониманию мембранного опреснения растворов. Это позволит дать обоснованные рекомендации для улучшения эффективности технологических процессов опреснения воды. Отсюда вытекают важность и необходимость исследований свойств жидкости в пограничных слоях, в частности вблизи поверхности твердого тела.

К основным причинам исключительной сложности воды как объекта исследований можно отнести следующие. Во-первых, абсолютно чистой воды в природе не существует — вода всегда содержит примеси газов, ионы растворенных солей и другие вещества. При определенных условиях примеси существенно влияют на свойства воды, а свойства водных систем зависят от внешних условий — температуры, давления, внешнего электромагнитного поля. Влияние силовых полей физически проявляется в образовании гидратных и адсорбционных слоев, что в случае капиллярных систем приводит к интересным физическим следствиям. Поэтому, анализируя свойства

реальной водной системы, нужно учитывать ее полный состав. Так, влияние внешних полей приводит к изменению свойств воды, и эти изменения носят кооперативный характер. Изменения структуры воды обусловливают изменение состава растворенных веществ. После снятия внешнего воздействия одни свойства водной системы могут быть необратимо изменены (например, выпадение части солей в осадок), а другие восстанавливаются достаточно долго (например, газовый состав).

Во-вторых, вода представляет собой сложную ассоциированную жидкость. Исследование свойств жидкости на микроскопическом уровне базируется на знании межмолекулярного взаимодействия таких жидкостей. В случае простых жидкостей межмолекулярные взаимодействия изотропны, т. е. являются только функциями расстояния между взаимодействующими молекулами. Сложные жидкости характеризуются анизотропным взаимодействием. К таким жидкостям относится вода, представляющая собой динамическую тетраэдрическую сетку молекул, соединенных водородными связями. Эта сетка постоянно подвержена спонтанной перестройке в результате теплового движения. Доминирующую роль в образовании водородных связей играет электростатическая часть межмолекулярных взаимодействий, которая в значительной мере определяет ориентацию двух взаимодействующих молекул воды на равновесном расстоянии. Важной особенностью водородной связи является высокая подвижность центрального протона, расположенного между двумя атомами кислорода, потенциальные кривые движения для которого вблизи энергетического минимума имеют пологую форму. Поэтому, несмотря на наличие прочной связи между молекулой и ионом, протон относительно легко смещается в направлении водородной связи под действием внешних сил.

Итак, одни свойства воды можно описать исходя из представлений о воде как о простой жидкости, другие можно понять только при учете зависящего от ориентаций взаимодействия между молекулами, т. е. представляя воду как сложную ассоциированную жидкость. Есть свойства воды, которые необходимо описывать только с учетом процессов переноса протона, так как водородные связи молекул воды приводят к большей подвижности протонов по сравнению с другими ионами.

Существуют различные подходы к изучению свойств воды. Экспериментальные исследования способствовали созданию целого ряда моделей жидкой среды, многие из которых уже считаются классическими. Эти модели в большинстве случаев позволяют установить соотношения между свойствами жидкости. Одной из целей микроскопической теории жидкостей является определение характеристик системы.

В настоящее время статистическая теория жидкостей достигла определенных успехов, что в первую очередь обусловлено применением интегральных уравнений в случае корреляционных функций и теории возмущений. Однако многие свойства жидкостей не находят своего объяснения в рамках таких подходов. Это связано как с математическими трудностями, возникающими при решении

интегральных уравнений, так и с приближенным характером самих уравнений, следующих из теории Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона.

Трудности описания жидкости в рамках микроскопического подхода объясняются прежде всего отсутствием легкообозримой базисной модели. В случае газообразного и кристаллического состояния вещества можно рассматривать идеальные системы, которые позволяют воспроизвести основные свойства данной фазы. Для газов такой простой базисной моделью является идеальная система с выключенным взаимодействием. В твердом теле таким основным приближением является идеальная кристаллическая решетка. Для жидкости характерно, с одной стороны, относительно беспорядочное расположение молекул, с другой — сильное взаимодействие между молекулами, обусловленное высокими плотностями. Однако в последние годы показано, что модель твердых сфер является удачной базисной моделью для исследования объемных свойств жидкостей. Так, модель твердых сфер правильно описывает структурные факторы таких систем, как сжиженные благородные газы и жидкие металлы. Или, например, рассмотрение электролитических пленок между двумя диэлектрическими поверхностями показывает, что с увеличением концентрации ионов роль электростатических сил заметно снижается по сравнению с эффектами геометрической упаковки. Использование модели частиц с жестким кором позволило выяснить определяющее влияние эффективных размеров молекул жидкости на ближний порядок по сравнению с влиянием притягивающей части межмолекулярных потенциалов. Дальнодействующую часть межмолекулярного потенциала можно учесть, например, методом коллективных переменных, используя свойства базисной системы твердых сфер в качестве нулевого приближения. Именно в таком подходе был достигнут значительный успех в изучении свойств реальных газов, жидкостей, растворов и пленок.

В порах мембран вследствие обрезания дальнодействующих сил вдоль направлений, ограниченных стенками, доминирующее влияние на функции распределения частиц по этим направлениям при плотностях, характерных для жидкости, оказывают короткодействующие силы отталкивания. Поэтому представляется закономерным при изучении свойств жидкости в порах мембран, т. е. в узких каналах, размеры которых соизмеримы с эффективными размерами частиц, использовать в качестве базисной модели систему твердых сфер — удачную модель для простых жидкостей. Теория жидкостей, состоящих из многоатомных молекул с неизотропными силами взаимодействия, не должна существенно отличаться от теории простых жидкостей, если речь идет только о положении центров масс молекул, а не об их ориентации.

В настоящее время одним из самых мощных методов исследования свойств воды в порах мембран является вычислительный эксперимент — применение численных методов непосредственно для расчета статистических средних физических величин. Под вычислительным экспериментом в применении к задачам статистического

описания свойств жидкостей обычно подразумевают численные методы Монте-Карло и молекулярной динамики. Эти методы позволяют при выбранных потенциалах взаимодействия между частицами рассматривать характеристики статистического ансамбля молекул жидкости и тем самым имитировать процессы, протекающие в реальных системах. Алгоритм, на котором основан метод Монте-Карло, позволяет генерировать последовательность конфигураций многочастичной системы. Последняя моделирует некоторые статистические свойства молекулярного движения. Метод молекулярной динамики, основанный на прямом решении классических уравнений движения для системы молекул, в отличие от метода Монте-Карло дает информацию об эволюции системы во времени. При таком подходе прослеживается движение ограниченного числа взаимодействующих молекул в течение определенного отрезка времени. Оба метода позволяют использовать разные межмолекулярные потенциалы и сравнивать вычисленные равновесные и неравновесные свойства с соответствующими экспериментальными данными. Поэтому в последние годы вычислительный эксперимент широко используется как мощный метод предсказания макроскопических свойств из микроскопических параметров системы.

Вычислительный эксперимент обладает преимуществами совершенно особого рода. Так, с его помощью получают информацию о свойствах системы в пространстве и во времени на микроскопическом уровне. Эта информация может быть гораздо подробнее, чем информация, получаемая в реальных экспериментах. Большую часть данных, которые можно получить в рамках вычислительного эксперимента, в реальном эксперименте получить вообще невозможно, так как может возникнуть необходимость рассчитывать свойства вещества при условиях, которые нельзя или весьма трудно создать в лабораторных условиях.

Простая формула H_2O — вещества, считающегося наиболее исследованным,— скрывает сложную систему, а невозможность определить окончательную структуру воды с помощью эффективных современных методов исследований, позволивших разобраться в структуре таких чрезвычайно сложных биомолекул, как ДНК и др., должным образом предупреждает нас о том, что имеем мы дело с необычно самоорганизованной водной системой. Таким образом, проблема взаимосвязи структуры и свойств воды постоянно вызывает большой интерес, и мы еще далеки от полного понимания природы многих явлений, которые происходят в водных системах. До конца не выясненными остаются аномалии объемной воды, еще сложнее рассмотрение структуры воды в тонких пленках и ограниченных объемах. Проведены обширные экспериментальные исследования свойств граничной воды — плотности, теплоемкости и др., однако полученные данные не позволяют сделать однозначных выводов о ее структуре. Для объяснения экспериментальных данных приходится учитывать много различных механизмов. При отсутствии достаточно строгих теорий это затруднено вычислением параметров с достаточной степенью определенности. Сложным оказалось провести даже простую

оценку количества воды, которая испытывает структурирующее влияние поверхности.

Взаимодействие биомолекул с водой также существенно влияет на их пространственную структуру, а способность биополимеров к гидратации определяет их растворимость в воде. Очевидно, биополимеры, образованные прочными одинарными связями, допускающими легкое «шарнирное» вращение, не могут образовывать достаточно жесткие пространственные структуры без связанных с ними конструкций структурированной «воды», обеспечивающих их когерентность с растворителем. При наличии более двух *H*-связей в оболочке «воды» на одну «шарнирную» связь в биополимере вполне возможна фиксация пространственной структуры биополимера на поверхности, очевидно, одно- или двухмерных структур связанной «воды».

По нашим представлениям, вода на молекулярном уровне — это трехмерная сетка водородных связей, в которой размещены микрокластеры, стабилизированные за счет транспорта протонов. Итак, вода, по крайней мере при нормальных температурах, представляет собой единую бесконечную структуру (или «молекулу геля»), наряду с которой имеются отдельные меньшие структуры конечного размера. Причина, по которой вода непохожа на гель, состоит в том, что среднее время существования водородной связи гораздо меньше характерных времен наших органов чувств.

В воде могут образовываться относительно большие кластеры; внутри каждого такого кластера все молекулы воды по способу построения имеют максимально насыщенные связи. Локальные свойства таких мерцающих кластеров отличаются от глобальных свойств окружающего «геля».

Важно отметить, что для продвижения в столь трудной области, как теория жидкой воды, нужно прежде всего выяснить физический механизм, ответственный за ее необычные свойства. Поскольку именно водородные связи прежде всего отличают ее от других жидкостей, представляется разумным выбрать путь, на котором именно связывание молекул воды в протяженные структуры нужно считать ответственным за необычные свойства. Таким образом, во внешних электромагнитных полях может появляться возможность стабилизации таких структур посредством укрепления водородных связей протонами, которые мигрируют по поверхности кластера. Есть некоторые экспериментальные указания на возможность существования в воде достаточно больших устойчивых структур, имеющих порядка 1000 молекул воды.

В построении реальной модели молекулярной динамики в жидкой воде наиболее серьезной является проблема согласованной интерпретации данных экспериментальных методов. Вместе с тем необходимо отметить, что, несмотря на полученный ряд интересных результатов по исследованиям свойств воды, до сих пор не проводилось целенаправленное изучение этих свойств. В большей степени это обусловлено необходимостью использования совместных прецизионных как физических, так и химических экспериментов, которые

выполняются различными коллективами. Кроме того, большое количество параметров, характеризующих состояние водной системы, может дать плодотворную интерпретацию только при обработке данных на основе достаточно адекватной реальной системы теоретической модели водных систем, полученной исходя из данных вычислительного эксперимента.

В предлагаемой монографии в рамках микроскопического подхода изучены многие вопросы физики поверхности, связанные с исследованием свойств воды в порах мембран, поперечные размеры которых соизмеримы с эффективными диаметрами молекул жидкости.

Описаны общие характеристики свойств водных систем. Проанализированы свойства жидкости вблизи точки парообразования и критические характеристики бинарных растворов. Показана роль эффекта изменения свойств жидкости в поле поверхностных сил при изучении характеристик воды в пределах мембранной структуры. Проанализированы современные теории процессов конденсации и смачивания поверхности. С помощью численных методов Монте-Карло и молекулярной динамики изучено изменение характера коллективных явлений в тонких пленках воды. Показано, что взаимное влияние ограничивающих поверхностей в порах мембран ведет к немонотонному изменению характеристик коллективного движения частиц. Проанализированы вопросы селективности и динамики прохождения ионов в водных порах атомных размеров. Выяснена роль структурной организации воды в процессах поверхностной проводимости. Рассмотрены солитонный механизм протонного транспорта в порах мембран и вопросы диффузии в жидкостях и растворах. Изучены некоторые возможные внешние воздействия на свойства водных систем.

В книге также проанализированы современные литературные данные и оригинальные результаты исследований, полученные в Институте теоретической физики АН УССР, сотрудникам которого авторы глубоко признательны за полезные обсуждения и помощь в изложении отдельных вопросов.

Безусловно, не все положения и выводы, приведенные в книге, являются твердо установленными закономерностями. Очевидно, некоторые из них требуют более обстоятельной аргументации и в настоящее время могут рассматриваться как научные гипотезы. Тем не менее они представляют, по мнению авторов, несомненный интерес для дальнейшего изучения ввиду важности затронутых в них проблем и фундаментальности физического подхода к их решению. Исторический ход развития науки всегда состоял в скачках из одной крайности в другую, с закономерными остановками на середине, которая медленно улучшается от приобретений с той и другой стороны.

Авторы искренне благодарны за плодотворные дискуссии участникам Международного совещания «Свойства жидкостей в малых объемах», которое ежегодно проводится в г. Киеве.

Глава 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ВОДНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Метастабильные состояния воды

Обычно считается, что область существования вещества в жидкой фазе ограничена температурами плавления и кипения. Однако в действительности многие вещества находятся в жидкой фазе вне этой области [86].

Известно, что на скорость зарождения центров кристаллизации большое влияние оказывают нерастворимые примеси, а скорость кристаллизации, как правило, обусловливается не спонтанным зарождением центров, а их образованием на частицах нерастворимых примесей [270]. Неполярные молекулы газа, растворенные в воде, также могут являться центрами кристаллизации. Образования одного зародыша достаточно для затвердевания всей жидкости, соприкасающейся с возбудителем зарождения [86]. Если же массу жидкости, содержащей несколько центров кристаллизации — возбудителей зарождения, разделить на большое число малых капель, то многие из них не будут содержать центра кристаллизации и образование зародышей не начнется до тех пор, пока не будет достигнута температура спонтанной кристаллизации. В флуктуационной теории спонтанной кристаллизации среднее время возникновения зародыша обратно пропорционально занимаемому объему жидкости.

В жидкой воде молекулы, обладающие сравнительно малой энергией теплового движения, образуют метастабильные состояния. В то же время интенсивное движение молекул с наибольшей энергией обусловливает возникновение микрообластей, характеризующихся более низкой степенью упорядочения. Время существования и размер метастабильных состояний, образованных более связанными молекулами, находятся в прямой зависимости от энергии теплового движения. При температуре ниже температуры плавления микронеоднородности, размеры которых достигают некоторого критического значения, могут стать устойчивыми (такие неоднородности называют центрами кристаллизации). Если размер микронеоднородности превышает критический, то центр кристаллизации разрастается в кристалл. Жидкая вода кристаллизуется в решетке именно данной структуры, если последняя обладает наименьшей свободной энергией. Однако молекулы могут иметь другой тип пространственного упоря-

дочения, если увеличить их свободную энергию. Подобные области микронеоднородности могут существовать даже тогда, когда их свободная энергия превышает свободную энергию жидкости. Следовательно, чем больше свободная энергия того или иного метастабильного состояния, тем меньшим числом молекул это состояние будет представлено в рассматриваемом объеме [30, 216].

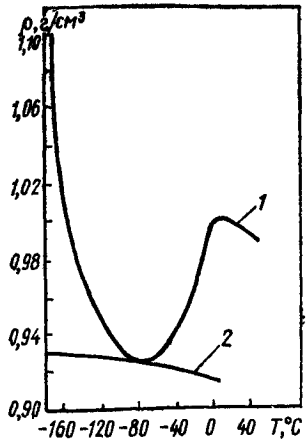
Необходимо отметить, что микронеоднородности характеризуют свойства самой жидкости и не могут описываться как представители другой фазы. Такие метастабильные состояния не имеют определенной поверхности раздела, при переходе через которую характеристики системы резко меняются. Возможный переход одного состояния молекул в другое носит непрерывный характер.

Рассмотрим более подробно такую фундаментальную физическую характеристику воды, как температура плавления. Проанализируем ряд соединений водорода с элементами, входящими в ту же группу Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, что и кислород. Так как химические свойства этих элементов почти одинаковы, естественно предположить, что в жидкой фазе их гидриды ведут себя подобным образом и количественные характеристики зависят только от их массы. Однако экспериментально наблюдаемая точка плавления воды не соответствует таковой для трех других соединений, у которых температура плавления повышается при увеличении массы молекулы. Подобный анализ температуры плавления, проведенный для гидридов элементов, входящих в соединение с кислородом, показывает абсолютное несоответствие между наблюдаемыми температурами плавления для аммиака (NH_3) и фтористого водорода (HF):

Вещество	$T_{пл}$, °C	Вещество	$T_{пл}$, °C
NH_3	—77,8 (—145) *	H_2Se	—65,7
PH_3	—134,7	H_2Te	—49
AsH_3	—116,9	HF	—83,1 (—139)
SbH_3	—88	HCl	—114
H_2O	0 (—90)	HBr	—87
H_2S	—85,7	HI	—50,8

* В круглых скобках приведены значения температур плавления, предсказанные на основе экстраполяции свойств элементов соответствующих групп.

Температура плавления воды соответствует переходу в жидкое состояние льда I_h, который характеризуется гексагональной решеткой. Лед I_h устойчив при охлаждении до абсолютного нуля. При конденсации водных паров на поверхности с температурой —130 °C либо при нагревании закаленных льдов высокого давления может быть получен лед I_c с кубической решеткой [109, 235]. Этот лед при нагревании в области от —130 до —70 °C переходит в лед I_h. Скорость этого перехода зависит от температуры и способа получения льда I_c. Причина повышенной стабильности льда I_h по сравнению со льдом I_c не выяснена. Как отмечалось выше, экспериментальные данные показывают, что жидкая вода может быть переохлаждена до температур, близких к температуре границы области существова-



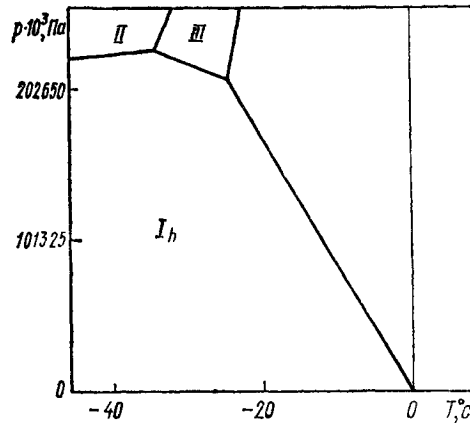


Рис. 1.1. Зависимости плотности ρ чистой воды от температуры при давлении 101 кПа:
1 — вода в жидкой фазе; *2* — лед I_h.

Рис. 1.2. Диаграмма состояния воды.

ния льда I_c. Кроме того, ближайший сосед воды в гомологическом ряду — сероводород (H_2S) при кристаллизации образует кубическую решетку. Следовательно, предсказываемая температура плавления для воды —90 °С не является случайной. Она способствует переходу воды в твердую фазу — лед I_c. Существование льда I_h обязано отличительному свойству воды образовывать водородные связи. Можно предположить, что у аммиака и фтористого водорода, молекулы которых также образуют водородные связи, при нормальном давлении возможно существование двух твердых фаз с различной кристаллической структурой. Причем граница существования менее устойчивой фазы будет определяться предсказанными температурами плавления. Вода замерзает при 0 °С благодаря наличию стабильной при этих условиях фазы льда I_{h_1}, чему способствует присутствие практически всегда в воде центров кристаллизации. Это предположение согласуется с легкостью переохлаждения чистой воды и значительным изменением плотности при переходе жидкой воды в лед I_{h_2}, что свидетельствует о различии их состояний.

Закономерности гомологического ряда указывают на существование твердой фазы льда I_e. Это предположение подтверждается существованием стеклообразного льда. Экспериментальными исследованиями с помощью рентгеновских лучей и электронов установлено, что он является стеклообразной формой переохлажденной воды, возникающей при конденсации паров воды на поверхности с температурой ниже —160 °С. Стеклообразный лед при нагревании от —160 до —120 °С переходит в лед I_c.

Из анализа экспериментальных данных видно, что благодаря свойствам льда I_h вода может находиться в жидком состоянии при

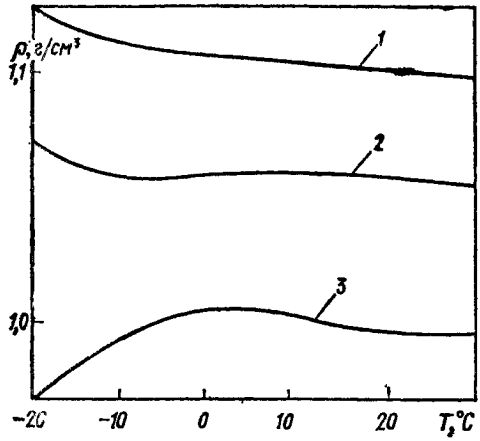


Рис. 1.3. Зависимости плотности ρ жидкой воды от температуры при различном давлении:
1 — $P = 3000 \cdot 101$ кПа; *2* — $1500 \cdot 101$ кПа; *3* — 101 кПа (1 атм).

температурах намного ниже температуры его плавления. При нормальном давлении экспериментально получена зависимость жидкого и стеклообразного состояний воды от температуры выше —10 °С [276, 109]. Естественно выполнить интерполяцию этой зависимости в метастабильной области существования жидкой воды. Экспериментальные данные для жидкой воды, стеклообразного льда и льда I_h приведены на рис. 1.1. Видно, что кроме известного максимума плотности должен существовать минимум при температуре порядка —70 °С. Отметим, что плотность стеклообразного состояния воды соответствует плотной упаковке молекул с рентгенографическим радиусом молекул воды.

На рис. 1.2 представлена часть диаграммы состояния воды. На ней показаны также области *II* и *III* существования льда при высоких давлениях. Как следует из диаграммы, значение верхней температуры, при которой возможно существование льда I_h, уменьшается с повышением давления. Но это означает, что с повышением давления большая часть метастабильной области существования жидкой воды (рис. 1.3) должна стать стабильной. Из рис. 1.3 видно, что при средних давлениях кривая *2*, как и предполагалось, имеет точки минимума и максимума. Причем с повышением давления точка максимума сдвигается влево, а точка минимума — вправо. При дальнейшем повышении давления точки минимума и максимума сливаются и зависимость становится монотонной, как и в случае простых жидкостей. Отметим, что при больших давлениях вода, как это следует из диаграммы рис. 1.2, при замерзании переходит в лед (область *III*), плотность которого выше плотности жидкой фазы, что также соответствует поведению простых жидкостей.

При стационарных внешних условиях равновесное состояние жидкой воды является самым неупорядоченным и поэтому наиболее вероятным макроскопическим состоянием. Любое изменение внешних условий, в частности температуры, сопровождается изменением состояния воды. Микроскопические характеристики состояния системы могут меняться значительно медленнее, чем внешние условия. Например, вероятность перемещения микронеоднородностей в жидкости намного меньше вероятности перемещения за то же время одной молекулы. Промежутки времени, за которые плотность, вяз-

кость, диэлектрическая проницаемость и другие свойства неравновесной жидкости приближаются к своим равновесным стандартным значениям, в зависимости от конкретных условий могут быть довольно значительными. Таким образом, при снятии внешних возмущений система характеризуется определенным временем релаксации самопроизвольного перехода от неравновесного состояния к равновесному. Скорость установления равновесия, вызванного изменением состава, температуры, давления и других возмущений, может быть меньше скорости изменения внешних условий. Это ведет к возникновению и более или менее длительному существованию неравновесных состояний жидкости и выражается в нестабильности их микроскопических характеристик.

§ 2. Процессы гидратации

В последнее время часто обсуждается общая для растворов электролитов в широкой области концентраций льдоподобная модель строения раствора, где гидратные ионы и ионные комплексы размещаются в льдоподобной сетке воды с образованием структур замещения и внедрения. В случае слабой гидратации ионы могут замещать молекулы воды в узлах структуры воды и ее полостях, т. е. определяющее влияние на водное окружение иона оказывает структура воды. При сильной гидратации можно говорить о первостепенной роли самого иона в формировании его непосредственного структурного окружения. Именно искаженная структура воды является той матрицей, на которой развертываются взаимодействия в водных растворах электролитов в широкой области концентраций.

Под гидратацией понимают всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных молекул и ионов в жидкую среду с образованием раствора определенного состава. Наблюдая совокупность изменений при гидратации ионов, можно видеть, что они связаны как с переходом из газообразного состояния в раствор, так и с различными видами взаимодействий: ион — растворитель, растворитель — растворитель, ион — ион. К нашему времени определились два основных направления в изучении закономерностей ионной гидратации: термодинамическое и кинетическое. Первое основано на преимущественном учете взаимодействия ион — растворитель. При этом гидратация рассматривается как прочное связывание ионами определенного числа молекул воды с образованием устойчивых гидратных комплексов. Во втором направлении исследуется преимущественно взаимодействие растворитель — растворитель. В этом случае гидратация воспринимается не как связывание ионами молекул растворителя, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к нему молекул растворителя.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, отражающий важность явления гидратации для понимания природы самого жидкого состояния вещества.

Когда говорят о гидратации ионов, то подразумевают образование вокруг иона равномерной оболочки из молекул воды. Но подобная картина может быть только у изотропных одноатомных ионов. Многоатомные ионы в большинстве случаев анизотропны, поэтому их гидратация также должна быть анизотропной (примером являются ионы CO_3^{2-} и NO_3^-). Ион NO_3^- взаимодействует с молекулами воды не только потому, что имеет отрицательный заряд, но и благодаря образованию между ними водородных связей. В этом смысле гидратация данного иона существенно отличается от гидратации многих других, не образующих водородных связей с молекулами воды.

Способность молекул воды к образованию водородных связей друг с другом имеет еще одно следствие, играющее особую роль. Речь идет о тенденции больших слабогидратированных ионов (или молекулы и иона) соединяться вместе, что сводит к минимуму вызываемые ими нарушения структуры воды. Этой тенденцией объясняется, например, явление «всаливания» органических молекул водными растворами, содержащими ионы больших размеров. Органические ионы способны разрушать не только первоначальную структуру воды, но и гидратные оболочки неорганических ионов, создавая новую структуру раствора. Органические молекулы вталкиваются в пространство, окружающее большие ионы, где они могут использовать уже имеющиеся дефекты структуры воды, в то время как при растворении в чистой воде такие дефекты должны образоваться под действием электрических полей органических молекул. Так, если в растворе находятся катионы и анионы, причем те и другие велики по размерам, то под влиянием структуры воды катионы будут соединяться с анионами, образуя ионные пары. Последние по закономерностям своего образования резко отличаются от обычных ионных пар, возникающих под действием электростатических сил. Образование ионных пар под влиянием структуры воды характерно лишь для больших слабозаряженных (обычно однозарядных) ионов, в то время как маленькие многозарядные образуют гидратные оболочки, т. е. сильнее взаимодействуют с окружающими их молекулами воды. Кроме того, образование ионных пар этого типа тем значительнее в количественном отношении, чем больше размеры ионов и, следовательно, чем сильнее вызываемые ими нарушения структуры воды.

Из-за отсутствия удовлетворительной теории молекулярной структуры ассоциированных жидкостей трудно убедиться в том, как результаты чисто молекулярных моделей можно с достаточным основанием сравнить с экспериментальными данными. Особенно четко это проявляется для водных растворов, которые рассматриваются в большинстве теоретических и экспериментальных исследований в тесной связи с вопросами гидратации. В этом случае обычно используют феноменологические, макроскопические величины или вводят различные параметры (относящиеся к макроскопическим свойствам), которые позволяют увязать предсказания, сделанные при рассмотрении системы на молекулярном уровне, с измеряемыми макроскопическими свойствами растворов. Существование в некоторых случаях

широкого набора экспериментальных значений также влияет на философию «хорошего согласования с экспериментом», которая в действительности не играет большой роли и не обогащает наши знания. Другими словами, часть теоретических представлений о свойствах водных систем не имеет предсказательной силы и не объясняет сути явления, а просто описывает его с помощью соответствующим образом подогнанных параметров. Однако получаемые результаты становятся еще более запутанными вследствие влияния на них изменений, происходящих в основной массе жидкости, из-за динамической природы сольватных оболочек.

Наиболее распространенные анионы имеют, как правило, достаточно большие размеры и потому не обладают сформированной первичной гидратной оболочкой (исключения составляют, вероятно, ионы OH^- и F^-, а также многозарядные ионы сравнительно малых размеров S^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} и др.). Другими словами, взаимодействие большинства анионов с водой выражено слабо. Связь между молекулами воды и анионами по своему типу подобна той, которая существует между молекулами воды. Анионы мало гидратируются и поэтому оказывают сравнительно слабое ориентирующее и поляризующее действие на окружающие молекулы воды. Например, ион SO_4^{2-} благодаря своей тетраэдрической конфигурации вносит в структуру воды очень слабые нарушения. Для простых ионов (например, одноатомных ионов с электронной конфигурацией инертного газа) склонность к гидратации уменьшается с увеличением размера иона. Так, ион F^-, наименьший среди галогенов, взаимодействует с водой наиболее сильно, а ион I^- — наиболее слабо. Для многоатомных ионов, кроме размера, имеют значение структурные факторы, особенно наличие гидрофильных групп. При одинаковых размерах и структуре интенсивность взаимодействия аниона с водой определяется степенью его гидролиза, т. е. чем выше сродство аниона к протону, тем энергичнее анион присоединяет (посредством водородных связей) молекулы воды.

Общая картина поведения характеристик водных растворов солей связана с универсальностью основных факторов, определяющих свойства больших молекулярных систем. Молекулы воды находятся на различных расстояниях от иона, однако в основном они невелики. Например, в 0,1-мольном растворе электролита среднее расстояние между ионами того же или противоположного знака составляет 2 нм. Следовательно, в таком растворе молекулы воды удалены от ионов не больше чем на 1 нм, или на 3,6 диаметра молекулы воды. В соответствии с этим практически все молекулы воды в растворах электролитов находятся под некоторым влиянием ионов.

Заслуживает внимания возможность «дальнего» взаимодействия между ионами посредством поляризованных молекул воды. Если катион поляризует соседнюю с ним молекулу воды, то входящие в нее атомы водорода становятся более положительными, т. е. приобретают более ярко выраженные кислотные свойства. Такие атомы по сравнению с водородными в обычных молекулах воды более

склонны к образованию водородных связей с анионом, хотя бы посредством других частиц. Электростатическое влияние иона благодаря водородным связям распространяется на более далекие расстояния. Водородные связи между противоионами можно назвать более согласованными, и, наоборот, всякая последовательность молекул воды между одноименными ионами менее согласована на всем протяжении, поскольку ориентации, создаваемые ионами на обоих концах цепи, различны. Это приводит к такой динамической ориентации молекул воды в умеренно концентрированных растворах, при которой каждый ион окружен более «упорядоченной» водой по направлениям, связывающим его с противоионами, и «разупорядоченной» — с одноименными ионами. Дополнительная упорядоченность должна также соблюдаться в расположении молекул воды между ионами и молекулами, содержащими неполярные группы. Все описанные эффекты, определяемые водородными связями, должны влиять на многие свойства растворов. Таким образом, силы отталкивания, действующие, например, на катион, должны в какой-то степени зависеть от структуры электронных оболочек анионов и катионов, присутствующих в растворе, причем влияние будет тем более «дальнодействующим», чем упорядоченнее структура воды.

Процессы распределения и перераспределения воды в растворах очень сложны и непрерывно меняются при изменении концентрации, температуры и других факторов. Даже в бинарных системах заметны изменения в распределении воды между ионами. Так, гидратация иона существенно зависит от природы противоиона (например, гидратация иона Mg^{2+} различна в присутствии анионов Cl^-, Br^-, I^- или ClO_4^-). При изменении температуры влияние противоиона зависит от изменения гидратации ионов с температурой.

Все ионы, будучи заряженными частицами, имеют тенденцию притягивать и ориентировать находящиеся вокруг них дипольные молекулы воды. Степень проявления этой тенденции зависит от размера заряда и электронной конфигурации иона.

Такого рода гидратация может рассматриваться как распространение на ближайший объем заряда иона, приводящее к понижению его электростатической свободной энергии. Для больших однозарядных ионов гидратация выражена слабо, тогда как маленькие и многозарядные, обладающие высокой поверхностной плотностью заряда, приобретают столь плотную первичную оболочку из молекул воды, что образующая группировка может рассматриваться как комплексный ион, например $Cr(H_2O)_6^{3+}$.

Катионы некоторых переходных металлов, такие, как Ag^+ или Hg^{2+}, характеризуются высокими значениями гидратации по сравнению с катионами непереходных металлов таких же размеров. Это означает, что определенную роль в процессе гидратации играет электронная структура иона; ионы металлов дополнительных подгрупп сильнее поляризуют соседние молекулы воды. В поле, создаваемом ионом, молекулы неэлектролита сортируются в соответствии с их полярностью. Молекулы растворителя с низкой диэлектрической

проницаемостью выталкиваются из прилегающей к иону области. Некоторые экспериментальные данные свидетельствуют о конкурентной сольватации. Так, CH_3OH и H_2O могут более энергично выступать в качестве первичного и вторичного сольватирующих агентов соответственно. Возможно также, что различие между водой и метанолом определяется стерическими факторами. Интересно, что аммиак является предпочтительным растворителем лишь при образовании первого сольватного слоя, тогда как в последующих сольватных оболочках преобладают молекулы воды.

Необходимо учитывать и тот факт, что разбавленный водный раствор благодаря обилию водородных связей имеет практически структуру чистой воды. При введении ионов эта структура нарушается. Если ионы имеют маленький размер и большое количество зарядов, ближайшие к ним молекулы воды реорганизуются и входят в гидратную оболочку иона. Кроме того, происходит ориентация и поляризация более удаленных молекул воды. Если же ионы имеют большой размер и малое число зарядов, то они распространяют свое влияние на значительный объем воды, но плотность заряда у таких ионов недостаточна для образования тесных связей с ее ближайшими молекулами. Предельный случай представляет собой нейтральные молекулы, например CCl_4, которые обычно не могут проникнуть в раствор. Такие большие анионы, как $FeCl_4^-$, $AuCl_4^-$ и т. п., отличаются от молекулы CCl_4 только наличием единичного отрицательного заряда, распределенного между всеми атомами хлора. Они также подвержены выталкиванию, обусловленному структурой воды, хотя и в меньшей степени.

Так как молекулы воды при комнатной температуре образуют динамическую сетку за счет водородных связей, то возникающие здесь межмолекулярные силы намного больше, чем в других жидкостях. Молекулы воды склонны отталкивать другие частицы, не содержащие гидрофильных групп или не имеющие электрического заряда. В противном случае связь этих частиц с молекулами воды может оказаться сильнее, чем взаимодействие молекул воды. Последние, вступая в реакцию с ионами растворенной соли, образуют гидратную оболочку. В первом приближении гидратация характеризуется положением молекул в первом гидратном слое, число которых приблизительно равняется числу сфер (с диаметром около 0,3 нм). При обсуждении взаимодействий растворитель — растворенное вещество очень важным является вопрос о времени «жизни» гидратной структуры. Положение молекул H_2O отчасти определяется тем, что их ориентация должна благоприятствовать образованию водородных связей. Спустя 10^{-11} с большая часть молекул изменит ориентацию, и водородные связи возникнут в других местах. Каждые $10^{-12} - 10^{-11}$ с в воде чередуются поступательные и вращательные смещения. Полагают также, что соединенные водородными связями агрегаты молекул воды существуют 10^{-11} с. Молекулы воды, находящиеся в первом слое и связанные с ионом, удерживаются в этом состоянии в течение более длительного времени,

чем то, которое предшествует обмену молекулами с окружающей водой. Так, молекула H_2O, гидратирующая ион Co^{2+}, «живет» в контакте с ионом всего 10^{-7} с, чтобы затем «отойти» от него, а на ее место к Co^{2+} подходит другая. Полностью ли подавляется вращение молекулы воды в первичной гидратной оболочке ионов?

Последние экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для большинства ионов этого в действительности нет. В результате анализа скорости обмена молекул воды для их гидратных оболочек установлено, что частота обмена многих двухвалентных ионов составляет порядка 10^{-4} — 10^{-6} с. Такой промежуток времени может показаться слишком коротким, однако в масштабе молекулярных событий он достаточно велик, поскольку в миллиард раз превышает период колебаний или вращений нормальной молекулы. Если время «жизни» химической структуры так же велико, как средняя продолжительность реакции, то такая структура является реальной. Это проверено, например, с помощью дифракции рентгеновских лучей — обычного критерия при определении химической структуры. Другими словами, молекулярная структура должна существовать только для некоторого среднего времени, существенно большего относительно времени наблюдения, которое может быть таким же коротким, как шаг в химической реакции. Поэтому рентгеновскую структуру можно сравнить с вершиной айсберга: она отображает только незначительную его часть, соответствующую очень большому времени «жизни», и не дает представления об огромном числе структур с меньшим временем «жизни», которые, однако, играют очень важную роль в молекулярных системах. Как известно, определенной структуре растворителя соответствуют своя длина свободного пробега и средняя вращательная частота его молекул. Эта динамическая ситуация характеризуется вероятной характеристикой положения и ориентации молекул с помощью метода Монте-Карло. Молекулярная динамика дает характеристику гидратации, а именно подвижности молекул воды. Появление в воде ионов приводит к двум взаимно противоположным эффектам. С одной стороны, оно нарушает равновесное состояние молекул воды (этот разупорядочивающий эффект связан с увеличением энтропии), с другой — поле иона влияет ориентирующим образом на молекулы воды, что сопровождается уменьшением энтропии. Первый эффект наиболее чувствителен к изменениям температуры и вносит основной вклад в изменение равновесного состояния воды. С повышением температуры значение этого вклада понижается, поскольку все большую роль начинает играть тепловое движение молекул воды. Таким образом, с ростом температуры в воде, во-первых, разрушаются микронеоднородности, во-вторых, усиливается трансляционное движение молекул, что приводит к ослаблению ион-дипольного взаимодействия. Из этих двух процессов преобладает первый, поскольку ориентационные силы между молекулами уменьшаются быстрее, чем ион-дипольные.

Рассмотрим неполярный неэлектролит в водном растворе. Экспериментальные данные свидетельствуют об усилении упорядочен-

ности окружающей структуры растворителя вокруг молекул растворенного вещества и ограничении движения молекул воды вблизи неполярных молекул. Если молекулам неэлектролита постепенно сообщать некоторый заряд, то избыточная упорядоченность и время корреляции молекулярного движения окружающих молекул растворителя сначала уменьшатся. Первый эффект был назван *деструктурированием*, а второй — *отрицательной гидратацией*. Если продолжать увеличивать заряд молекулы неэлектролита, то соседние молекулы растворителя окажутся более ориентированными в поле иона и образуют гидратную оболочку, где атомы О обращены к катиону, а атомы Н — к аниону. Этот эффект сопровождается структурообразованием, увеличением времени корреляции молекулярного движения и называется *положительной гидратацией*. Отрицательно гидратированные ионы с повышением температуры снижают свое разупорядочивающее действие, и при достижении некоторой температуры отрицательная гидратация переходит в положительную.

В общем случае под отрицательной гидратацией понимают увеличение подвижности молекул растворителя ближнего и, возможно, дальнего окружения по сравнению с молекулами чистого растворителя, а также связанные с ним эффекты. Положительная гидратация сопровождается уменьшением подвижности указанных молекул.

Следует отметить, что изучение кинетических и структурных свойств водного растворителя свидетельствует о том, что существенное влияние растворенного вещества на динамические свойства молекул воды ограничивается первым гидратным слоем. Пониженная подвижность молекул растворителя около неполярных групп связана прежде всего с конфигурационными (энтропийными), а не с энергетическими барьерами. Динамика, подобная динамике молекул в объеме, наблюдаемая для молекул растворителя вблизи полярных групп растворенного вещества, совместима с представлениями о том, что полярные группы взаимодействуют с соседними молекулами воды примерно так же, как молекулы воды взаимодействуют между собой.

Отметим также, что явление гидратации определяется всеми видами взаимодействий в растворах ион — растворитель, растворитель — растворитель, ион — ион. Роль различных видов взаимодействия меняется в зависимости от концентрации электролита, температуры, добавок неэлектролита и других факторов. Так, значение pH существенно влияет на форму существования ионов в растворе.

Известно, что вода обладает способностью к диссоциации (расщеплению) на противоположно заряженные ионы водорода H^+ и гидроксила OH^-, т. е. к ионизации. При связывании одного из этих ионов с каким-либо другим веществом нейтральная вода может стать кислой (преобладают положительные свободные ионы водорода) или щелочной (преобладают отрицательные гидроксильные ионы). Кислотой, согласно химической терминологии, называется вещество, содержащее водород. Растворяясь в воде, оно освобождает

ионы водорода (т. е. делает их свободными для вступления в реакцию), увеличивая количество водородных ионов в единице объема раствора. Щелочь, или основание,— это вещество, содержащее атомы О и Н, соединенные в гидроксильную группу. Распадаясь в водном растворе, щелочь увеличивает концентрацию гидроксильных ионов OH^-. Если в растворе содержится одинаковое количество водородных и гидроксильных ионов, то он называется *нейтральным*.

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксила в воде является постоянной величиной — константой равновесия воды. В чистой воде концентрации H^+ и OH^- равны.

Для определения кислотности и щелочности воды или раствора введен водородный показатель pH. Концентрации ионов водорода принято выражать в виде их логарифмов, взятых с обратным знаком. Если раствор нейтрален, то pH 7.

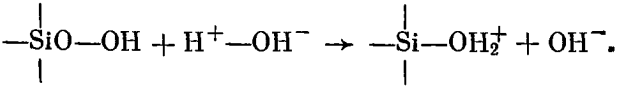
Величина pH значительно влияет на форму существования ионов в растворе. Как правило, в экспериментах по ионной флотации подбирают такое значение pH, которое обеспечивает существование в растворе иона строго определенной формы (известно, что форма растворенного элемента зависит от pH среды). Например, при pH 7,6 бериллий может находиться в растворе в виде ионов Be^{2+} и $Be(OH)^+$, при pH 8,2 — преимущественно в виде молекул $Be(OH)_2$. В зависимости от формы элементов в растворе меняется степень их гидратации, а вместе с ней и интенсивность взаимодействия с молекулами воды. Такие пороговые значения величины pH, при которых меняется форма элементов в растворе, одновременно ограничивают области устойчивости элементов в растворенном состоянии и определяют условия для их выпадения в твердую фазу.

Следует отметить, что под воздействием растворенных ионов изменяется и концентрация ионов водорода. Это явление называется *гидролизом*. Так, образование ковалентной связи катион — вода приводит к усилению деформаций молекул воды и возможности образования ионов гидроксония H_3O^+. В результате pH раствора уменьшается, он становится более кислотным, т. е. имеет место гидролиз. Нечто подобное происходит и при гидратации анионов. Чем больше сродство аниона к водороду, тем прочнее водородная связь и протон в молекуле воды более сдвинут в сторону гидратирующего иона. Сдвиг одного из протонов в сторону иона приводит к ослаблению связи О—Н и возможности отщепления иона гидроксила OH^- от молекул воды. В результате подобных взаимодействий pH повышается, т. е. опять-таки имеет место гидролиз. Следовательно, при растворении веществ, не содержащих ионов водорода и гидроксила, реакции растворов далеко не всегда остаются нейтральными, поскольку равновесие системы $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$ сдвигается и, таким образом, нарушается равенство концентраций ионов H_3O^+ и OH^-, характерное для чистой воды. Если добавить к последней хлористый натрий, то концентрация ионов водорода и гидроксила не изменится. Однако при введении других веществ, взаимодействующих

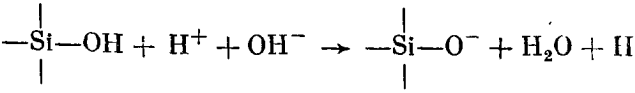
с ионами водорода, кислотность или щелочность (pH) изменяется. К наиболее важным из таких соединений относится углекислый газ (CO_2). Когда он растворяется в воде, то частично реагирует с ее молекулами, образуя угольную кислоту: $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$, молекула которой может превратиться в отрицательно заряженный гидрокарбонатный ион (HCO_3^-): $H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$. Гидрокарбонатный ион может потерять еще ион H^+ и станет карбонатным ионом (CO_3^{2-}) с двумя отрицательными зарядами: $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$.

Гидрокарбонатные ионы, как и карбонатные, образуются при растворении CO_2; притягивая ионы водорода из раствора, они восстанавливают свои заряды. Относительные концентрации H_2CO_3, HCO_3^- и CO_3^{2-} зависят от концентрации H^+ в растворе. При низких значениях pH (высокой концентрации H^+) будем наблюдать высокую относительную концентрацию H_2CO_3: при больших значениях pH CO_3^{2-} будет преобладать над другими формами карбонатов. Гидрокарбонатные ионы будут доминировать при средних концентрациях ионов водорода. Таким образом, двуокись углерода, растворяясь в воде, существует в трех формах: H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}. Соотношение между этими формами и их относительное количество зависят только от pH воды, величина которого падает при добавлении CO_2, поскольку большая часть угольной кислоты H_2CO_3 при этом диссоциирует с образованием ионов HCO_3^- и H^+. Коэффициент растворимости CO_2 в несколько раз выше, чем у остальных атмосферных газов. Известно также, что поверхность твердых частиц оксидов гидратируется с образованием поверхностных OH-групп. В зависимости от соотношения pH среды между группами OH, H^+ и OH^- могут происходить взаимодействия следующих двух типов. Для примера рассмотрим оксид кремния.

1. Низкий pH (кислотная область, избыток H^+):



2. Высокий pH (щелочная область, избыток OH^-):



Следовательно, низшему значению pH соответствует положительный заряд, высшему — отрицательный. Экспериментально установлено, что если поверхность заряжена, то pH раствора у границы раздела фаз будет отличен от наблюдаемого в объеме раствора. На твердой границе и в растворе значения pH могут различаться на одну — две единицы, т. е. различие в концентрации водородных ионов может достигать двух порядков.

При адсорбции воды на поверхности твердых тел могут адсорбироваться гидроксильные группы OH, что существенно влияет на

химические свойства материала. На чистой поверхности большинства твердых тел после формирования первого ионного слоя начинается притяжение воды. Поверхность ионного твердого тела покрывается слоем полярных молекул, которые могут ориентироваться таким образом, чтобы нейтрализовать поверхностные электрические поля. Химическая активность поверхности ионного твердого тела зависит сильно от наличия или отсутствия воды. Особое значение имеет толщина слоя воды на поверхности металлов. В области, где она составляет десятки молекулярных диаметров, коррозия незначительна. Обычно при относительной влажности атмосферы 50—70 % большинство металлов почти не подвержено коррозии. Однако в области, где толщина слоя составляет несколько сотен молекул, в обычных атмосферных условиях коррозии подвержены почти все металлы. Растворяясь в воде, железо образует гидратированные ионы $Fe^{2+}(OH_2)_6$. Растворенный в воде кислород реагирует с молекулами воды (захватывая при этом электроны, освобождающиеся при растворении железа), образуя ионы гидроксила OH^-.

Эти реакции составляют основу окисления железа и соответственно не могут проходить в ближайших к поверхности слоях воды, которые обладают пониженными растворяющими свойствами. Известно, что химическая обработка поверхности железа или приложение электрохимического потенциала может менять свойства поверхности и переводить ее в особое, пассивное, состояние, которое обусловлено структурными перестройками в очень тонком поверхностном слое (примерно 1—5 нм). При длительном воздействии потенциала происходит депротонизация (удаление протонов) поверхности, приводящая к ее стабилизации. Именно такое специфическое связывание содержащейся на поверхности воды и является, по-видимому, основной причиной коррозийной стойкости пленки пассивного состояния.

Установлено, что вода вблизи ионов отличается по своим свойствам от объемной жидкости растворяющей способностью, температурой замерзания, диэлектрической проницаемостью, теплопроводностью и др.

Дальнейшие осложнения возникают при рассмотрении динамики структур. Подробные исследования самой устойчивой молекулярной структуры не приводят к окончательному решению проблемы гидратации ионов, поскольку во многих случаях продолжительность существования отдельной конфигурации не превышает нескольких пикосекунд. Поэтому макроскопические свойства определяются не одной частной структурой, а сложной динамической системой.

Расчет динамики гидратных оболочек находится еще в стадии зарождения. И проблемы гидратации имеют много важных нерешенных вопросов. Наиболее вероятно, что расчеты методами Монте-Карло и молекулярной динамики обеспечат получение интересных данных и существенно расширят наши знания о гидратации ионов. Сочетание методов вычислительного эксперимента позволит создать современные модели и теории гидратации, которые все больше будут соответствовать реальной картине.

§ 3. Свойства воды в растворах солей

При растворении различных солей в воде изменяется упругость пара над растворами. Это свидетельствует о том, что силовые поля ионов приводят к изменению свойств растворителя, фактически уменьшая долю свободных молекул воды в растворе, которые определяют упругость пара. Так как растворитель находится в равновесии с паром, то химический потенциал воды в растворе может быть более стабильным по сравнению с твердой фазой — льдом I_h и при температурах, меньших 0 °С. Равновесие в растворе между жидкой водой и льдом наступает при температуре, когда давление пара над раствором и надо льдом одинаково. Температура равновесия определяется концентрацией растворенных веществ (рис. 1.4). Здесь кривые (линии ликвидуса) соответствуют температуре, при которой начинается выделение твердой фазы из раствора данной концентрации. Если концентрация раствора меньше величины, при которой ликвидус принимает минимальное значение (эвтектическая точка), из раствора выделяется лед. При концентрациях, больших эвтектической, ниже линии ликвидуса выделяется смесь кристаллогидратов растворенной соли. Поэтому водные растворы солей с концентрациями выше и ниже эвтектической необходимо рассматривать как две различные системы. Только в случае растворов солей с концентрацией, меньшей эвтектической, можно говорить об изменении свойств воды вследствие влияния силового поля ионов. Понижение температуры кристаллизации воды в растворе показывает, что часть метастабильного состояния переходит в устойчивое, как в случае повышения давления. Как только давление пара жидкой воды в растворе достигает равновесия с давлением пара льда, при дальнейшем понижении температуры из раствора будет выделяться лед. Но концентрация раствора повышается, поэтому понизится температура замерзания воды. При достижении эвтектической температуры весь раствор перейдет в твердую фазу. Поэтому о растворе данной концентрации можно говорить только при температуре выше линии ликвидуса.

Свойства воды в растворе зависят, как уже отмечалось, от концентрации и могут характеризоваться понижением температуры плавления относительно чистой воды. Фактически в растворах при охлаждении ниже 0 °С метастабильное состояние переохлажденной чистой воды становится стабильным благодаря наличию силового

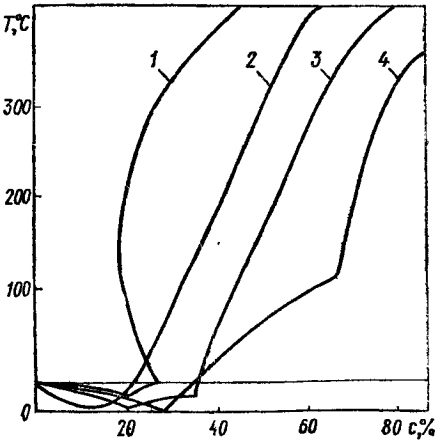


Рис. 1.4. Диаграммы состояния систем хлорид — вода:
1 — NaCl; *2* — KCl; *3* — $MgCl_2$; *4* — $CaCl_2$.

поля ионов. От силы этого поля зависит та предельная температура, при которой еще существует стабильное состояние переохлажденной жидкости в растворе. Молекулы воды взаимодействуют с ионами растворенной соли, образуя гидратную оболочку.

Подробно останавливаться на вопросах гидратации не будем. Отметим только, что явление сольватации определяется всеми видами взаимодействий в растворах ион — растворитель, растворитель — растворитель, ион — ион. Роль различных видов взаимодействия меняется в зависимости от концентрации электролита, температуры, добавок неэлектролита и др. Например, значение pH сильно влияет на форму существования ионов в растворе. Появление ионов в воде приводит к двум взаимопротивоположным эффектам. С одной стороны, оно нарушает равновесное состояние молекул воды (этот разупорядочивающий эффект связан с увеличением энтропии), с другой — действие поля иона влияет ориентирующим образом на молекулы воды в этом поле, что сопровождается уменьшением энтропии. Первый эффект наиболее чувствителен к изменениям температуры и вносит основной вклад в изменение равновесного состояния воды. С повышением температуры значение этого вклада понижается, поскольку все большую роль начинает играть тепловое движение молекул воды.

Таким образом, с ростом температуры, с одной стороны, разрушаются микронеоднородности в воде, а с другой — усиливается трансляционное движение молекул, что приводит к ослаблению ион-дипольного взаимодействия. Из этих двух процессов преобладает первый, поскольку ориентационные силы между молекулами уменьшаются быстрее, чем ион-дипольные. Поэтому отрицательно гидратированные ионы с повышением температуры обладают все меньшим разупорядочивающим действием, и при достижении некоторой температуры отрицательная гидратация переходит в положительную. В общем случае под отрицательной гидратацией понимаются увеличение подвижности молекул растворителя ближнего и, возможно, дальнего окружения по сравнению с молекулами чистого растворителя и связанные с ним эффекты. Положительная гидратация сопровождается уменьшением подвижности указанных молекул.

Установлено, что свойства воды вблизи ионов отличаются от свойств объемной жидкости растворяющей способностью, температурой замерзания, диэлектрической проницаемостью, теплопроводностью и др. [171, 276, 277]. При более детальном рассмотрении влияния иона на свойства воды в растворе можно выделить области ближней и дальней гидратации [171]. Причем эффект положительной или отрицательной гидратации относится к изменению свойств воды в области как ближней, так и дальней гидратации. Рассмотрение изменения свойств воды в присутствии иона в области дальней гидратации показало, что в последней наблюдается только положительная гидратация [171]. На больших расстояниях ион действует на молекулы воды только в сторону упорядочения. В области ближней гидратации она может быть как положительной, так и отрицательной, причем отрицательная гидратация связана с разупорядо-

чивающим действием иона в этой области. Поэтому «структурная температура» показывает изменение свойств воды только в области ближней гидратации и характеризует в основном механизм гидратации. Вода в растворе, свойства которой мы рассматриваем, находится в области дальней гидратации. Изменение ее свойств определяется влиянием гидратированных ионов, а не искажением структуры при гидратации. Поэтому свойства воды в растворе (точнее говоря, в разбавленном растворе) должны характеризоваться не «структурной температурой», а температурой на линии ликвидуса для данной концентрации.

С увеличением концентрации в растворе остается все меньше ионов свободных молекул, т. е. силы ориентационного взаимодействия между молекулами воды (определяющие вероятность образования различных микронеоднородностей в чистой воде) все в большей степени конкурируют с силовыми полями ионов. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению количества молекул воды, которые окружают ион, и тем самым к увеличению ион — ионного взаимодействия, в результате чего образуются ассоциации и в конце концов кристаллы соли. Ионные ассоциации в отличие от образующих их ионов более электронейтральны, поэтому менее гидратированы, чем соответствующие ионы. Здесь проявляется гидрофобный эффект, т. е. снижение способности гидратироваться приводит к относительно малой растворимости ассоциата в воде. Такие основные ассоциаты можно рассматривать как молекулы солей, между которыми существует свое межмолекулярное взаимодействие (при достаточной концентрации ассоциатов наблюдается их кристаллизация).

Современная физико-химия поверхностных явлений и дисперсных систем характеризуется разработкой фундаментальных проблем дисперсного состояния вещества и научным обоснованием многочисленных технологических процессов и путей улучшения свойств дисперсных материалов и гетерогенных систем.

Одним из подходов к исследованию природы и проявлений таких процессов, их методологической основой является учение о лиофильности, которое качественно отображает родственность поверхности твердого тела с жидкостями, парами и газами. Механизм взаимодействия коллоидных частиц с полярными и неполярными средами зависит в большей мере от химической природы поверхности, природы и активных центров, которые влияют на направленность, энергетику и быстроту гетерогенных процессов. Идентификация поверхностных центров, отвечающих за адсорбцию, позволяет оценить толщину сольватных слоев на границе раздела фаз, установить связь между лиофильностью и диэлектрическими свойствами смачиваемых жидкостей, между ионообменными, гидрофильными, электрокинетическими свойствами дисперсных систем. Иначе говоря, на основе лиофильности она позволяет раскрыть характер коррелирующей зависимости стойкости и структуры образования от лиофильности.

Способность твердых тел связывать воду, т. е. проявлять гидрофильность,— хотя и отдельный, но наиболее распространенный

случай лиофильности, когда говорят о природных дисперсных системах [176]. Гидрофильности в первую очередь обязана возникновением, существованием и жизнедеятельностью вся живая природа [176]. Гидрофильностью определяется и генезия минералов в земной коре. С гидрофильностью непосредственно связана эффективность многих технологических процессов (фильтрация, обезвоживание и др.). Таким образом, знание законов изменения гидрофильности дает возможность управлять названными явлениями, открывает перспективы для проникновения в суть живой и неживой природы, для создания прогрессивных технологий. При изучении механизма гидрофильности необходимо учитывать электронное строение адсорбированных молекул воды, химическую природу поверхности, ее физическое состояние [176]. Феномен гидрофильности состоит в том, что связывание воды сопровождается сменой в новообразованных граничных слоях воды таких ее свойств, как теплоемкость, диэлектрическая проницаемость, растворяющая способность, вязность и др. [177]. Хотя толщина гидратных слоев характеризуется малыми абсолютными величинами 10—20 нм, общее количество связанной воды в гидрофильной дисперсной системе сильно увеличивается при возрастании дисперсности частиц с переходом их в коллоидное состояние. До 70 % объема дисперсной системы может относиться к части граничных слоев, если, например, их толщина порядка радиуса частиц. Это главным образом изменяет свойства всей системы: резко падает водоотдача, замедляются диффузионные процессы, уменьшаются температура замерзания, растворяющая способность и другие характеристики [177].

§ 4. Опреснительный эффект

Одним из возможных подходов к решению задач очистки и опреснения воды является создание селективного барьера, пропускающего молекулы воды одного типа и задерживающего другого. Таким барьером могут служить синтетические мембраны. Используя различные их свойства, можно разделить компоненты раствора. Так, в случае перепада давления молекулы раствора разделяются по их размерам, при электролизе — по их электрическому заряду и т. д. Процесс мембранной очистки воды с помощью перепада давления является частным случаем бародиффузии, когда можно разделить компоненты раствора, не прибегая к изменению фазы, температуры или химического состава среды. Если выводимые из раствора компоненты будут макромолекулами, например, белками, этот процесс разделения носит название ультрафильтрации, если же выводимые вещества — неограниченные молекулы, его называют обратным осмосом. Для понимания этих явлений необходимо знать те основные свойства чистой воды, раствора и мембраны, которые являются определяющими в процессах ультрафильтрации и обратного осмоса.

Одной из особенностей обратноосмотических мембран является очень малый диаметр пор. В таких случаях особое значение приобретают процессы, протекающие на границах раздела поверхности

поры и водной среды. Из рассмотрения границ раздела таких фаз следует, что анизотропия приграничной зоны оказывается связанной с упорядоченностью прилежащих слоев ориентированных молекул воды, ионов, адсорбированных на границе раздела. В мембранной фазе среднее число водородных связей, приходящееся на каждую молекулу воды, меньше, чем в объеме. Обычно при обсуждении свойств жидкостей в ограниченных объемах говорят о двух предельных случаях — простой изотропной жидкости и анизотропном кристалле, который очень легко меняет структуру при наличии слабых полей. Для этих предельных случаев толщина ограниченных слоев меняется от 1 до 10^3 — 10^4 нм [363]. Известны эксперименты, когда две молекулярные гладкие поверхности слюды, гидрофобные благодаря покрытию специальным монослоем, разделялись нематическим жидким кристаллом. В объемной фазе этот кристалл не образует слоев, но вблизи границ молекулы ориентируются перпендикулярно поверхности, и он переходит в слоистую фазу [363, 515].

Образование возле поверхности структурно упорядоченных слоев, распространяющихся в глубь жидкой фазы, очевидно, является общей характеристикой жидкости. Для водных систем это можно интерпретировать как усиление межмолекулярных водородных связей в тонких пленках воды [363]. Считается, что вблизи гидрофобной поверхности структура ограниченных слоев приближается к структуре льда (что должно соответствовать убыванию плотности), тогда как вблизи гидрофильной поверхности она аналогична структуре воды в газогидратах (чему соответствует возрастание плотности [363]). Все это свидетельствует о том, что структура ограниченных слоев различна и зависит от полярной или неполярной природы атомных групп на поверхности и расстояний между этими группами.

К настоящему времени из экспериментальных данных ясно, что наиболее сильные структурные изменения должны существовать вблизи наиболее гидрофильных поверхностей, не имеющих гидрофобных примесей [363]. Если поры заполнены раствором, то, помимо указанных изменений свойств воды, наблюдается необычное распределение молекул по всему сечению поры. Концентрация растворенных молекул также становится функцией расстояния от поверхности поры и определяется величиной и знаком силы, действующей между растворенными молекулами и поверхностью поры. Когда преобладают силы отталкивания, концентрация раствора вблизи поверхности уменьшается, что соответствует отрицательной адсорбции. Такая ситуация наблюдается для многих водных растворов, что объясняется также существованием так называемого нерастворяющего объема [363].

Как показано в работе [279], расчет эффективной толщины межфазной области в системе раствор электролита — пористая мембрана дает возможность определить размеры каналов мембраны, обеспечивающих режим фильтрования исходного раствора электролита. Обнаружен эффект обеднения ионами поверхностных слоев.

Физическая интерпретация данного эффекта заключается в следующем [279]. Если выбирать размеры пор соизмеримыми с эффективной толщиной поверхностного слоя, то ионы растворенного вещества находятся в порах в таких же окружающих «условиях», как и ионы на границе раздела раствор — мембрана, т. е. их распределение однозначно определяется диэлектрической природой растворителя и мембраны. Из-за отрицательной адсорбции потенциалы взаимодействия ионов с поверхностью раздела имеют тот же знак, что и потенциалы межчастичных взаимодействий. Следовательно, свободная энергия иона в порах мембраны превышает соответствующую энергию в гомогенной фазе (в объеме исходного раствора). Это означает, что динамическое равновесие установится за счет ионного раствора в порах мембраны. Если размеры пор значительно превышают размеры межфазной области, эффект ионного объединения не наблюдается, поскольку над отверстием каналов мембраны отсутствует переходный слой. Из-за «разрывов» этого слоя мембрана становится полностью проницаемой для всех частиц раствора электролита. Если же размеры пор делать намного меньше эффективной толщины переходного слоя, то происходит перекрытие онзагеровских слоев. Ионы при этом находятся под сильным воздействием потенциала притяжения к собственным электрическим изображениям. Результирующий эффект фильтрования усиливается при уменьшении размеров пор. Данный эффект возрастает с повышением валентности ионов растворенного вещества [363]. Отметим, что фильтрации легче поддаются растворы электролитов низкой концентрации.

Рассмотрим раствор и чистую воду, разделенные мембраной, пропускающей только молекулы воды. Определим химический потенциал воды:

$$\mu_i = \mu^* + RT \ln a_i, \qquad (1.4.1)$$

где a_i — активность, μ^* — значение химического состояния в стандартном состоянии; $i = 1$ для воды в растворе и $i = 2$ для чистой воды. Если рассматривать пар как идеальный газ, то можно записать следующее условие равновесия воды в жидкой и газообразной фазах:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln p_i, \qquad (1.4.2)$$

где μ_0 — значение химического потенциала в стандартном состоянии; p_i — давление пара. Выше отмечалось, что давление водяного пара над раствором понижается. В таком случае из (1.4.2) следует, что $\mu_1 < \mu_2$, и раствор разбавляется за счет протекания воды через мембрану. Этот процесс называется осмосом. Равновесие между раствором и чистой водой может быть достигнуто за счет изменения термодинамических характеристик в рассматриваемых фазах, в частности повышения давления в растворе. При увеличении давления разрушаются микронеоднородности, что приводит к возрастанию относительного числа более подвижных свободных молекул. Давление, которое нужно приложить к раствору для достижения упругости пара над раствором, равное упругости пара чистой воды, на-

зывается осмотическим. Таким образом, вода в растворе под действием силовых полей ионов находится в неравновесном состоянии, которое при приложении осмотического давления переходит в состояние, соответствующее равновесному для чистой воды. Увеличение давления, приложенного к раствору, должно быть достаточным для того, чтобы восстановить свободную энергию растворителя в растворе для свободной энергии чистого растворителя. Запишем условие равновесия между чистой водой и раствором, если последний находится под избыточным давлением:

$$\mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \Delta p = \mu_2. \qquad (1.4.3)$$

Учитывая, что $\partial \mu_1 / \partial p = \overline{V}$, где $\overline{V}$ — парциальный малый объем воды, и используя (1.4.1), получаем

$$\Delta p = \frac{RT}{\overline{V}} \ln \frac{a_2}{a_1}. \qquad (1.4.4)$$

Давление, определяемое формулой (1.4.4), при котором раствор и чистая вода находятся в равновесии, называется осмотическим и также является характеристикой свойств воды в растворе. Можно показать, что при малых концентрациях осмотическое давление пропорционально изменению температуры плавления воды в растворе. Используя формулы (1.4.1), (1.4.2) и (1.4.4), можно связать осмотическое давление (в дальнейшем будем обозначать его через π) с давлением пара над раствором и чистой водой:

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}} \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad (1.4.5)$$

Из формулы (1.4.5) следует, что осмотическое давление не связано с механизмом взаимодействия растворенного вещества и растворителя непосредственно.

Если давление в растворе превышает осмотическое, то равновесие нарушается, химический потенциал раствора выше по сравнению с таковым для чистой воды и молекулы воды будут перемещаться через мембрану от растворителя.

Рассмотрим условия, при которых мембрана пропускает только молекулы растворителя. В процессах ультрафильтрации размеры пор мембраны должны быть меньше размеров частиц растворенного вещества. Но если исходить из различия размеров молекул воды и частиц растворенного вещества как критерия селективности мембраны, то вообще невозможно создать мембрану, задерживающую ионы растворенных солей, так как размеры последних сравнимы или меньше размеров молекул воды. Тем не менее известно, что мембраны с достаточно малым размером пор задерживают ионы солей, растворенных в воде, хотя в то же время пропускают сравнительно большие молекулы мочевины и метанола. Это обстоятельство свидетельствует о том, что селективность мембран по отношению к растворенной соли обусловлена не различием геометрических размеров, а свойствами раствора в мембранной фазе.

Выше показано, что об изменении свойств воды свидетельствует понижение температуры, при которой жидкая и твердая фазы находятся в равновесии. В работе [24] исследовалась температура плавления воды в пористых средах. Было показано, что при уменьшении пор метастабильное состояние жидкой воды становится стабильным. Эти результаты подтверждаются исследованиями температуры плавления воды в системах глина — вода [194]. Также показано, что вода в порах деминерализована, так что понижение температуры плавления не связано с присутствием в нейрастворенных веществ.

Более детальную информацию об изменении свойств воды в порах дают результаты исследований воды в капиллярах. В работе [246] получены данные о зависимости коэффициента объемного расширения воды от температуры в капиллярах различного диаметра. Видно, что с уменьшением радиуса капилляра максимум плотности сдвигается влево, а при размерах, меньших 0,02 мкм, вода начинает вести себя как идеальная жидкость. Таким образом, при уменьшении размера капилляра свойства воды изменяются так, как и при повышении давления. В малых объемах метастабильное состояние жидкой воды становится стабильным. Этот факт объясняется влиянием материала пористой среды, которое проявляется в изменении свойств тонких пленок воды. Отметим, что в малых объемах изменяются свойства не всех жидкостей. Так, измерения показали, что вязкость воды в капиллярах изменяется в зависимости от радиуса капилляра на 35—40 %, в то время как для жидкого четыреххлористого углерода подобные изменения не обнаружены [246].

В работе [246] измерения диэлектрической проницаемости тонких пленок воды, ограниченных слюдой, показали понижение ее величины при уменьшении толщины пленок. При толщине пленки порядка нескольких микрометров и температуры 8 °С диэлектрическая проницаемость воды равна 4,5. Это значение уже сравнимо с диэлектрической проницаемостью биологических мембран, для которых коэффициент распределения ионов между мембраной и водным раствором равен примерно $10^{-20} — 10^{-30}$ [158]. Этот факт указывает на то, что в порах малых размеров соль почти не растворяется, поэтому ультрафильтрационная мембрана с малыми порами обладает солезадерживающими свойствами [10, 89, 100, 363]. Мембрана является, по сути, матрицей, в которой находится жидкая вода с измененными по сравнению с объемной свойствами. Причем между водой в растворе и водой в мембране может происходить обмен только молекулами воды, так как ионы в последней практически не гидратируются.

Рассмотрим подробнее процессы, которые протекают между водным раствором и чистой водой, разделенными мембраной. Для создания разделяющей фазы воды с измененными свойствами необходимо, чтобы мембрана была гидрофильной. Обычно мембрана изготавливается из полимерных материалов. Если поместить мембрану в чистую воду, начнется ее набухание, что можно представить как растворение полимера в воде. В таком случае набухшую мембрану можно, как и обычный раствор, характеризовать осмотическим дав-

лением. Если связи между макромолекулами, образующими мембрану, достаточно прочны, набухание прекращается, когда механическое сопротивление мембраны, которое можно охарактеризовать давлением мембраны $p_м$, сравнится с осмотическим давлением в мембране $\pi_м$, определенным формулой (1.4.5). В противном случае произойдет разрушение мембраны. К сожалению, оценить осмотическое давление в мембране затруднительно, так как неизвестно давление пара воды в мембране. Если с одной стороны мембраны поместить водный раствор, который также характеризуется своим осмотическим давлением $\pi_р$, то давление мембраны станет избыточным. Часть воды уйдет из мембраны в раствор и при равновесии давление в мембране будет определяться равенством

$$p_м = \pi_м - \pi_р. \qquad (1.4.6)$$

Если с другой стороны мембраны поместить чистую воду, то равновесие между ней и мембранной фазой будет нарушено. Так как химический потенциал воды в мембране после ее частичного обезвоживания уменьшился, чистая вода проникает в мембрану. При этом химический потенциал воды в мембране вследствие ее набухания и возрастания давления мембраны повысится и нарушится равновесие с раствором — вода пойдет из мембранной фазы в раствор. Это механизм осмотического эффекта. Для того чтобы привести в равновесие все три фазы, необходимо к раствору приложить давление $\pi_р$, величину которого можно получить из (1.4.5), и давление в мембранной фазе, определенное по формуле

$$P_р = \pi_р - \pi_м + P_м. \qquad (1.4.7)$$

При давлении, большем, чем это следует из (1.4.7), равновесие снова нарушается, но в этом случае молекулы воды перемещаются из раствора в чистую воду.

Таким образом, для отделения чистой воды от раствора к последнему необходимо приложить давление, превышающее значение, определяемое формулой (1.4.7). Так как при этом поток воды направлен в противоположную по сравнению с направлением осмотического потока сторону, этот эффект часто называют обратным осмосом. Отметим, что в случае ультрафильтрации также необходимо приложить давление, большее граничного значения (1.4.7). Но для высокомолекулярных веществ, отделяемых при ультрафильтрации, осмотическое давление раствора мало, а разность давления мембраны и осмотического давления в мембране можно положить равной нулю. Процессы разделения при ультрафильтрации и обратного осмоса отличаются тем, что в первом случае критерием разделения является отличие размеров молекул растворенного вещества и воды, а во втором — нерастворимость вещества в мембранной фазе.

Мы рассматривали изменение свойств жидкой воды вследствие влияния различных параметров. Указанием изменения свойств воды во всех случаях служит увеличение температурной области, в которой метастабильное состояние становится стабильным. Пра-

вомерность такого подхода подтверждается, кроме рассмотренных примеров, установленной зависимостью температуры переохлаждения от температуры нагрева в объемной чистой воде при нормальном давлении [86]. Отметим, что для ртути, которую можно рассматривать как идеальную жидкость, такая зависимость не обнаружена. Опреснение с помощью мембраны возможно благодаря различию свойств воды в растворе в области дальней гидратации и воды в мембране. Очевидно, при повышении концентрации соли эти различия уменьшаются и соответственно уменьшается опреснительный эффект. Действительно, при концентрациях, близких к эвтектической, вся вода в растворе находится в области ближней гидратации и по своим свойствам приближается к свойствам в мембранной фазе. В этом случае селективность мембраны снижается до нуля. Так как при повышении концентрации сближаются и значения осмотического давления в растворе и мембране, резко уменьшается проницаемость. Поэтому мембранное опреснение целесообразно применять для разделения сравнительно разбавленных растворов. Предельное давление, необходимое в этом случае для раствора, согласно формуле (1.4.7) не очень велико. Большое по сравнению с процессом ультрафильтрации давление требуется только для преодоления значительного из-за малого размера пор гидравлического сопротивления мембраны. Для уменьшения сопротивления можно увеличить размер пор, но при этом свойства воды в мембранной фазе приближаются к свойствам воды в области дальней гидратации и мембрана становится неселективной. Поэтому для изготовления мембран желательно применять материал с максимально возможным дальнодействием на структуру воды.

К сожалению, исследования по этому вопросу в настоящее время крайне ограничены. Информацию о свойствах воды в мембране могли бы дать исследования свойств воды после прохождения под давлением через мембрану. Такие результаты облегчили бы также оценку верхнего предела давления, которое можно приложить к раствору. Очевидно, оно не может быть очень большим, так как при увеличении проницаемости мембраны может быть достигнут тот предел, когда вода при прохождении через мембрану не успевает вследствие конечного времени релаксации изменить свои свойства. По-видимому, более целесообразно интенсифицировать процесс, уменьшая сопротивление мембраны. Но для этого необходимо, как отмечалось выше, увеличивать дальнодействие материала мембраны на воду.

Чем выше гидродинамическая проницаемость мембраны и соответственно выше достижимая при используемых давлениях линейная скорость воды, тем труднее предотвратить концентрационную поляризацию (КП) — повышение концентрации соли на входе в мембрану. Весьма вероятно, что предел возможного повышения удельной производительности мембран определяется невозможностью ослабления КП до необходимого уровня при высокой проницаемости мембран. Учитывая принципиальный характер трудностей, связанных с КП, нужно исследовать все возможные способы ее устранения, в том числе использование акустических колебаний ударных

волн, электрогидродинамической неустойчивости, влияния шероховатости на турбулентность и пр. Применительно к традиционным технологическим схемам требуется расчет внешнего массообмена при различных способах подвода раствора к мембране, а также совместное рассмотрение внешнего и внутреннего массообмена с целью оптимизации процесса в целом. Исследования проблемы КП целесообразно проводить с широким использованием расчетов методами механики сплошных сред. Экспериментальные исследования естественно привязать к проверке оптимальных режимов, предсказанных теоретически.

Динамические мембраны (ДМ) формируются из коллоидных частиц или макромолекул, находящихся в фильтруемой жидкости. Поэтому они не подвержены разрушающему действию компонентов очищаемого раствора, легко регенерируются, имеют обычно более высокую водопроницаемость, а также устраняют ряд других проблем, связанных с использованием синтетических мембран, в частности ацетатцеллюлозных. Эти преимущества ДМ могут быть реализованы прежде всего при очистке многокомпонентных агрессивных водных растворов.

Водные растворы, содержащиеся внутри живых клеток, отделены от окружающей среды полупроницаемыми мембранами. В процессе жизнедеятельности клетки происходит обмен растворенными веществами через мембрану, причем проницаемость по отношению к этим веществам может изменяться во времени. Особое значение для нормального функционирования клетки имеет обмен ионами щелочных металлов. Скорость обмена растворенными веществами определяется сложными биохимическими процессами, протекающими в клетке. С целью исключить их влияние и исследовать механизмы, ответственные за проницаемость «чистых» мембран по отношению к растворенным веществам, широко используют искусственные модели. С исследованием транспортных характеристик приходится сталкиваться и при изучении функционирования синтетических мембран, применяемых для очистки воды.

В живой клетке можно выделить два типа растворителя: воду и жирнокислотные остатки липидов. Первый из них составляет 70—80 %, а второй не превышает 0,002—0.0002 % сырой массы клетки. Липиды образуют мембраны, разделяющие водные растворы, и многие биологические активные вещества вследствие своей гидрофобности концентрируются, растворяясь в мембранной фазе. Среди искусственных мембран наиболее часто используют биомолекулярные фосфолипидные мембраны, которые также гидрофобны. Если мембрана разделяет два водных раствора, то поток растворенного вещества из области с большей концентрацией можно описать феноменологическим уравнением

$$J_s = P\Delta c_s, \qquad (1.4.8)$$

где P — проницаемость мембраны (см/с); размерность концентрации — моль/см^3, потока — моль/(см^2 · с). Обычно полагают, что при малых концентрациях диффузионным взаимодействием раство-

Таблица 1.1. **Проницаемость мембран**

Вещество	Проницаемость, см/с	
	Бислойные липидные мембраны	Биологические мембраны
Вода	$3{,}6\cdot10^{-4} \div 1{,}2\cdot10^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-4} \div 1{,}3\cdot10^{-2}$
Мочевина	$9{,}2\cdot10^{-6}$	$1{,}5\cdot10^{-8} \div 2{,}8\cdot10^{-4}$
Глицерин	$4{,}6\cdot10^{-6}$	$3{,}9\cdot10^{-9} \div 2{,}7\cdot10^{-5}$

ренных веществ можно пренебречь. Тогда, если предположить, что конвективные потоки отсутствуют, из сопоставления (1.4.8) с законом Фика следует

$$P = \frac{D_{sm}\gamma_s}{\delta}, \qquad (1.4.9)$$

где D_{sm} — эффективный коэффициент диффузии в мембране; δ — ее толщина; γ_s — коэффициент распределения вещества между мембраной и внешней средой. Поскольку биологические мембраны и их модели гидрофобны, из (1.4.9) видно, что должна быть корреляция между величиной проницаемости для данного вещества и его коэффициентом распределения в системе вода — масло. Действительно, для большинства веществ такая корреляция возможна. Причем добавление метиленовой группы (—CH_2—) увеличивает проницаемость, а добавление гидроксильной группы (—OH) уменьшает ее в выбранном гомологическом ряду. К исключениям относится вода, для которой проницаемость, как видно из табл. 1.1, аномально большая.

Известно, что биологические мембраны содержат от 30 до 50 % воды [10]. Искусственные бислойные фосфолипидные мембраны также могут быть получены только при наличии воды. Поэтому их большую проницаемость по отношению к воде можно объяснить либо возрастанием ее коэффициента диффузии в мембранной фазе, либо тем, что ее транспорт через мембрану обусловлен конвективным течением. Активность воды в растворе с большей концентрацией можно повысить, прикладывая к нему избыточное давление. Тогда, если транспорт обязан диффузионному механизму, поток растворенного вещества (1.4.8) описывается формулой

$$J_в = P\left(\Delta C_в + \frac{1}{kT}\Delta P\right). \qquad (1.4.10)$$

Величину $L = P/kT$ называют гидравлической проницаемостью. Коэффициенты P и L можно определить независимо, и если справедливо предположение о диффузионном механизме, отношение kTL/P должно быть близко к единице.

Наблюдаемое на эксперименте расхождение между величинами проницаемости и гидравлической проницаемости можно объяснить, допустив наличие конвективных потоков через поры мембраны. Тогда гидравлическая проницаемость может быть представлена в виде

$$L = (1 - \varepsilon)\, P/kT + \varepsilon k, \qquad (1.4.11)$$

где ε — пористость; k — проницаемость для конвективного потока. Если представить пористую структуру мембраны модельной системы связанных капилляров, то этот коэффициент можно оценить исходя из формулы Пуазейля

$$k = \frac{1}{8\eta \overline{V} \delta} r^2. \qquad (1.4.12)$$

Здесь r — радиус поры; η — вязкость воды; $\overline{V}$ — ее мольный объем.

Синтетические мембраны отличаются в первую очередь тем, что они изготавливаются из гидрофильного материала. Предполагается, что транспорт воды через мембраны осуществляется также путем диффузии и конвекции через поры. Исследование ряда ацетатцеллюлозных мембран, основанное на использовании формулы (1.4.11), показало, что реализуются оба механизма. Оценки радиусов пор по формуле (1.4.12) приводят к величинам того же порядка, что и у биологических мембран.

Рассмотренный подход к изучению транспортных характеристик мембраны является в настоящее время общепринятым. Тем не менее, как отмечают многие авторы, такой подход неудовлетворителен. Размеры пор мембраны, полученные на основании формулы Пуазейля, сравнимы с молекулярными размерами. Поэтому нет никаких оснований предполагать, что закон Пуазейля или его модификации для макроскопических длинных капилляров будут выполняться в процессе транспорта через мембрану. Оценки, выполненные по формуле (1.4.12), относятся к грубой модели мембраны как к системе связанных капилляров и нет даже оснований полагать, что они носят правильный качественный характер. Кроме того, обычно полагают, что физические характеристики воды в мембранной фазе (вязкость, коэффициент самодиффузии и т. д.) такие же, как и в объеме. Однако исследования свойств жидкостей в тонких капиллярах показали, что для воды и других капиллярных жидкостей в капиллярах с радиусом меньше 0,5 мкм вязкость увеличивается и при радиусе 0,5 мкм отличается на 35—40 % от величины для объемной жидкости [92]. Показано также, что в капиллярах изменяется температурная зависимость плотности воды [10, 92]. При уменьшении радиуса капилляра эта зависимость приближается качественно к наблюдаемой при высоких давлениях.

Все эти факты дают основание полагать, что свойства воды в мембранной фазе существенно отличаются от свободного объема. Известно, что в биологических мембранах, их моделях и синтетических мембранах содержится 20—30 % воды с измененными свойствами [10]. Эта вода не замерзает при понижении температуры до —70 °С. Остальная вода в мембранной фазе, как обычно предполагают, может участвовать в конвективном течении. Естественно попытаться связать транспортные характеристики мембраны с содержанием в них воды. Так, была предложена феноменологическая формула

$$k = k_0 \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} - \frac{\varphi_0}{1-\varphi_0} \right), \qquad (1.4.13)$$

где φ — содержание воды в мембране; k_0 — коэффициент пропорциональности. В случае, когда прекращается конвективный поток для синтетических мембран, $\varphi_0 = 0{,}2$. Этот подход, несмотря на чисто эмпирический характер, более реалистичный, так как рассматривает исключение конвективного потока не в результате уменьшения пор до размеров, меньших молекул воды, а вследствие изменения ее свойств.

Изменение свойств воды в мембранной фазе часто связывают с тем, что она находится в связанном, льдообразном, состоянии (жидкий лед). Все эти определения являются эквивалентными и характеризуют только отличающиеся свойства воды, но никак не связанные с физикой изменения этих свойств. Это объясняется, по-видимому, тем, что в настоящее время нет однозначной трактовки физических свойств воды в объеме. Экспериментальные данные, особенно относительно воды в малых объемах, ограничены и часто приводят к противоречивым выводам, так как интерпретация этих данных зависит от выбранной модели.

В процессе мембранного разделения на поверхности мембраны образуется динамический слой, состоящий из фильтруемых частиц и молекул. Это явление называют концентрационной поляризацией. Кроме нее, на производительность мембран может влиять и процесс образования в определенных условиях граничных (пристеночных) слоев жидкости. Существование таких слоев обусловлено главным образом наличием на стенках пор мембран связанной воды.

§ 5. Топология структуры и молекулярная динамика жидкости

Излагая в этом параграфе топологический подход к структуре жидкости, мы следуем работам Ю. П. Сырникова [232—237].

Подвижность частиц в маловязких жидкостях весьма высока, поэтому при описании структуры необходимо четко указать, по какому характерному времени осредняется структура. Топологические подходы наиболее естественны при описании так называемых V-структур, или колебательных структур [236]. Это структура, осредненная за промежуток времени намного больший, чем время одного молекулярного колебания, но меньший, чем некоторое характерное время перестройки локальной структуры. Оценка характерного времени — важная и трудная задача физики жидкости. Если V-структуру рассматривать как систему осцилляторов, то время перестройки локальной структуры, которое должно практически совпадать со временем структурной релаксации, следует рассматривать как время перехода осцилляторов к новому распределению по частотам в результате изменения параметров.

Любая структура, которую можно представить в виде точек, связанных линиями, изоморфна некоторому графу. В водных системах наиболее очевидными структурами такого типа являются структуры с водородными связями. В модели твердых шаров можно говорить о системе контактов. В общем случае можно строить многогранники

Вороного и, считая вершинами графа центры молекул, за ребра графа принять линии, соединяющие центры ближайших молекул. Такой граф будет давать ту же топологическую информацию, что и многогранники Вороного.

Количественно граф может быть описан прежде всего матрицей смежности $A = \| a_{ij} \|$, где матричный элемент a_{ij} равен числу дуг (или ребер для неориентированного графа), соединяющих i-ю вершину с j-й. Для графа неориентированного $a_{ij} = a_{ji}$.

В ряде задач очень полезным оказывается спектр графа [262]. Спектром графа называют набор собственных значений матрицы смежности A или, другими словами, набор корней характеристического многочлена графа, который строится как определитель $|\lambda I - A| = 0$, где I — единичная матрица.

Простой топологический смысл имеет цикломатическое число графа

$$\mu = s - N + p, \tag{1.5.1}$$

где s — число ребер (контактов); N — число вершин; p — число компонент связности. Цикломатическое число есть число простых базисных циклов графа. Для ориентированного графа эти циклы ориентационно независимы.

Очень удобно применять методы теории графов для описания топологии структуры воды и водных растворов. Поскольку водородной связи можно приписать направление, водные структуры следует рассматривать как ориентированные графы. Плодотворность топологических методов можно продемонстрировать на нескольких примерах.

Как известно, кооперативность водородных связей приводит к энергетической выгодности циклов. Топологически это означает, что выгодны структуры с максимальным значением цикломатического числа. Но из соотношения (1.5.1) следует, что при фиксированном значении ребер s и вершин N цикломатическое число будет максимальным, если максимально число компонент связности. Это может быть тогда, когда будет наибольшее число свободных молекул (вершин), т. е. в случае, если все связанные молекулы составляют единую пространственную структуру с максимально возможным числом связей на молекулу. Для воды это будет $s^{(1)}_{\max} = 4$ или, другими словами, четыре ребра на одну вершину. Отсюда

$$P_{\max} = 1 + \left(N - \frac{s}{2}\right); \quad \mu_{\max} = \frac{s}{2} + 1. \tag{1.5.2}$$

Если $s = 2N$, то $\mu_{\max} = N + 1 \approx N$. Поскольку цикломатическое число равно числу ориентационно независимых циклов и каждый цикл может иметь две ориентации, то число конфигураций, связанных с этим, будет $2\mu_{\max} = 2^N$, а энтропия соответственно

$$s_0 = N k_{\text{Б}} \ln 2. \tag{1.5.3}$$

Эти оценки были предложены в работе [237]. Значительно позднее аналогичный подход был развит в [202] при рассмотрении стеклования.

Таким образом, из топологических соображений следует, что для жидкой воды структура, представляющая единую связную сетку, в междоузлиях которой находятся молекулы, не имеющие ни одной водородной связи, является естественной. Наличие частиц растворенного вещества приводит к появлению новых топологических возможностей. В результате этого в матрице смежности появятся строки и столбцы, не характерные для чистого растворителя. Так, в случае чистой воды матрица смежности будет состоять из нулей и единиц. Появление растворенной частицы эквивалентно появлению в графе новой вершины с иным числом входящих и исходящих дуг. Если это ионы, то они являются вершинами, имеющими только входящие либо исходящие дуги. При этом меняется цикломатическое число, происходит фиксация ориентации и т. д., что приводит к изменению конфигурационной энтропии.

Если считать, что для раствора также справедлив принцип максимальности цикломатического числа, то тогда взаимодействие должно прежде всего идти с одиночными вершинами — молекулами. При этом пару молекула растворенного вещества — молекула растворителя следует рассматривать как одиночную вершину. Если растворенное вещество разрывают связи в связном компоненте, то число связей между молекулами уменьшается и становится $s = s_0 - zn$ (z — число связей растворителя с одной частицей растворенного вещества; n — число частиц растворенного вещества).

Уменьшение числа связей означает уменьшение цикломатического числа μ при постоянном числе компонент связи. Энергетически выгодная тенденция иметь максимально возможное число μ данном числе связей приведет к увеличению числа p компонентов связности. Если растворенными частицами являются ионы, то этот процесс происходит уже при бесконечном разведении, а для растворов неэлектролитов — лишь с некоторой концентрацией. Уменьшение цикломатического числа — это своего рода плавление сетки связей.

Использование отдельных топологических характеристик графа плодотворно, но получение таким способом достаточно полной информации затруднительно. Значительно более интересен подход, в котором строится конфигурационная статистическая сумма. Этот подход дает возможность применить теорию групп к описанию структуры жидкостей и аморфных тел.

Для систем, в которых взаимодействие частиц можно описывать как контакты, конфигурационная статистическая сумма может быть записана следующим образом:

$$L_N = \sum_s g_s \exp(\beta s \varepsilon), \qquad (1.5.4)$$

где ε — энергия контакта; $\beta = 1/k_Б T$; s — число контактов; g_s — число структур с заданным числом контактов. При таком подходе статистическую сумму можно рассматривать как ряд, перечисляющий графы, и использовать теоретико-групповые методы для построения такой суммы.

Группой графа называется совокупность подстановок, сохраняющих смежность графа. Для построения статистической суммы используется теорема перечисления Пойа [256]. Согласно этой теореме, перечисляющий ряд для конфигураций получается подстановкой перечисляющего ряда для фигур в цикловой индекс группы конфигураций.

Цикловым или цикломатическим индексом группы подстановок называется следующая сумма:

$$L_N = \frac{1}{h} \sum_{(j)} h_{j_1 j_2 \ldots j_N} y_1^{j_1} y_2^{j_2} \ldots y_N^{j_N}, \qquad (1.5.5)$$

где $y_1, y_2, \ldots, y_N$ — некоторые формальные переменные; h — полное число подстановок группы степени N; $h_{j_1 j_2 \ldots j_N}$ — число подстановок типа $j_1, j_2 \ldots j_N$; j_i — число циклов длиной i.

Фигурами в этом случае будут ситуации с отсутствием и наличием контакта. Веса фигур равны соответственно нулю, если нет контакта, и равны единице, если есть контакт. Тогда ряд, перечисляющий фигуры, равен

$$A(x) = 1 + x, \quad y_i = 1 + x^i. \qquad (1.5.6)$$

Придавая формальной переменной x физический смысл и полагая

$$x = \exp(\beta\varepsilon), \qquad (1.5.7)$$

из теоремы Пойа получаем статистическую сумму как перечисляющий ряд для конфигураций

$$L_N = \frac{1}{h} \sum_{(j)} h_{j_1 j_2 \ldots j_N} (1 + x)^{j_1} (1 + x^2)^{j_2} \ldots (1 + x^N)^{j_N}. \qquad (1.5.8)$$

Конфигурациями в данном случае будут графы с s-вершинами и N-ребрами, и мы имеем компактную запись статистической суммы, определенной соотношением (1.5.4).

До настоящего времени в физике жидкости используется дырочная теория, или теория скачков и ожиданий. Ее широкое применение объясняется следующим. Она дает простую модель движения молекулы в жидкости, экспоненциальную зависимость кинетических коэффициентов от температуры, выражает кинетические коэффициенты через некоторый параметр, имеющий размерность энергии и именуемый энергией активации. Кроме того, эта модель дает временной параметр, так называемое время оседлости, которое характеризует темп структурных перестроек. Однако, как показывает анализ, эта теория оказывается внутренне противоречивой и не соответствующей современным данным о характере теплового движения в жидкости.

Классическая теория Френкеля — Эйринга предполагает молекулярное движение в жидкости как одночастичное, причем молекула при этом движется в потенциальном поле, периодическом в пространстве и постоянном во времени. Движение складывается из колебаний около положения равновесия вблизи дна потенциальной ямы и периодических скачков через барьер в новое положение равновесия. Объем современных экспериментальных, теоретических

данных, а также данных компьютерного моделирования показывает, что значительную часть движения частицы в жидкости составляет ее перемещение вместе с окружением. Кроме того, одночастичные движения также являются коллективными и кооперативными.

Нелинейность играет существенную, если не основную, роль в смещении положений равновесия, около которых происходят колебания. Имеется ряд работ (см., например, [236, 238, 256, 262]), в которых модель нелинейных колебаний используется для описания тех или иных деталей молекулярного движения в жидкостях. Как известно, именно нелинейность является причиной теплового расширения кристалла. Перестройка структуры и нелинейность молекулярных колебаний тесно связаны. Действительно, тепловое расширение кристалла происходит в результате смещения положения равновесия.

Изменение относительного расположения частиц должно приводить к смещению центров колебаний, изменению резонансных частот и переходу к новому спектру колебаний. Все эти процессы происходят не мгновенно, существенную роль играет в них взаимодействие колебаний разных степеней свободы.

Рассмотрим этот процесс. Исследуемая колебательная система подразделяется на «невозмущенную часть» и «возмущение». Кавычки подчеркивают некоторую неопределенность такого разделения. Движение невозмущенной системы предполагается полностью известным. Возмущение считается малым. Под резонансом понимается близость некоторых частот системы между собой или близость к частотам внешнего возмущения. Для линейных колебаний в этом случае происходит либо полный обмен энергией между соответствующими степенями свободы, называемый резонансом связей, либо неограниченный рост полной энергии системы — внешний резонанс. В нелинейных системах эти процессы протекают совершенно по-другому.

Нелинейные колебания отличаются от линейных следующими свойствами. Это, во-первых, ангармоничность колебаний, т. е. наличие в их спектре частот, кратных основной, и, во-вторых, неизохронность, т. е. зависимость основных частот и гармоник от амплитуды или энергии колебаний. Нелинейные колебательные системы отличаются тем, что в них могут происходить процессы автоподстройки и стабилизации. Так, в результате неизохронности колебаний стабилизируется действие резонансного возмущения. Механизм такой стабилизации состоит в том, что возмущение изменяет энергию колебаний, а следовательно и частоту, что нарушает резонанс, и изменение энергии прекращается. Нелинейные процессы приводят к явлениям самоорганизации систем. Строго говоря, любая реальная кристаллическая решетка с тепловым движением — результат пространственной самоорганизации частиц за счет нелинейных колебаний.

При плавлении происходит разрушение самоорганизации со строгой периодичностью в расположении центров колебаний и система распадается на некоторые кластеры, внутри которых по-прежнему

сохраняется некоторая самоорганизация, однако взаимодействие с окружением (состоящим, естественно, из таких же кластеров) все время ее нарушает. Таким образом, тепловое движение в жидкости состоит в нелинейных колебаниях около некоторых центров, определяемых этими же колебаниями, и в смещении этих центров относительно друг друга в результате возмущений со стороны окружения и соответствующих резонансно-диффузионных процессов перераспределения энергии по степеням свободы. Характерным в таких процессах можно считать время диффузии Арнольда [107, 152]. Поскольку в рассматриваемом случае это время определяет скорость перестройки структуры, его можно рассматривать как время структурной релаксации.

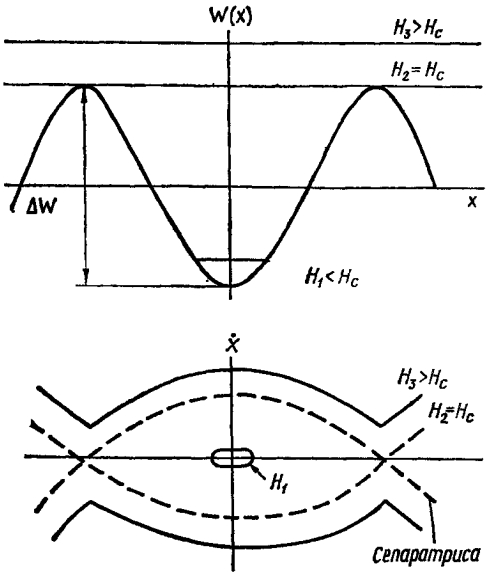


Рис. 1.5. Потенциальный профиль и фазовый портрет системы с одной степенью свободы.

Рассмотрим кратко физический смысл диффузии Арнольда. В переменных «действие — угол» гамильтониан системы с возмущением может быть записан так:

$$H = H_0(I) + \varepsilon V(I, \varphi, t), \tag{1.5.9}$$

где H_0 — гамильтониан невозмущенной системы; $\varepsilon \leqslant T$ — безразмерный малый параметр, характеризующий возмущение. На рис. 1.5 изображен потенциальный профиль и фазовый портрет системы с одной степенью свободы. Нелинейность системы может быть охарактеризована некоторым параметром α_x который является мерой неизохронности:

$$\alpha = \left| \frac{d\omega(I)}{dI} \right| \frac{I}{\omega}. \tag{1.5.10}$$

Здесь ω — частота системы, при этом $\varepsilon \ll \alpha \ll 1/\varepsilon$.

Как известно [107], нелинейная система может стохатизироваться, если

$$k = \varepsilon \lambda \omega T_в \geqslant 1, \tag{1.5.11}$$

где $T_в$ — характерный период внешнего возмущения.

Если в системе имеется только один резонанс, то он может стабилизироваться нелинейностью. Однако если имеется несколько резонансов и эти нелинейные резонансы взаимодействуют, картина движения существенно меняется. Каждый нелинейный резонанс имеет

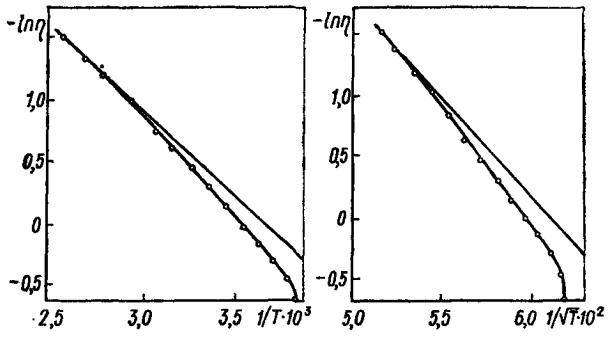


Рис. 1.6. Зависимость логарифма вязкости воды η (мПа · с) от обратной температуры $1/T$ ($К^{-1}$) и от квадратного корня из обратной температуры $1/\sqrt{T}$ ($К^{-0,5}$).

сепаратрису, которая стохастически разрушается возмущением. В фазовом пространстве возникают стохастические слои, вдоль которых система может блуждать. Если число степеней свободы больше двух, то различные резонансы пересекаются друг с другом в фазовом пространстве системы и может возникать неограниченное блуждание системы по резонансам. Это блуждание и называется диффузией Арнольда. Для коэффициента диффузии в пространстве энергий имеем

$$D \sim \frac{\overline{H}_c^2}{\tau_D}, \tag{1.5.12}$$

где H_c — значение гамильтониана, соответствующего сепаратрисе; τ_D — время диффузии, которое определяет время потери устойчивости. Оценки [107] этого времени дают

$$\tau_D \simeq \frac{1}{\omega_0}\frac{1}{\varepsilon}\exp\frac{2\pi}{\varepsilon^{1/2}}, \tag{1.5.13}$$

где ω_0 — частота колебаний невозмущенного движения.

В нашем случае возмущение является тепловым движением окружения, поэтому для параметра возмущения ε можно принять соотношение

$$\varepsilon = \frac{k_Б T}{\Delta W}. \tag{1.5.14}$$

Здесь ΔW — глубина потенциального профиля (см. рис. 1.5). Это достаточно естественное предположение дает сильную зависимость характерного времени от температуры. Именно сильная температурная зависимость времени структурной релаксации является причиной живучести теории активированных скачков. Окончательно для времени диффузии получим

$$\tau_D \cong \frac{1}{\omega_0}\frac{\Delta W}{k_Б T}\exp\left[2\pi\left(\frac{\Delta W}{k_Б T}\right)^{1/2}\right]. \tag{1.5.15}$$

Параметр ΔW никоим образом нельзя рассматривать как энергию активации. Предлагаемая модель молекулярной динамики рас-

сматривает перестройку структуры как результат прежде всего перераспределения энергии по степеням свободы, что может приводить к потере устойчивости некоторого кластера. Экспонента здесь появляется не как больцмановский множитель, а по другим причинам. Возникает естественный вопрос о соответствии соотношения (1.5.15) эксперименту. Теория активационных скачков длительное время подтверждалась линейной зависимостью логарифма кинетических коэффициентов от обратной температуры. Однако эта линейность выполняется лишь приблизительно. Примерно так же выполняется линейность логарифма кинетического коэффициента и от корня квадратного от обратной температуры. На рис. 1.6 приведены зависимости натурального логарифма коэффициента вязкости воды от обратной температуры и от корня квадратного от обратной температуры. Как видно из рис. 1.6, отклонение от прямой для первой зависимости составляет 5,5 %, а для второй — 4 %. Таким образом, температурная зависимость, полученная с помощью модели диффузии Арнольда, ничуть не хуже согласуется с экспериментом, чем температурная зависимость в теории активированных скачков. Сравнение с вязкостью проводится потому, что вязкость достаточно просто связана со временем релаксации по координатам:

$$\eta = \mu_\infty \tau, \tag{1.5.16}$$

где μ_∞ — мгновенный модуль сдвига; τ — время структурной релаксации. Поскольку мгновенный модуль сдвига зависит от температуры слабо, можно с достаточно хорошей точностью считать, что температурная зависимость логарифма вязкости равна температурной зависимости логарифма времени структурной релаксации.

Таким образом, сильную температурную зависимость можно получить и не прибегая к представлениям об активационных процессах. Потеря устойчивости колебательной системы вовсе не предполагает обязательную смену соседей. Может просто измениться их взаимное расположение. А смещение частиц относительно друг друга может происходить и без потери устойчивости, за счет изменения положений центров колебаний при изменении амплитуды. Когда говорят о разрушении *V*-структуры, то обычно считают, что это происходит из-за разрыва связей. Однако правильнее говорить, что связи или молекулярные контакты нарушаются, когда *V*-структура теряет устойчивость как колебательная система.

Глава 2*

ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

§ 1. Модели процесса диффузии

При изложении процесса диффузии в жидкости и растворах и методов ее исследования будем опираться на работы Л. А. Булавина [47, 48], С. А. Михайленко [169].

Теоретическое описание кинетических свойств жидкостей и растворов может быть проведено в рамках неравновесной статистической механики. При этом выражения для кинетических коэффициентов задаются через интегралы по времени от корреляционных функций соответствующих потоков. Основные проблемы в этом подходе связаны со сложным характером затухания временных корреляционных функций, существенно отличающихся на разных этапах эволюции системы.

Существенную роль в понимании кинетических явлений внес метод молекулярной динамики [10], суть которого заключается в численном решении на ЭВМ уравнений движения Ньютона для механической модели, имитирующей систему взаимодействующих между собой частиц при определенных условиях. В методе молекулярной динамики могут быть определены координаты, скорости, ускорения частиц. Эти функции иногда могут сравниваться с аналогичными функциями (из данных по рассеянию медленных нейтронов).

Рассмотрим систему, состоящую из N частиц, каждой из которой соответствуют координата q_i и импульс $\mathbf{p}_i$. Гамильтониан такой системы из N частиц с массами m в отсутствие внешних воздействий

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \sum_{j<k}^{N} \Phi_{jk}(|\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_k|), \qquad (2.1.1)$$

где Φ_{jk} — парный потенциал межмолекулярного взаимодействия. Эволюция ансамбля частиц задается функцией распределения $\rho = \rho(g, p, t)$, для которой записываются следующие уравнения:

$$\frac{\partial \rho_s(x_s, t)}{\partial t} + iL_s\rho_s = n\int dx_{\rho+1} \sum_{\gamma=1}^{s} \theta_\gamma, \; S_{ti}\rho_{sti}. \qquad (2.1.2)$$

* Гл. 2 написана в соавторстве с Л. А. Булавиным.

Здесь $x_i = \{g_i, p_i\}$ — совокупность координат и импульсов i-й частицы; n — плотность числа частиц; L — оператор Лиувилля. Правая часть выражения (2.1.2) — двухчастичный интеграл столкновений. При $s = 1, 2$ выражение (2.1.2) представляет собой систему зацепляющихся уравнений для функций ρ_1, ρ_2, ... (цепочки уравнений Боголюбова). При низких плотностях h среднее расстояние между частицами становится больше радиуса r_0 действия межмолекулярных сил, что позволяет строго решить кинетическое уравнение для функции распределения.

В случае плотных газов и жидкостей приходится учитывать межчастичные корреляции, что приводит к более сложным уравнениям.

Физической основой решения кинетических уравнений является установление иерархии временных масштабов, которая определяется динамикой системы и существует в случае малости некоторого безмерного параметра.

В качестве такого параметра для систем со слабой неоднородностью выбирается параметр kr_0 (k — волновой вектор), который является параметром неравновесной теории и задает соотношение между характерными временами быстрых и медленных процессов в системе. Характерное время быстроизменяющихся величин определяет период установления квазиравновесного состояния, за которое система должна «забыть» предшествующее значение своих динамических параметров. Это кинетическая часть эволюции системы. Гидродинамическая часть эволюции системы характеризуется флуктуирующими значениями плотности энергии, импульса массы.

Учет взаимодействия все большего числа частиц и переход от изолированных столкновений к повторным превращает дважды, трижды скоррелированные движения в коллективные гидродинамические, в которых взаимодействия могут быть представлены как взаимодействие одночастичного движения со сдвиговыми коллективными модами. Этот факт имеет важное значение для понимания природы дальновременных вкладов во временные корреляционные функции и связанные с ними кинетические коэффициенты, в частности коэффициент самодиффузии D. Так как перемещение частицы (самодиффузия) связано с изменением скорости частицы, происходящим в результате столкновения с другими частицами, то коэффициент самодиффузии может быть связан с автокорреляционной функцией скорости частицы $\psi_V(t) = \langle \mathbf{V}(0)\,\mathbf{V}(t)\rangle$:

$$D = \frac{1}{3}\int_0^\infty \langle \mathbf{V}(0)\,\mathbf{V}(t)\rangle\, dt. \qquad (2.1.3)$$

Столкновения между частицами приводят к последовательному ослаблению автокорреляции, а в результате — к затуханию $\psi_V(t)$. Для разреженных сред это затухание происходит по экспоненциальному закону с характерным временем релаксации τ_p (τ_p — время установления равновесного распределения по импульсам частиц):

$$\psi_V(t) = \langle |(0)|^2\rangle \exp\{-t/\tau_p\}. \qquad (2.1.4)$$

В этом случае время установления равновесного распределения по скорости τ_V совпадает с τ_p и имеет вид

$$\tau_V = \int_0^\infty \frac{\langle \mathbf{V}(0)\,\mathbf{V}(t)\rangle}{\langle |\mathbf{V}(0)|^2\rangle}\,dt = \frac{m}{kT}D. \qquad (2.1.5)$$

В более плотных средах по мере распределения столкновительных корреляций на все большее число частиц функции $\psi_V(t)$ затухает при больших временах медленнее, приближаясь к закону $\psi_V(t) \sim t^{-3/2}$ [134]. При этом эффективное время τ_V становится значительно больше времени формирования локально-равновесного распределения. В работе [251] получено выражение для автокорреляционной функции скорости в асимптотической области

$$\lim_{t\to\infty} \psi_V(t) \sim \frac{2}{3n}[4\pi(D+\nu_s)t]^{-3/2}, \qquad (2.1.6)$$

где D — коэффициент самодиффузии; ν_s — кинематическая вязкость. Выражение (2.1.6) уточнено в работе [251], где отмечено, что при рассмотрении гидродинамического участка временной корреляционной функции скорости следует брать не полное значение коэффициента диффузии, а его коллективную («лагранжеву») часть

$$D^\Lambda = \frac{kT}{16\pi\eta_s(\nu_s\tau_s)^{1/2}}. \qquad (2.1.7)$$

Здесь η_s — сдвиговая вязкость; τ_s — время релаксации сдвиговой вязкости. Другими словами, играющий основную роль в затухании $\psi_V(t)$ на больших временах гидродинамический вклад обусловлен движением молекул жидкости в составе неких «лагранжевых» кластеров, эффективный радиус которых $R^\Lambda = B/3(\nu_s\tau_s)^{1/2}$.

Такой подход, основанный на иерархии временных масштабов, позволяет представить коэффициент самодиффузии в виде

$$D = D^\Lambda + D^\Phi, \qquad (2.1.8)$$

где D^Φ — «френкелевская» часть коэффициента самодиффузии, которая формируется на малых временах ($\tau < \tau_s$) и определяется движением молекул относительно своих ближайших соседей.

Выделение вкладов в полный коэффициент самодиффузии дает возможность обойти трудности, связанные с установлением закона затухания автокорреляционной функции скорости на малых временах, установления локально-равновесного распределения скоростей молекул (стадия формирования «френкелевской» части коэффициента самодиффузии), и функция $\psi_V(t)$ может быть разложена в ряд Маклорена

$$\psi_V(t) = \psi_V(0) - \psi_V^{(2)}(0)\frac{t^2}{2!} + \psi_V^{(4)}(0)\frac{t^4}{4!} - \cdots, \qquad (2.1.9)$$

причем первые два коэффициента этого разложения задаются выражениями

$$\psi_V(0) = \langle \mathbf{V}(0)\,\mathbf{V}(0)\rangle = \frac{3kT}{m},$$

$$\psi_V^2(0) = \langle \mathbf{V}(0)\,\mathbf{V}(0)\rangle = kT\langle \nabla^2\Phi\rangle/m^2, \qquad (2.1.10)$$

где Φ — парный потенциал взаимодействия. Такое разложение позволило представить «френкелевский» вклад в полный коэффициент самодиффузии в виде

$$D^{\Phi} = \frac{2}{3}\frac{kT}{m}\int_0^{t\Phi}\left(1 - \frac{\omega_0^2 t^2}{2}\right)dt \approx \frac{2}{3}\frac{kT}{m}\int_0^{t\Phi} e^{-\omega_0^2 t^2}dt. \qquad (2.1.11)$$

Здесь ω_0 — характерная для рассматриваемой системы частота; $t\Phi$ — некоторое малое время, в течение которого развивается френкелевский процесс. Для потенциала взаимодействия $\Phi(r)$ и радиальной функции распределения $q(r)$ характеристическая частота ω_0 может быть рассчитана по формуле [155]

$$\omega_0^2 = \frac{\langle \nabla^2\Phi\rangle}{3m} = \frac{4\pi N}{3mV}\int_0^{\infty}\Delta\Phi g(r)\,dr. \qquad (2.1.12)$$

В предыдущем рассмотрении предполагалось, что молекулы не имеют вращательных степеней свободы. Для систем с вращательными степенями свободы неравновесная статистическая термодинамика оперирует с новыми квазисохраняющимися величинами — флуктуациями плотности моментов импульсов. При этом вращательный коэффициент трения определяется через временную корреляционную функцию моментов сил. В работе [58] показано, что в случае слабого ориентационного взаимодействия вращательное движение молекулы соответствует модели возбужденного свободного ротатора с частотой $\Omega_0 = (I/kT)^{\frac{1}{2}}$, где I — момент инерции вращающейся частицы. При сильном ориентационном взаимодействии вращательное движение затормаживается. На гидродинамической стадии временной корреляционной функции выполнены оценки [370] влияния вращательной диффузии на «лагранжев» вклад в полном коэффициенте поступательной самодиффузии.

§ 2. Методы исследования самодиффузии в жидкостях

В исследовании самодиффузии в жидкостях и растворах традиционными являются метод «меченных» атомов [258, 277] и метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В методе «меченных» атомов предлагается замена небольшой части атомов исследуемой жидкости их изотопами, за которыми можно экспериментально наблюдать благодаря их специфическим свойствам. При изотопной замене изменяется масса атома, что позволяет наблюдать за перемещением «меченных» молекул по мас-спектрометрическим данным исследу-

емой жидкости. Изотопная замена может приводить также к радиоактивности «меченых» молекул. В этом случае наблюдения за перемещением «меченых» молекул осуществляется с помощью детекторов ядерного излучения. Например, в работе [258] при изучении самодиффузии жидких металлов Sn, Ag в тонкие капилляры диаметром $\sim 10^{-3}$ и длиной ~ 10 см помещались радиоактивные метки ^{113}Sn, ^{110}Ag и изучалось перемещение этих меток по длине капилляра.

Вместе с тем следует отметить, что в методе «меченных» атомов при замене некоторых молекул жидкости на изотопозамещенные молекулы свойства исследуемых жидкостей могут изменяться. Даже если влиянием радиоактивности пренебречь, изменение молекулярной массы, вызванное заменой изотопа, несколько сказывается на энергетических и геометрических условиях исследуемых молекул в жидкости. Этот эффект тем больше, чем больше относительное изменение массы при изотопной замене. Так, при изотопных заменах в молекуле H_2O и образовании молекул HDO, HTO, D_2O, H_2O^{18}... изменения массы достигают 10 %.

В случае линейной диффузии i-го «меченного» компонента, присутствующего в исследуемой жидкости, коэффициент самодиффузии в методе «меченных» атомов определяется по закону Фика

$$J = -D_i \frac{dc_i^*}{dy}, \quad \frac{\partial c_i^*}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i^*}{\partial y^2}, \qquad (2.2.1)$$

где J — поток компонента, диффундирующего через единицу площади сечения, перпендикулярного направлению потока в единицу времени; c^* — концентрация i-го компонента «меченных» частиц.

Метод ЯМР обладает несколькими разновидностями. Одна из них метод спинового эха [55]. Суть последнего заключается в том, что на образец, помещенный в постоянное магнитное поле H_0, воздействуют радиочастотным импульсом резонансной частоты, который поворачивает суммарный магнитный момент M_0 на 90°. После этого по наводимой в высокочастотной катушке ЭДС наблюдают сигналы свободной прецессии. Эти сигналы со временем затухают благодаря спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, а также в связи с неоднородностью магнитного поля в объеме образца. По истечении времени τ на образец подается следующий импульс, поворачивающий вектор M_0 на 180°. Далее через время 2τ наблюдается частичное восстановление вектора M_0, наводящее в измерительной катушке сигнал спинового эха.

Изучение сигналов спинового эха показало, что их амплитуды зависят от многих факторов, в частности от спин-спинового взаимодействия и от перемещения молекулы, содержащей резонирующие ядра в неоднородном магнитном поле в пределах образца время $2\tau_н$. В связи с этим в методе спинового эха искусственно создаются ненебольшие градиенты магнитного поля. При определенных условиях, которые с некоторой погрешностью могут быть реализованы в эксперименте, амплитуда сигнала спинового эха экспоненциально

зависит от коэффициента самодиффузии молекулы, обладающей резонирующим атомом [155].

Перечисленные методы («меченных» атомов и ЯМР) имеют принципиальные различия: изучаемые в эксперименте коэффициенты самодиффузии формируются при различных временах наблюдения $t_н$. В методе «меченный» атом $t_н \sim 10^{1\div3}$ с, в методе ЯМР $t_н \sim 10^{(4\div6)}$ с.

В последние годы благодаря развитию нейтронной техники получил распространение нейтронный метод исследования коэффициента самодиффузии [47], который не приводит к изменению энергетических и геометрических условий для движущихся в исследуемой жидкости молекул или ионов. При этом времена наблюдения за формированием коэффициента самодиффузии в нейтронном методе $t_н \sim \sim 10^{-(10\div12)}$ с.

Измеряемое в нейтронном эксперименте дважды дифференциальное сечение рассеяния медленных нейтронов на системе из N атомов можно разделить на когерентную и некогерентную составляющие:

$$\frac{d^2\sigma^{ког}}{d\Omega d\varepsilon} = N\langle b^2\rangle \frac{\mathbf{K}}{\hbar\mathbf{K}_0} S^{ког}(\varkappa, \varepsilon), \qquad (2.2.2)$$

$$\frac{d^2\sigma^{нк}}{d\Omega d\varepsilon} = N(\langle b^2\rangle - \langle b\rangle^2) \frac{\mathbf{K}}{\hbar\mathbf{K}_0} S^{нк}(\varkappa, \varepsilon), \qquad (2.2.3)$$

где b — амплитуда рассеяния нейтронов; $\mathbf{K}_0$ и $\mathbf{K}$ — начальный и конечный волновые векторы нейтрона; $\varkappa = \mathbf{K}_0 - \mathbf{K}$ — передача импульса при рассеянии; $\varepsilon = \hbar\omega$ — изменение энергии нейтрона при рассеянии; $S^{ког}(\varkappa, \varepsilon)$ и $S^{нк}(\varkappa, \varepsilon)$ — законы когерентного и некогерентного рассеяния.

Поскольку сечение на водороде в основном некогерентное $\langle b^2\rangle/[\langle b^2\rangle - \langle b^2\rangle] \approx 0{,}02$ [77], то для водородсодержащих жидкостей основной вклад в сечение рассеяния вносит некогерентное рассеяние. Следует также отметить, что для растворов, один из компонентов которых является водородсодержащим, при определенных его концентрациях основной вклад в сечение рассеяния вносит рассеяние на водородсодержащем компоненте, так как сечение рассеяния на водороде, как правило, на порядок выше сечения рассеяния на других элементах [199].

В рамках формализма пространственно-временных корреляционных функций Ван Хова [77], который обычно применяется для описания рассеяния медленных нейтронов в жидкостях [199], дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов на системе из N атомов представляет собой фурье-образ полной пространственно-временной корреляционной функции $G(\mathbf{r}, t)$ и ее автокорреляционной части $G_s(\mathbf{r}, t)$:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right)^{ког} = \frac{N\langle b^2\rangle K}{2\pi\hbar K_0} \int\int d\mathbf{r}dt e^{i\varkappa\mathbf{r} - i\omega t} G(\mathbf{r}, t), \qquad (2.2.4)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right)^{нк} = \frac{N(\langle b^2\rangle - \langle b\rangle^2) K}{2\pi\hbar K_0} \int\int d\mathbf{r}dt e^{i\varkappa\mathbf{r} - i\omega t} G_s(\mathbf{r}, t). \qquad (2.2.5)$$

Анализ экспериментальных данных часто проводится в гауссовом

приближении для автокорреляционной функции $G_s(\mathbf{r}, t)$:

$$G_s(\mathbf{r}, t)=[2\pi\Gamma(t)]^{-\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{r^2}{2\Gamma(t)}\right], \qquad (2.2.6)$$

где $\Gamma(t)$ — некоторая ширинная функция, описывающая динамику системы, физический смысл которой — среднеквадратичное удаление частицы от начала координат по истечении времени t:

$$\Gamma(t)=\frac{1}{3}\int dr r^2 G_s(\mathbf{r}, t). \qquad (2.2.7)$$

В теории рассеяния нейтронов показано [54], что гауссово приближение справедливо всегда в предельных случаях больших ($t \gg \hbar/2kT$) и малых ($t \ll \hbar/2kT$) времен. При этом

$$\Gamma(t)=\begin{cases} -i\hbar t/M, & t\to 0,\\ 2Dt+\text{const}, & t\to\infty, \end{cases}$$

где D — коэффициент самодиффузии; M — масса частиц.

Экспериментальные данные о $d^2\sigma^{\text{нк}}/d\Omega d\varepsilon$ могут быть проанализированы в рамках определенных моделей. Полагая, что движение молекул жидкости подчиняется макроскопическому уровню диффузии (2.2.1) (модель непрерывной диффузии, безактивационный механизм диффузии), можно записать

$$\frac{\partial}{\partial t}G_s(\mathbf{r}, t)=D\nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t). \qquad (2.2.8)$$

Решением уравнения (2.2.8) является функция

$$G_s(\mathbf{r}, t)=(4\pi Dt)^{-\frac{3}{2}}\exp[-r^2/4Dt], \qquad (2.2.9)$$

подстановка которой в уравнение (2.2.5) дает выражения для некогерентного закона рассеяния

$$S^{\text{нк}}(\varkappa, \omega)=\frac{D\varkappa^2}{\pi(\omega^2+D\varkappa^2)}, \qquad (2.2.10)$$

имеющие для модели непрерывной диффузии вид функции Лоренца с полушириной

$$\Delta E=2\hbar\varkappa^2 D. \qquad (2.2.11)$$

Квазикристаллический характер жидкости, который, по-видимому, должен проявляться в основном при больших частотах или малых временах наблюдения, можно представить с помощью моделей диффузии скачком (активационный механизм диффузии). Для этих моделей закон некогерентного квазиупругого рассеяния, обусловленного наличием в жидкостях низкоэнергетических диффузионных движений, запишем в виде

$$S^{\text{нк}}_{\text{кву}}(\varkappa, \omega)=\frac{P(\varkappa)\exp\{-2W\}}{\pi(\omega^2+[P(\varkappa)]^2)}, \qquad (2.2.12)$$

где $\exp\{-2W\}$ — фактор Дебая — Валлера для колебательного движения молекул вокруг своего положения равновесия, связанный

со среднеквадратичным смещением $\langle u^2 \rangle$ от положения равновесия выражением $2W = 46\,\varkappa^2 < u^2$. При этом уширение квазиупругого пика некогерентного рассеяния медленных нейтронов на молекулах жидкости, задаваемое функцией Лоренца (2.2.12), имеет вид

$$\Delta E = 2\hbar P(\varkappa). \tag{2.2.13}$$

Для модели диффузии скачком Френкеля [195]

$$P(\varkappa) = \frac{1}{\tau_0}\left[1 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + D\varkappa^2\tau_0^{-1}}\right], \tag{2.2.14}$$

где τ_0 — время оседлой жизни молекулы в положении равновесия.

Одновременный учет активационного и безактивационного механизмов диффузии основывается на учете непрерывной диффузии положения равновесия колеблющихся молекул. В модели Оскотского [181]

$$P(\varkappa) = \frac{1}{\tau_0}\left[1 + D_0\varkappa_0^2\tau_0 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + (D - D_0)\,\varkappa^2\tau_0}\right]. \tag{2.2.15}$$

Здесь D_0 — коэффициент диффузии центра колебаний.

Таким образом, исследуя уширение квазиупругого пика ΔE, можно определить коэффициент самодиффузии D и провести анализ адекватности той или иной модели диффузии по экспериментальным данным.

§ 3. Исследование самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов

В описании нейтронных исследований самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов мы следуем работам Л. А. Булавина [47, 48].

Как видно из рис. 2.1, «белый» пучок нейтронов от реактора *1*, сформированный коллиматором *2*, попадает на кристалл монохроматор *3*. В качестве монохроматора использовался монокристалл цинка. Для создания импульсного потока монохроматических нейтронов отраженный от монокристалла пучок нейтронов с энергией $E = 13{,}2$ мэВ попадал на механический прерыватель *4*. Импульсный поток монохроматических нейтронов попадал на исследуемый образец, находящийся в контейнере *5*. Возможные изменения интенсивности монохроматического пучка нейтронов фиксировались с помощью монитора *6*. Нейтроны, рассеянные образцом под различными углами, регистрировались системой из семи детекторов *7*. Энергетические спектры рассеянных нейтронов измерялись методом времени пролета одновременно под несколькими углами в диапазоне 9—117°. Импульсы от зарегистрированных нейтронов усиливались предварительным усилителем *8* и поступали через катодные повторители на входы одновибраторов *9*, выполняющих функции дикриминаторов. Сформированные импульсы с выходов одновибраторов *9* поступают на входы соответствующих временных анализаторов *11* (анализатор АИ-4096), а также на блоки общего счета *10*, позволяю-

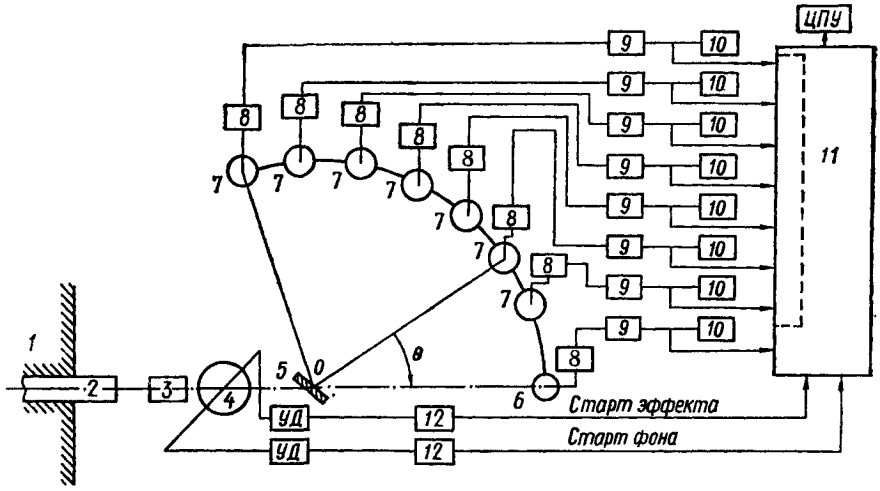


Рис. 2.1. Блок-схема установки для исследования самодиффузии в водных системах с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов.

щего регистрировать полное число импульсов от каждого детектора за время эксплуатации. Память временного анализатора импульсов разбивалась соответственно числу детекторов на восемь групп по 25 временных каналов. Запуск анализатора осуществляется с помощью устройства *12* магнитной головки механического прерывателя в момент открытия щелей для прохождения импульса нейтронного потока.

На рис. 2.2 приведены типичные спектры нейтронов, рассеянных водным раствором электролита (n — номер временного канала анализатора шириной 8 мкс, определяющей энергию рассеянных нейтронов; N — количество нейтронов, зарегистрированных в n-м канале анализатора).

Как показано в § 2, информацию о самодиффузии молекул можно получить, исследуя уширение квазиупругих пиков при различных переданных импульсах $\varkappa$, т. е. при различных углах рассеяния. Так как в спектре рассеянных нейтронов не существует четкого разделения между неупругой частью, связанной с коллективными движениями частиц в жидкости, и квазиупругой, связанной с индивидуальными диффузионными движениями, то очевидно, что наблюдаемая полуширина пиков ΔE должна отличаться от истинной. При больших углах рассеяния из—за уменьшения интенсивности квазиупругого пика (см. рис. 2.2) вклад рассеяния, которое накладывается на квазиупругое, приводит к увеличению полуширины квазиупругого пика. Чтобы определить, при каких значениях этот вклад становится существенным, приводится [47] следующий анализ экспериментальных данных. Методом наименьших квадратов данные эксперимента по рассеянию медленных нейтронов водными растворами электролитов аппроксимировались функцией Лоренца согласно

формуле (2.2.10). При этом число точек, включаемых в аппроксимацию, последовательно увеличивается для каждого из обрабатываемых пиков от его максимума к основанию, что физически соответствует увеличению изучаемой области изменения энергии нейтронов при рассеянии.

Как видно из рис. 2.3, при $\varkappa < 2$ (углы рассеяния нейтронов $< 45°$) неупругое рассеяния практически не влияет на эффективную полуширину квазиупругого пика. Эти эффективные полуширины и приняты нами за истинные. При $\varkappa > 2$ величина $\Delta E^{эфф}$ зависит от интервала аппроксимации, поэтому для корректного определения уширения квазиупругого пика необходим учет неупругого рассеяния нейтронов. Такой учет выполняется следующим образом. Хорошо подогнанная кривая Лоренца для $\varkappa = 0{,}171$ нм (угол рассеяния 40,5°) вычитается из спектра рассеянных на этот угол нейтронов. Разность, представляющая собой вклад неупругого рассеяния в измеряемый спектр, далее используется для вычитания из спектров нейтронов, рассеянных на углы 55,7°, 70,9° с учетом нормированного коэффициента, полученного из данных по рассеянию на ванадии в аналогичных условиях. Полученные таким образом кривые Лоренца приведены на рис. 2.2 как сплошные линии, а штриховые соответствуют фону.

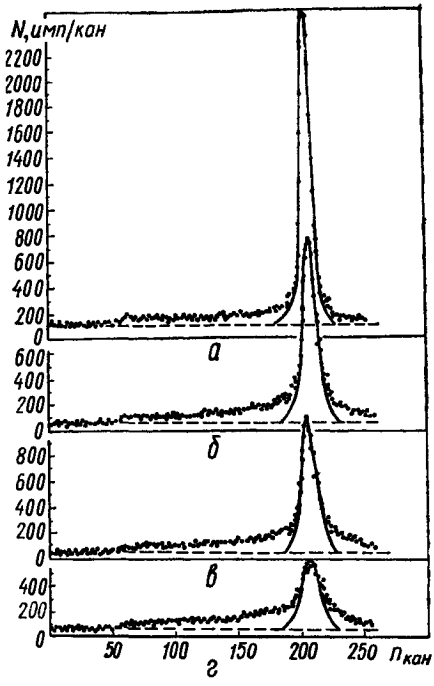


Рис. 2.2. Спектры нейтронов, рассеянных раствором CsCl — H_2O при различных углах рассеяния θ:
а — 25,1°; *б* — 40,5°; *в* — 55,7°; *г* — 70,9°. Концентрация CsCl — 3 моль/л, температура раствора 293 К.

Энергетическое уширение квазиупругих пиков ΔE при различных значениях $\varkappa$ получалось путем вычитания из полуширины соответствующих функций Лоренца полуширины функции разрешения спектрометра $\Delta E^{разр}$. На рис. 2.4 представлены зависимости $\Delta E = \Delta E(\varkappa^2)$ для воды и водных растворов. Как видно, линейная зависимость $\Delta E \sim \varkappa^2$ наблюдается только при малых значениях $\varkappa$ ($\varkappa \leqslant 1$). Следовательно, модель непрерывной диффузии, описываемая формулой (2.2.11), справедлива при $\varkappa < 1$ и соответственно при временных наблюдениях $t_н > 10^{-10}$ с. По наклону линейной части зависимости $\Delta E = \Delta E(\varkappa^2)$ нами получены значения коэффициента самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов (табл. 2.1). Ионы Na^+ и Cl^- имеют различные размеры ($r_{Na^+} = 0{,}097$ нм, $r_{Cl} = 0{,}165$ нм) [219]. Поэтому можно ожидать, что они

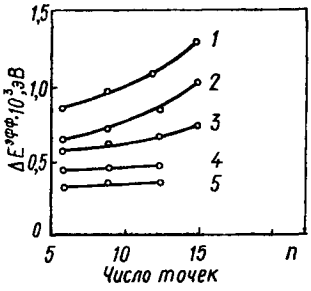


Рис. 2.3. Поиск предельных значений эффективной полуширины квазиупругих пиков для раствора CsCl — H_2O (n — число точек).

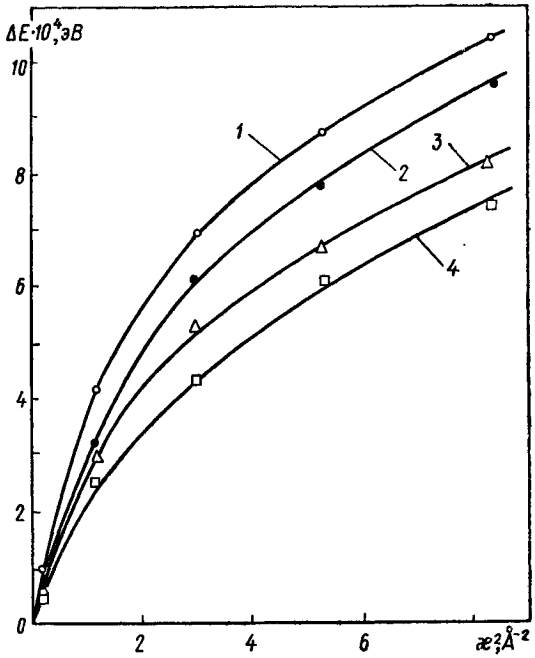


Рис. 2.4. Зависимость уширения квазиупругого пика от квадрата переданного волнового вектора $\varkappa^2$ для воды (*2*) и водных растворов CsCl (*1*), $NaNO_3$ (*3*), NaCl (*4*): T = 288 К; c = 3 моль/л.

будут по-разному влиять на структуру и транспортные характеристики воды. Результаты рентгеноструктурного анализа показали [186], что ион Na^+ окружен в растворе четырьмя молекулами воды, в то время как ион Cl^-—шестью. В связи с этим высказываются предположения, что ионы Na^+ расположены в каркасе, а ионы Cl^- — в пустотах тетраэдрической структуры воды. При диссоциации в воде молекулы CsCl распадаются на ионы Cs^+ и Cl^- с примерно одинаковыми размерами (r_{Cs^+} = 0,167 нм). Из-за особенностей симметрии иона NO_3^+ динамика раствора $NaNO_3$ в воде может иметь определенную специфику. Результаты, полученные в эксперименте, согласуются с представлением о том, что при замещении молекул H_2O тетраэдрическими ионами NH_4^+ не нарушается тетраэдрическая структура воды [263]. Простой анион Cl^- в водных растворах вследствие октаэдрической координации также слабо изменяет структуру воды, так как располагается между соседними слоями молекул H_2O [263]. В соответствии с этим коэффициент самодиффузии молекул воды в водном растворе NH_4Cl не отличается от такового для чистой H_2O. В водном растворе NH_4NO_3 подвижность молекул воды несколько возрастает, что связано, по-видимому, с разрушающим действием аниона NO_3^- на структуру воды. Увеличение коэффициента самодиффузии в растворе $NaNO_3$ — H_2O по сравнению с таковыми в растворе NaCl — H_2O можно объяснить «геометрией» отрицательного

Таблица 2.1. Коэффициент самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов

Вещество	$D \cdot 10^9$, м$^2 \cdot$с$^{-1}$	Метод	Источник
H_2O	2,23±0,15	Нейтронный	
	2,30±0,05	ЯМР	[356а]
	2,37	Меченых атомов	[222]
$CsCl—H_2O$	2,57±0,09		[38]
	2,61±0,05	ЯМР	[356а]
	2,38±0,05	Меченых атомов	[222]
$NaCl—H_2O$	1,52±0,10	Нейтронный	[38]
	1,49	Меченых атомов	[222]
$NaNO_3—H_2O$	1,87±0,10	Нейтронный	[37]
$NH_4Cl—H_2O$	2,33±0,15	«	[37]
$NH_4NO_3—H_2O$	2,47±0,15	«	[37]

Примечание. Все данные получены при концентрации 3 моль/л и температуре 298 К.

иона, так как ионы Cl^- и NO_3^+ имеют примерно одинаковые эффективные радиусы, но различную форму.

Сопоставляя коэффициенты самодиффузии для изучаемых растворов и воды, можно сделать вывод, что катионы более сильно влияют на подвижность воды в растворах, чем анионы. Ионы Na^+ с размерами, меньшими размеров молекул воды, приводят к положительной гидратации и уменьшению самодиффузии воды, а ионы Cs^+ — к отрицательной гидратации и увеличению коэффициента самодиффузии воды. Это подтверждается результатами исследований концентрационной зависимости вязкости и скорости ультразвука [219] в указанных растворах.

§ 4. Диффузия ионов в водных растворах электролитов

Анализ результатов, полученных при исследовании квазиупругого рассеяния медленных нейтронов в водных растворах электролитов показал, что нейтронный метод может быть успешно применен для изучения самодиффузии молекул воды в указанных растворах. Вместе с тем специфика нейтронного эксперимента позволяет при удачном выборе объектов исследования наблюдать и самодиффузию ионов, рассмотренных в водных растворах. Обусловлено это тем, что сечение нейтронов чувствительно к изотопной замене. Заменой протонированной воды H_2O на дейтерированную воду D_2O можно изменить соотношения между полными сечениями рассеяния на молекулах воды и ионах в пользу рассеяния на ионах. В связи с этим в качестве объектов исследования могут быть выбраны растворы NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ в тяжелой воде D_2O. Такой выбор объектов объясняется следующим.

При исследовании самодиффузии воды в водных растворах электролитов растворы выбираются таким образом, чтобы рассеяние нейтронов происходило в основном на молекулах воды (сечение рас-

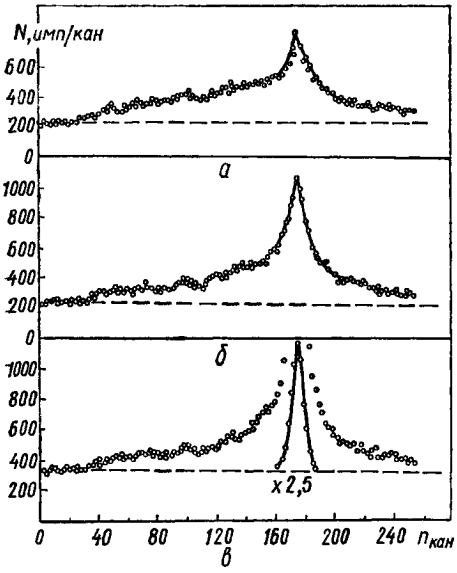


Рис. 2.5. Спектр нейтронов, рассеянных на растворе NH_4Cl — D_2O при углах рассеяния θ:
а — 101,3°; *б* — 70,9°; *в* — 40,5°; T = 298 К; *с* — 5 моль/л.

сеяния на ионах Na^+, Cl^-, Cs^+, NO^- и т. д. на порядок меньше, чем рассеяние на молекуле H_2O). В данной постановке задачи объекты исследования выбираются так, чтобы рассеяние происходило на основном ионе NH_4^+. Действительно, сечение рассеяния на катионе NH_4^+ относится к сечению рассеяния на молекуле растворителя D_2O как 330 : 18 (бн), т. е. в 18 раз больше. Итак, при удачном выборе объекта исследования рассеяния нейтронов в основном происходят на ионах, а уширение квазиупругого пика главным образом определяется самодиффузией ионов.

Непосредственным результатом эксперимента является получение зависимости числа рассеяния под определенным углом нейтронов от времени пролета. На рис. 2.5 представлены типичные спектры нейтронов, рассеянных на растворе NH_4Cl — D_2O. Информацию о самодиффузии ионов в тяжеловодных растворах электролитов можно получить, исследуя при различных углах рассеяния уширение квазиупругих пиков по сравнению с шириной спектральной линии. Для нахождения ширины падающей спектральной линии был выполнен дополнительный эксперимент по упругому некогерентному рассеянию нейтронов на ванадии [51]. После этого энергетическое уширение квазиупругого пика ΔE для каждого угла рассеяния определялось путем вычитания из полуширины квазиупругого пика раствора полуширины упругого пика того же угла при рассеянии на ванадии. Вклад неупругого рассеяния в уширение квазиупругого пика учитывался по методике, изложенной в § 3.

Как видно из рис. 2.6, зависимость $\Delta E = \Delta E(\varkappa^2)$ для исследования тяжеловодородных растворов электролитов в пределах погрешности эксперимента линейна. Значит, для определения коэффициента самодиффузии ионов могут быть использованы модель непрерывной диффузии и формула (2.2.11). Найденные значения коэффициентов диффузии ионов NH_4^+ имеют значения: $D = (1{,}45 \pm \pm 0{,}15) \cdot 10^{-9}$ м²/с для раствора NH_4Cl — D_2O; $D = (1{,}35 \pm 0{,}15) \times \times 10^{-9}$ м²/с для NH_4NO_3 — D_2O; $D = (0{,}8 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-9}$ м²/с для $(NH_4)_2SO_4$ — D_2O. Проведенный эксперимент показывает, что значения коэффициентов самодиффузии катиона NH_4^+ в растворах

$NH_4Cl - D_2O$, $NH_4NO_3 - D_2O$ близки или совпадают в пределах погрешности эксперимента. Коэффициент самодиффузии иона NH_4^+ для системы $(NH_4)_2SO_4 - D_2O$ почти вдвое меньше, чем для двух других систем. Этот результат требует более детального анализа и свидетельствует о том, что катионы NH_4^+ в растворе $(NH_4)_2SO_4 - D_2O$ могут существовать в виде ионных пар.

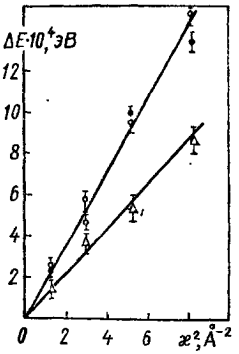


Рис. 2.6. Зависимость уширения квазиупругого пика от квадрата переданного волнового вектора $\varkappa^2$ для растворов:
○ — $NH_4Cl - D_2O$; ● — $NH_4NO_3 - D_2O$; △ — $(NH_4)_2SO_4 - D_2O$; T = 293 К; c = 5 моль/л.

§ 5. Одночастичные и коллективные вклады в коэффициент самодиффузии

Современные представления о процессе самодиффузии базируются на иерархии временных масштабов молекулярных движений. В процессе эволюции неравновесной системы можно выделить две основные стадии: быструю — кинетическую, отвечающую за установление квазиравновесного распределения частиц по координатам и скоростям; медленную — гидродинамическую, характеризуемую средними локально равновесными значениями плотности энергии импульса, массы [138]. В соответствии с этим в коэффициенте самодиффузии можно выделить два вклада [155]: одночастичный «френкелевский» и коллективный «лагранжев», которые формируются соответственно на малых ($\tau < \tau_0$) и больших ($\tau > \tau_0$) временах наблюдения за диффундирующей молекулой (τ_0 — характерное время, по порядку величин совпадающее с временем релаксации сдвиговой вязкости).

Впервые выделение коллективного вклада в коэффициент самодиффузии выполнено в работе [169], где на основе экспериментальных данных показано, что коллективные вклады в коэффициенты самодиффузии $D^{\text{Л}}$, определяющиеся взаимодействием одночастичных движений со сдвиговым коллективными модами флюида, могут быть вычислены на основании данных о сдвиговой вязкости η_s и времени релаксации сдвиговой вязкости τ_s. Существует альтернативный подход к разделению коэффициента самодиффузии на одночастичный и коллективный вклады, который базируется на иерархии временных масштабов молекулярных движений в жидкостях. Суть подхода состоит в следующем. При рассеянии медленных нейтронов в жидкостях наблюдается квазиупругое рассеяние, связанное с обменом энергии нейтрона с диффузионными степенями свободы молекулы и проявляющиеся в энергетическом уширении падающей монохроматической линии. Нейтрон в процессе рассеяния испытывает изменение импульса $\Delta p = \hbar |\varkappa|$, где $|\varkappa| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|$ — соответственно волновые векторы рассеянного и падающего нейтронов. Из соотношения неопределенностей следует, что область, зондируемая

нейтроном, характеризуется размером

$$\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{1}{|\varkappa|}. \qquad (2.5.1)$$

Подбирая определенным образом условия нейтронного эксперимента, можно увидеть диффузионные движения как на больших, так и на малых расстояниях в соответствии с выражением (2.5.1). Полагая, что смещение молекулы δx за временной интервал наблюдения $t_н$ задается согласно стохастической формуле Эйнштейна выражением $\langle \delta x^2 \rangle = 6Dt_н$, и отождествляя Δx с δx, получаем

$$t_н = \frac{1}{6D\varkappa^2}. \qquad (2.5.2)$$

Переменная $(D\varkappa^2)^{-2}$ соответствует времени, которое необходимо нейтрону, чтобы «почувствовать» диффузию частицы на расстоянии δx. Следовательно, для больших значений $\varkappa$ время наблюдения за диффундирующей молекулой в методе квазиупругого рассеяния медленных нейтронов мало и наблюдаются в основном колебательные движения молекул жидкости. При уменьшении $\varkappa$ время наблюдения за молекулой увеличивается и нейтрон «чувствует» как асимптотическое диффузионное поведение, так и движения молекул, подобные движению в кристаллах.

Исходя из иерархии временных масштабов быстрых одночастичных движений и более медленных коллективных движений, уширение квазиупругого пика может быть представлено как

$$\Delta E = \Delta E^{Ф} + \Delta E^{Л}, \qquad (2.5.3)$$

где $\Delta E^{Ф}$, $\Delta E^{Л}$ — соответственно одночастичный («френкелевский») и коллективный («лагранжев») вклады в уширение квазиупругого пика. Действительно, в модели Оскотского [181] для уширения квазиупругого пика получено выражение

$$\Delta E = 2\hbar D^{Л}\varkappa^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0}\left[1 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + (D - D^{Л})\varkappa^2\tau_0}\right], \qquad (2.5.4)$$

где первому слагаемому можно поставить в соответствие диффузию «лагранжевой» частицы, а второму — «френкелевский» механизм диффузии; $\exp\{-2W\}$ — фактор Дебая — Валлера; τ_0 — время жизни в положении равновесия; $D - D^{Л} = D^{Ф}$ — «френкелевский» вклад в коэффициент самодиффузии.

Разделение одночастичного и коллективного вкладов в коэффициент самодиффузии на основе использования метода квазиупругого рассеяния нейтронов возможно из анализа зависимости $\Delta E = \Delta E(\varkappa^2)$. При больших значениях переданного волнового вектора $\varkappa$ из (2.5.4) следует

$$\Delta E \approx 2\hbar D^{Л}\varkappa^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0}. \qquad (2.5.5)$$

Таким образом, анализируя зависимость $\Delta E = \Delta E(\varkappa^2)$ при больших значениях $\varkappa^2$, можно определить коллективный вклад в коэффициент самодиффузии и время «оседлой» жизни τ_0.

Полное значение коэффициента самодиффузии D может быть найдено при малых значениях $\varkappa^2$ по формуле (2.2.15). Тогда одночастичный вклад в коэффициент самодиффузии находится вычитанием коллективного вклада от полного коэффициента самодиффузии.

Для выяснения величины и роли коллективного вклада в коэффициент самодиффузии представляется интересным выбрать в качестве объекта исследования водные растворы электролитов. Как известно, растворение солей в воде сопровождается гидратацией ионов [263]. Для водных растворов электролитов в качестве «лагранжевой» частицы может выступать гидратированный ион. Молекула воды может участвовать в одночастичном движении внутри гидратной оболочки и перемещаясь из одной оболочки в другую, а также в коллективном движении вместе со всей гидратной оболочкой. Также она может изменять размеры такой «лагранжевой» частицы, а следовательно, и величины коллективной части коэффициента самодиффузии с помощью вариации как заряда, так и концентрации ионов растворимых веществ.

Для выяснения величины и роли коллективного вклада в коэффициент самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов исследовалось рассеяние медленных нейтронов в CsCl, NaCl, $CoCl_2$. Уширение квазиупругого пика в указанных водных растворах при различных концентрациях определялось по методике, описанной в § 3.

С целью определения полного коэффициента самодиффузии экспериментальные данные при малых значениях $\varkappa^2$ аппроксимировались с помощью выражения (2.2.11). Как видно, при увеличении концентрации NaCl, $CoCl_2$ в водном растворе соответствующего электролита коэффициент самодиффузии молекул воды уменьшается. Для раствора CsCl коэффициент самодиффузии при увеличении концентрации CsCl от 0 до 5 моль/л возрастает. В дальнейшем при увеличении концентрации CsCl коэффициент самодиффузии молекул воды в растворе CsCl уменьшается, как и для других исследованных растворов. Полученная концентрационная зависимость $D = D(c)$ согласуется с имеющимися литературными данными как по коэффициентам самодиффузии, так и по вязкости [277].

По описанной выше методике выполнено разделение коллективного и одночастичного вкладов в коэффициент самодиффузии водных растворов CsCl, NaCl, $CoCl_2$ при различных концентрациях. По величине коллективный вклад в значение полного коэффициента самодиффузии составляет для перечисленных растворов 10—30 %. Для растворов NaCl, $NaNO_3$, $CoCl_2$ при увеличении концентрации электролита «лагранжев» вклад $D^{Л}$ в коэффициент самодиффузии D уменьшается. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Добавление в водный раствор новых ионов приводит к появлению новых «лагранжевых» частиц, которые препятствуют движению одной из выделенных «лагранжевых» частиц. Увеличение заряда иона приводит к тому, что вероятность для молекулы воды участвовать в коллективном движении, как одной из частиц окружения иона, увеличивается. Поэтому увеличение заряда приводит к умень-

шению одночастичного и росту коллективного вклада в коэффициент самодиффузии. Действительно, $D^{Л}$ для $CoCl_2$ больше, чем $D^{Л}$ для NaCl, а $D^{Ф}$ для $CoCl_2$ меньше, чем $D^{Ф}$ для NaCl.

Для растворов NaCl — H_2O, CoCl — H_2O с увеличением концентраций (0—5 моль/л) абсолютное значение одночастичного вклада в коэффициент самодиффузии уменьшается, что связано, по нашему мнению, с эффектом гидратации. Молекулам воды, находящимся в гидратных оболочках, трудно принять участие в самодиффузии и участвовать в обмене между молекулами свободной воды и молекулами, связанными в гидратных оболочках с помощью кулоновского взаимодействия иона и диполя молекулы H_2O.

Особо следует остановиться на концентрационных зависимостях $D^{Л}=D^{Л}(c)$ и $D^{Ф}=D^{Ф}(c)$ для водного раствора CsCl. В отличие от растворов NaCl, $CoCl_2$ в H_2O для раствора CsCl — H_2O концентрационная зависимость полного коэффициента самодиффузии молекул H_2O имеет немонотонный характер. В интервале концентраций $c = (0—4)$ моль/л одночастичный вклад в коэффициент самодиффузии в пределах погрешности эксперимента есть величина постоянная, в то время как с увеличением концентрации коллективный вклад $D^{Л}$ возрастает. «Лагранжевый» вклад увеличивается в случае, если растворенные ионы (как Cs^+) разрушают структуру воды вокруг гидратных оболочек, уменьшая эффективную локальную вязкость непосредственно вблизи ионов — случай отрицательной гидратации по Самойлову [206].

Для концентраций CsCl > 5 моль/л поведение коэффициента самодиффузии молекул воды в растворе CsCl — H_2O определяется в основном «френкелевской» части коэффициента самодиффузии.

Таким образом, разделение D на $D^{Л}$ и $D^{Ф}$ позволяет разделить причины, влияющие на изменение коэффициента самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов.

Обрабатывая экспериментальные данные с помощью (2.2.13) и (2.2.15), можно также определить параметр квазикристаллической модели жидкости τ_0. Как видно из рис. 2.7, в случае положительной гидратации (растворы NaCl, $CoCl_2$) с увеличением концентрации ионов в воде время «оседлой» жизни τ_0 возрастает. В случае отрицательной гидратации $\tau_0 = \tau_0(c)$ имеет немонотонный характер, проходя через минимум при концентрации $c = (2 \div 3)$ моль/л.

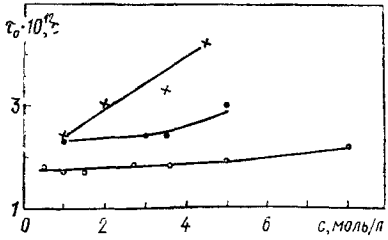


Рис. 2.7. Концентрационная зависимость времени «оседлой» жизни τ_0 молекул воды в водных растворах:
○ — CsCl; ● — NaCl; × — $CoCl_2$; $T = 288$ К.

Из рис. 2.7 следует, что время «оседлой» жизни молекулы воды в водных растворах электролитов имеет некоторые предельные значения, равные τ_0 для чистой воды. Время «оседлой» жизни τ_0 в гидратной оболочке, образованной двухзаряд-

ным ионом Co^{++}, больше, чем в случае однозарядного иона Na^{+}, так как кулоновское взаимодействие двухзарядного иона Co^{++} с диполями соседних молекул выше, чем в случае иона Na^{+}. Необходимо отметить, что время «оседлой» жизни можно рассматривать как среднее время жизни водородной связи в данных растворах или среднее время, в течение которого связанный протон совершает вокруг плоскости молекулы заторможенные вращения, прежде чем связь разрушится.

Проанализируем также влияние одночастичного и коллективного вкладов в коэффициент самодиффузии ионов NH_4^+ тяжеловодных растворов $NH_4NO_3 - D_2O$, $NH_4Cl - D_2O$, $(NH_4)_2SO_4 - D_2O$.

Из рис. 2.6 видно, что одночастичный вклад в коэффициент самодиффузии ионов NH_4^+ отсутствует, так как экспериментальные данные полностью соответствуют модели непрерывной диффузии «лагранжевой» частицы, описываемой формулами (2.2.8) — (2.2.11). Действительно, находясь в центре гидратной оболочки, ион NH_4^+ совершает перемещения лишь вместе с гидратной оболочкой, т. е. участвует только в коллективном механизме диффузии.

Таким образом, разделение коэффициента диффузии на одночастичный и коллективный вклады позволяет уточнить картину самодиффузии как молекул воды, так и ионов в водных растворах электролитов.

Глава 3*

СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

§ 1. Гравитационный эффект

Вдали от критической точки жидкость — пар восприимчивость системы к внешним полям мала, поэтому гравитационное поле незначительно влияет на физические свойства систем. Однако при подходе к критической точке изотермическая сжимаемость стремится к бесконечности, а гравитационные силы порождают резкое распределение различных свойств вещества, в частности плотности, по высоте сосуда — гравитационный эффект. Исследование гравитационного эффекта позволяет получать данные для $P - V - T$ (или $\mu - \rho - T$) в узком интервале давлений вблизи критического значения, который соизмерим с абсолютной погрешностью современных измерений давления. Это особенно важно в непосредственной близости к критической точке, где производная $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$ настолько мала, что незначительные погрешности при прямом измерении давления могут привести к существенным ошибкам в измеряемой плотности или связанных с ней свойствах вещества.

В настоящее время известно, что при $T \geqslant T_{кр}$ в замкнутом сосуде наблюдается плавное изменение плотности вещества по высоте, причем максимальная разность плотностей составляла 10—25 % для сосуда высотой 10 см. Основное изменение плотности происходит в узком слое 10^{-1} см, поэтому проведение прецизионных измерений профиля плотности по высоте прямыми методами (например, методом микропоплавков [404]) в значительной мере затруднено. В связи с этим в современных экспериментальных исследованиях критического состояния пользуются различными косвенными методами, причем наиболее распространены оптические [6, 9, 218, 274], емкостные [626, 641], пьезометрические [39].

Оптические методы исследования базируются на различной преломляющей способности светового луча в неоднородной среде и предполагают справедливость соотношения Лоренц — Лоренца. Емкостные методы изучения распределения плотности основаны на использовании уравнения Клаузиуса — Моссоти, связывающего изме-

* Глава 3 написана в соавторстве с Л. А. Булавиным.

ренную диэлектрическую проницаемость с плотностью вещества. Несмотря на существование как принципиальных, так и технических трудностей применения различных традиционных методов исследования критического состояния, ими получен большой объем информации о поведении веществ вблизи критической точки жидкость — пар. Вместе с тем применение тех или иных методов, по-видимому, оптимально только для изучения определенных физических свойств, конкретных веществ, во вполне определенных интервалах термодинамических параметров. Так, применение емкостного метода оправданно для изучения критического состояния при низших температурах, оптического метода Теплера — для изучения профиля плотности веществ из неполярных молекул, традиционного пьезометрического метода — для получения данных для $P - V - T$ в более далекой от критической точки области термодинамических параметров, где гравитационный эффект не проявляется.

Существующие методы исследования дополняют, а в некоторых случаях корректируют друг друга. Ввиду конкретных ограничений, существующих для каждого из традиционных методов, в работах [51, 52, 274] разработан метод получения высотной зависимости плотности вещества вблизи критической точки жидкость — пар с помощью пропускания медленных нейтронов. Этот метод обладает вполне определенными возможностями, которые существенно дополняют традиционные методы исследования критического состояния.

Получение критического состояния вещества связано с определенными трудностями, накладывающими дополнительные требования к выбору новых методов исследования критических явлений. Эти методы не должны вносить существенных изменений в термодинамическое состояние вещества, особенно в состояния, близкие к критическому. Кроме того, такие методы должны обладать высокой точностью измерения физических параметров. Этим требованиям удовлетворяет нейтронный метод исследования критического состояния вещества при использовании тепловых нейтронов с энергией $10^{-1} - 10^{-2}$ эВ.

Суть метода пропускания медленных нейтронов состоит в изучении интенсивности узкого пучка нейтронов, прошедшего сквозь образец на различной высоте. Так как вероятность взаимодействия нейтрона с ядром в слое толщиной dl равна $N\sigma dl$ (N (h) — число атомов в единице объема на высоте h; σ — полное сечение взаимодействия), то ослабление пучка при прохождении нейтронов сквозь слой вещества составит $-dI = IN\sigma dl$. Интегрируя это уравнение и полагая $I = I_0$ при $l = 0$, получаем

$$I = I_0 e^{-N(h)\sigma l} \tag{3.1.1}$$

или

$$\ln P = N(h)\sigma l, \tag{3.1.2}$$

где $P = I/I_0$; I_0, I — соответственно интенсивность падающего и прошедшего сквозь вещество пучка нейтронов.

Различные методы исследования равновесных макроскопических свойств вещества могут вносить существенные или незначительные

изменения в термодинамическое состояние вещества, поэтому рассмотрим вопрос о локальном изменении температуры образца ΔT при пропускании медленных нейтронов. Для расчета воспользуемся соотношением

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{cm}, \tag{3.1.3}$$

где c — удельная теплоемкость вещества; m — масса исследуемого слоя вещества; ΔE — переданная нейтроном энергия.

Оценим число нейтронов N, участвующих в обмене энергией с молекулами вещества в течение времени экспозиции, как число нейтронов, выбывших из прямого пучка за время t, т. е. $N = (I_0 - I)\,t$. В зависимости от физических свойств ядер возможны два механизма обмена энергией с медленными нейтронами — рассеяние и поглощение. Рассмотрим случай упругого ядерного рассеяния нейтронов с энергией E. Тогда изменение энергии молекулы есть величина $E\,\frac{M_n}{M_n + M}$, где M_n, M — соответственно масса нейтрона и молекулы. При этом из формулы (3.1.3) следует

$$(\Delta T)_{\text{расс}} = \frac{(I_0 - I)\,tEM_n}{cm\,(M_n + M)}. \tag{3.1.4}$$

Для оценки величины $(\Delta T)_{\text{расс}}$ воспользуемся параметрами эксперимента по исследованию гравитационного эффекта в CO_2: $E \approx$ $\approx 1{,}1 \cdot 10^{22}$ Дж, $\lambda = 0{,}15$ нм, $t \approx 10^2$ с, $(I_0 - I) \approx 10^3$, толщина образца $l \approx 10^{-2}$ м, поперечные размеры пучка после коллимации порядка $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ м^2. Подставляя эти, а также табличные данные для теплоемкости и плотности CO_2 в формулу (3.1.4), находим $(\Delta T)_{\text{расс}} \approx 10^{-17}$ К. Это значение неизмеримо мало по сравнению с достигнутой в настоящее время погрешностью поддержания температуры исследуемого вещества вблизи критической точки ($\sim 10^{-6}$ К) или флуктуацией температуры, предсказываемой термодинамической теорией флуктуаций [148].

Проведенная оценка показывает, что метод пропускания медленных нейтронов не вносит существенных изменений в термодинамическое состояние исследуемого вещества. Усреднение микроскопических свойств вещества (сечения взаимодействия медленных нейтронов с отдельной молекулой вещества) по объему позволяет в указанном методе перейти к макроскопической характеристике вещества (плотности ρ):

$$I = I_0 e^{-\rho(h)\sigma^* l}, \tag{3.1.5}$$

где σ^* — коэффициент ослабления нейтронного пучка.

Для учета ослабления пучка стенками контейнера и образца необходимо дополнительно измерить интенсивность пучка нейтронов без исследуемого образца. Кроме того, каждое такое измерение должно сопровождаться измерениями средней мощности реактора за время экспозиции с помощью монитора. Тогда формулы для вы-

числения плотности по измеряемым значениям интенсивности имеют вид

$$\rho(h) = \ln\left[\frac{i(h)}{i_0} a_1\right] a_2,$$

$$a_1 = i_0^0/i^0(h), \quad a_2 = \rho_\infty \left\{\ln\left[\frac{i^\infty(h)}{i_0^\infty} a_1\right]\right\}^{-1}. \qquad (3.1.6)$$

Здесь $i(h) = \frac{I(h)}{M}$ — нормированная на показания монитора интенсивность пучка нейтронов, прошедшего заполненный образец на высоте h; i_0 — нормированная интенсивность прямого пучка; i_0^0 и $i^0(h)$ — то же при измерениях с пустым образцом; i_0^∞ и $i^\infty(h)$ — то же при перегреве образца ($T \gg T_{кр}$) и определенной плотности заполнения $\bar{\rho} = m/V$, где m — масса исследуемого вещества; V — внутренний объем образца. Множитель a_1 учитывает вклад в пропускание стенок контейнера и образца, множитель a_2 обратно пропорционален коэффициенту ослабления пучка нейтронов σ^*.

§ 2. Изучение температурной зависимости положения границы раздела жидкость — пар

Данные о температурной зависимости положения границы раздела жидкость — пар (мениска) можно получить при измерении профиля плотности вещества по высоте сосуда.

В общем случае перемещение границы раздела жидкость — пар при изменении температуры $t = T - T_{кр}$ в сосуде конечной длины со средней плотностью заполнения исследуемым веществом ρ описывается уравнением, выражающим закон сохранения вещества в сосуде постоянного сечения:

$$\int_{-h_1(t)}^{0} \rho_ж(h, t)\, dh + \int_{0}^{h_2(t)} \rho_г(h, t)\, dh = \bar{\rho} H, \qquad (3.2.1)$$

где $\rho_ж(h, t)$ и $\rho_г(h, t)$ — зависимости плотности жидкости и пара (газа) от высоты и температуры, которые являются решениями уравнения состояния $F(\mu, \rho, t) = 0$ совместно с законами гидростатики; h — высота от уровня мениска; h_1, h_2 — координаты нижней и верхней точек сосуда.

В отсутствие гравитационного поля движение мениска в замкнутом сосуде определяется наклоном диаметра кривой сосуществования (КС); при $\rho = \rho_{кр}$ и $t = 0$ граница раздела жидкость — пар исчезает посередине сосуда. Рассмотрим для этого случая уравнение (3.2.1). В реальных условиях это приближение эквивалентно пренебрежению гравитационным эффектом и справедливо при $|t| > 10^{-3}$. Тогда уравнение (3.2.1) упростится:

$$h_1(t)\, \rho_ж(t) + h_2(t)\, \rho_г(t) = \bar{\rho} H, \qquad (3.2.2)$$

или, используя тождество $H = h_1 + h_2$,

$$\frac{h_1}{H} = \frac{\bar{\rho} - \rho_г(t)}{\rho_ж(t) - \rho_г(t)}. \qquad (3.2.3)$$

Воспользуемся эмпирическим правилом «прямолинейного диаметра»

$$\rho_{кр} - \rho_г(t) = \frac{1}{2}[\rho_ж(t) - \rho_г(t)] - \rho_{нр}\gamma t, \qquad (3.2.4)$$

где постоянная γ определяет наклон «прямолинейного диаметра». Тогда из уравнений (3.2.3), (3.2.4) получим

$$\frac{1}{2} - \frac{h_1}{H} = \frac{\rho_{кр}\gamma t}{\rho_ж(t) - \rho_г(t)} - \frac{\rho - \rho_{кр}}{\rho_ж(t) - \rho_г(t)}. \qquad (3.2.5)$$

При критическом заполнении сосуда $\bar{\rho} = \rho_{нр}$ последний член в (3.2.5) исчезает. Коэффициент γ для всех исследованных веществ отрицателен [148], поэтому при $t < 0$ имеем $l^* = \frac{1}{2} - \frac{h_1}{H} < 0$, т. е. мениск находится ниже середины сосуда. Так как $\rho_ж - \rho_г \sim |t|^{\beta}$, то отсюда следует, что при $t \to 0$ $l^* \to 0$, т. е. мениск стремится к середине сосуда по закону $l^* \sim |t|^{1-\beta}$. Как показали последние экспериментальные и теоретические исследования, правило «прямолинейного диаметра» является определенным приближением более общей зависимости $\gamma = \gamma(t) \sim t^{-n}$, где $n \approx 0{,}1$. Нелинейность диаметра КС несколько изменит зависимость $\gamma = \gamma(t) \sim t^{-n}$, однако в отсутствие гравитационного поля при критическом заполнении сосуда мениск все равно исчезнет посередине сосуда, так как $l^* \to 0$.

Определим интервал средних плотностей заполнения, для которых при наличии гравитационного поля возможна реализация критического состояния вещества в сосуде [52]. Для этого запишем уравнение (3.2.5) в виде

$$\int_{-z_1}^{0} \Delta\rho_ж dz + \int_{0}^{z_2} \Delta\rho_г dz = \left(\frac{\bar{\rho}}{\rho_{кр}} - 1\right) L, \qquad (3.2.6)$$

где $\Delta\rho_ж = (\rho_ж - \rho_{кр})/\rho_{кр}$; $\Delta\rho_г = (\rho_г - \rho_{кр})/\rho_{кр}$ — отклонения плотностей жидкости газа от критического значения; $z = hg\rho_{кр}/P_{кр}$ — полевая переменная; $z_1 = h_1 g\rho_{кр}/P_{кр}$; $z_2 = h_2 g\rho_{кр}/P_{кр}$ — приведенные значения координат верхней и нижней границ сосуда; $L = M\rho_{кр}g/P_{кр}$ — приведенная высота сосуда; g — ускорение свободного падения; $P_{кр}$ — критическое давление. Подставим в (3.2.6) величины $\Delta\rho_ж$ и $\Delta\rho_г$, полученные для критической изотермы с учетом первой асимметричной поправки к известному уравнению критической изотермы «простого скейлинга» методом, развитым в работе [267]:

$$\Delta\rho_ж = \left(\frac{|z|}{b_0}\right)^{1/\delta} + C_0|z|^{\frac{1+\xi}{\delta}}, \qquad (3.2.7)$$

$$\Delta\rho_г = -\left(\frac{|z|}{b_0}\right)^{1/\delta} + C_0|z|^{\frac{1+\xi}{\delta}}. \qquad (3.2.8)$$

Здесь δ, ξ — критические индексы, значения которых равны со-

ответственно 4,46; 1,84 [184] в квадратичном разложении по ε ($\varepsilon = 4 - d$, где d — размерность пространства).

Найдем плотности заполнения $\bar{\rho}_в$, $\bar{\rho}_н$, для которых при $t = 0$ мениск исчезает соответственно в верхней ($z_1 = 0$) и нижней ($z_2 = 0$) точках сосуда:

$$\bar{\rho}_в = \rho_{кр}\left(1 + b_1 L^{1/\delta} + C_1 L^{\frac{1+\xi}{\delta}}\right), \tag{3.2.9}$$

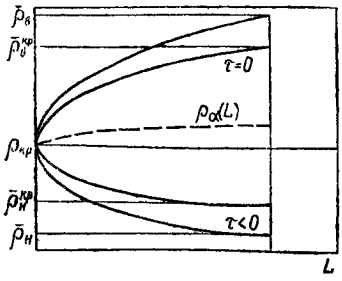
$$\bar{\rho}_н = \rho_{кр}\left(1 - b_1 L^{1/\delta} + C_1 L^{\frac{1+\xi}{\delta}}\right), \tag{3.2.10}$$

где $b_1 = \delta/(1+\delta)\, b_0^{\frac{1}{\delta}+1}$; $C_1 = C_0 \dfrac{\delta}{1+\delta}$, причем $b_1 \gg L^{\xi/\delta}$. При плотностях заполнения, удовлетворяющих условию $\bar{\rho}_в < \rho < \bar{\rho}_н$, в сосуде реализуется критическое состояние. Зная зависимость $\bar{\rho}_в(L)$ и $\bar{\rho}_н(L)$, легко определить интервал плотностей заполнения $\bar{\rho}_в - \bar{\rho}_н = 2b_1 L^{1/\delta}$. Он зависит от высоты сосуда, ускорения свободного падения и свойств исследуемого образца. Так, для сосуда с $H = 0{,}2$ м, заполненного C_2H_6, при нормальном ускорении земного тяготения $\bar{\rho}_в - \bar{\rho}_р \approx 0{,}2\rho_{кр}$.

Проводя несложные преобразования с (3.2.9), (3.2.10), получаем

$$\frac{1}{2}(\bar{\rho}_в + \bar{\rho}_н) = \rho_{кр}\left(1 + C_1 L^{\frac{1+\xi}{\delta}}\right). \tag{3.2.11}$$

Это выражение является аналогом сингулярного диаметра КС жидкость — пар в координатах плотность — полевая переменная. Исследуя зависимости средних плотностей заполнения $\bar{\rho}_в$ и $\bar{\rho}_н$ от приведенной высоты сосуда, можно определить асимметричную поправку к «простому скейлингу» в формулах (3.2.7), (3.2.8).



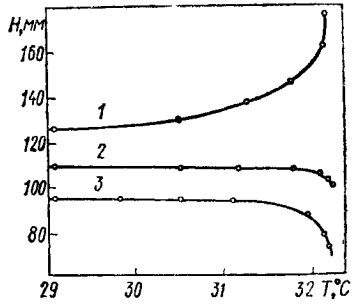


Рис. 3.1. Определение интервала плотностей заполнения, для которого возможна реализация критического состояния $|\bar{\rho}_в^{кр} < \bar{\rho} < \bar{\rho}_н^{кр}|$ и мениска $\bar{\rho}_в < \bar{\rho} < \bar{\rho}_н$.

Рис. 3.2. Температурная зависимость положения мениска в этане для $\bar{\rho}$ (г/см³): *1* — 0,2192; *2* — 0,2048; *3* — 0,1995.

В окрестности критической изотермы и $\tau = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}} < 0$, вводя в (3.2.7), (3.2.8) в соответствии с приведенными расчетами температурную поправку $d_0\tau/|z|^{\frac{1}{\delta}\left(\frac{1}{\beta}-1\right)}$, в результате интегрирования (3.2.6) находим выражение для плотностей $\bar{\rho}_в$ и $\bar{\rho}_н$, аналогичные формулам (3.2.9), (3.2.10) с линейными температурными поправками. При этом КС в координатах плотность заполнения — полевая переменная для $\tau < 0$ будет находиться внутри подобной ей кривой для $\tau = 0$ (рис. 3.1). При $\tau < 0$ будет справедлива формула (3.2.11) сингулярного диаметра КС в координатах плотность заполнения — полевая переменная. В окрестности критической изотермы нетрудно получить выражение для приведенных температур, при которых мениск достигает верхней или нижней границы сосуда:

$$\tau_в = \frac{L^{1/\beta\delta}}{d_1}\left[b_1 \frac{\rho_в - \rho_{кр}}{\rho_{кр}} L^{-1/\delta} - C_1 L^{\xi/\delta}\right], \qquad (3.2.12)$$

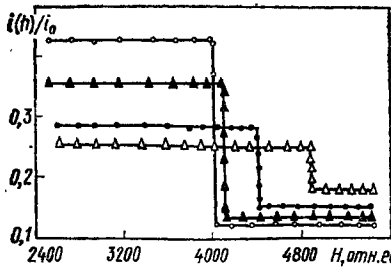
$$\tau_н = \frac{L^{1/\beta\delta}}{d_1}\left[b_1 \frac{\rho_н - \rho_{кр}}{\rho_{кр}} L^{-1/\delta} + C_1 L^{\xi/\delta}\right], \qquad (3.2.13)$$

где $d_1 = d_0/\left[1 - \frac{1}{\delta}\left(\frac{1}{\beta}-1\right)\right]$. При двух заполнениях сосуда с одинаковыми по абсолютному значению отклонениями средней плотности заполнения от критического значения $\tau_н > \tau_в$, т. е. абсолютное значение безразмерной температуры прохождения мениском нижней границы сосуда меньше, чем таковое для верхней границы. Из формул (3.2.12), (3.2.13) следует, что $\tau_н - \tau_в = \frac{C_1}{D_1} L^{\frac{1}{\delta}\left(\frac{1}{\beta}+\xi\right)}$.

Оценки, приведенные для указанного выше случая, показывают, что для двух заполнений с одинаковыми отклонениями плотности заполнения от критического безразмерная температура достижения мениском дна сосуда при $\bar{\rho} < \rho_{кр}$ меньше, чем абсолютное значение безразмерной температуры прохождения мениском при $\bar{\rho} > \rho_{кр}$ верхней границы сосуда, на 0,3 к.

Впервые экспериментальные исследования температурной зависимости положения границы раздела жидкость — пар в замкнутом сосуде при приближении температуры системы к критической были проведены в работе [52] (рис. 3.2). Оказалось, что зависимость положения мениска от температуры и средней плотности заполнения $\bar{\rho}$ содержит довольно большую информацию о форме изотерм и КС жидкость — пар, причем эти данные существенно дополняют результаты, вытекающие из анализа зависимости $\rho = \rho(h, T)$.

Методом пропускания нейтронов были проведены измерения температурной зависимости положения границы раздела фаз в этане в широком температурном интервале, включающем критическую температуру, для десяти средних плотностей заполнения в интервале $0{,}86\ \rho_{кр} < \bar{\rho} < 1{,}12\ \rho_{кр}$. Термостатируемый образец с этаном



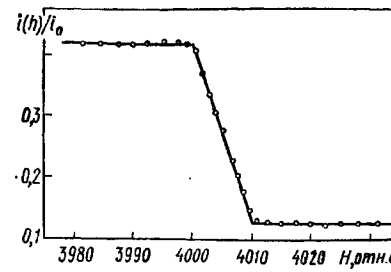


Рис. 3.3. Зависимость пропускания нейтронов образцом с этаном от высоты при температурах (°С):
○ — 21,304; △ — 26,543; ▲ — 30,754; ● — 31,685; 1 отн. ед. = 5 · 10^{-5} м.

Рис. 3.4. Определение положения границы раздела фаз в этане по профилю пропускания нейтронов при T = 21,304 °С (1 отн. ед. = 5 · 10^{-5} м).

располагался в узком пучке нейтронов высотой 0,5 · 10^{-3} м и перемещался по высоте с переменным шагом (5 ÷ 0,05) · 10^{-3} м. При подходе к границе раздела фаз шаг перемещения образца по высоте выбирался минимальным (0,05 · 10^{-3} м). Исходная информация эксперимента: температура и градиент температуры по высоте образца, интенсивность пучка нейтронов до и после образца, показания мониторного счетчика, средняя плотность заполнения этаном образца, высота исследуемого слоя этана относительно определенного уровня.

В результате измерений был получен профиль пропускания нейтронов образцом с этаном при различных температурах и средних плотностях заполнения. Кривые высотной зависимости пропускания для ρ = 321 кг/см^3 приведены на рис. 3.3. Вдали от критической температуры, когда гравитационный эффект отсутствует, кривые высотной зависимости пропускания представляют собой «ступеньку» пропускания. Наклон «ступеньки» (рис. 3.4), полученный при перемещении пучка нейтронов с жидкой фазы в газовую, связан в основном с конечной шириной пучка и соответствует 0,5 · 10^{-3} м по высоте образца. Для каждой кривой высотной зависимости пропускания на указанном участке снималось 10 точек с шагом 0,05 × × 10^{-3} м. Это позволило с погрешностью 0,01 · 10^{-3} м определять положение середины скачка пропускания, которое принималось нами за положение мениска. Аналогично находились верхняя и нижняя границы образца, что позволяло определять положение мениска относительно середины образца, а также полную высоту столба исследуемого этана, которая составляла 0,2 м.

Необходимо отметить, что каждая точка по температуре получена в результате длительного термостатирования с точностью +0,005 °С. Исследуемый образец имел 0,05 % примесей по данным хроматографического анализа, проведенного в конце эксперимента. Такое количество примесей не могло существенно сказаться на по-

ложении мениска, поэтому обнаруженное немонотонное движение мениска и исчезновение его ниже середины сосуда при $\bar{\rho} = \rho_{кр}$, по-видимому, является следствием гравитационного эффекта в сосуде конечной длины.

Немонотонное движение мениска и исчезновение его ниже середины сосуда при $\bar{\rho} = \rho_{кр}$ можно объяснить в рамках расширенной теории масштабных преобразований, учитывающей асимметрию критической изотермы и КС жидкость — пар. Найдем уровень исчезновения при $\tau = 0$ и $\bar{\rho} = \rho_{кр}$. Согласно [267], для жидкой и газовой ветвей критической изотермы имеем соответственно формулы (3.2.7), (3.2.8). В этих выражениях мы ограничились учетом лишь первой асимметричной поправки к известному уравнению критической изотермы «простого скейлинга». Подставляя (3.2.7), (3.2.8) в уравнение (3.2.5) при $\tau = 0$, получаем для отклонения мениска от середины сосуда $l = \frac{1}{2} - \frac{z_1}{L}$ выражение в линейном по l приближении:

$$l_{\tau=0} = \frac{\delta^2 C_0 (b_0)^{1/\delta} (L/2)^{\xi/\delta}}{2(\xi + \delta + 1)(\delta + 1)}. \qquad (3.2.14)$$

В окрестности критической изотермы, вводя в формулы (3.2.13), (3.2.8) поправку $|\tau|/|z|^{\frac{1}{\delta}\left(\frac{1}{\beta}-1\right)}$, в результате интегрирования (3.2.6) получаем для $\rho = \rho_{кр}$ выражение

$$l_{\tau=0} = \frac{l_{\tau=0}}{1 + \text{const}\,|\tau|/L^{1/\delta\beta}}. \qquad (3.2.15)$$

Из физических соображений увеличения $\Delta\rho$ с ростом $|\tau|$ следует, что в (3.2.15) const > 0. Тогда из выражения (3.2.15) вытекает, что с ростом $|\tau|$ при $\tau < 0$ величина $l_{\tau\neq 0}$ уменьшается, т. е. мениск приближается к середине сосуда.

Таким образом, проведенный расчет в рамках расширенной теории масштабных преобразований подтверждает наблюдаемое экспериментально при критическом заполнении образца немонотонное движение мениска по мере уменьшения $|\tau|$. В температурной области, где $\tau/|z|^{1/\beta\delta} > 1$, мениск приближается к середине сосуда по закону $l \sim |\tau|^{1-\beta-n}$. Далее он проходит через экстремум в области $|\tau| \approx |z|^{1/\beta\delta}$, а затем начинает удаляться от середины сосуда в соответствии с формулой (3.2.15) при $|\tau|/|z|^{1/\beta\delta} \ll 1$. При $\tau = 0$ граница раздела фаз исчезает на уровне, определяемом формулой (3.2.14), ниже середины сосуда.

Исследуя движение границы раздела жидкость — пар в замкнутом сосуде при приближении температуры к критической, можно рассчитать значения критических параметров исследуемого вещества $\rho_{кр}$ и $T_{кр}$. Для приближенных расчетов [51] можно воспользоваться правилом «прямолинейного диаметра» КС. Суть метода состоит в определении $\rho_{кр}$, $T_{кр}$ из данных о прохождении мениском середины сосуда для трех известных плотностей заполнения $\bar{\rho}_1$, $\bar{\rho}_2$, $\bar{\rho}_3$ сосуда исследуемым веществом. Прецизионные измерения [538] показали, что при

известном значении $T_{кр}$ погрешность в определении $\rho_{кр}$, связанная с экстраполяцией «прямолинейного диаметра» в области $\tau \to 0$, составляет $\sim 0{,}4$ %. Она, по-видимому, и является погрешностью простого приближения метода определения $\rho_{кр}$.

Более точное определение критической плотности вещества можно провести, исследуя температурную зависимость положения мениска в замкнутом сосуде при различных $\bar{\rho}$. С этой целью получим выражение для температурного смещения мениска от середины сосуда в рамках расширенной теории масштабных преобразований [266].

Согласно выводам масштабной теории критических явлений

$$\Delta\rho_{ж} = B_0|\tau|^{\beta_0} + B_1|\tau|^{\beta_1} + B_2|\tau|^{\beta_2} + B_3|\tau|^{-\gamma}L, \qquad (3.2.16)$$

$$\Delta\rho_{г} = -B_0|\tau|^{\beta_0} + B_1|\tau|^{\beta_1} - B_2|\tau|^{\beta_2} + B_3|\tau|^{-\gamma}L. \qquad (3.2.17)$$

Подставляя эти выражения в (3.2.6), находим

$$\frac{2l}{L} = \frac{B_1|\tau|^{\beta_1} + \left(\dfrac{\rho}{\rho_{кр}} - 1\right)}{B_0|\tau|^{\beta_0} + B_2|\tau|^{\beta_2} + B_3|\tau|^{-\gamma}L}. \qquad (3.2.18)$$

Выбирая температурный интервал, в котором, с одной стороны, неасимптотический член мал $B_2|\tau|^{\beta_2} \ll B_0|\tau|^{\beta_0}$, а с другой — гравитационный эффект еще не влияет на движение мениска $B_0|\tau|^{\beta_0} \gg B_3|\tau|^{-\gamma}$, из (3.2.18) получаем

$$\frac{2l}{L} = \frac{B_1|\tau|^{\beta_1} + \left(\dfrac{\rho}{\rho_{кр}} - 1\right)}{B_0|\tau|^{\beta_0}}. \qquad (3.2.19)$$

Согласно формуле (3.2.16) в указанном интервале температурная зависимость положения мениска при $\bar{\rho} = \rho_{кр}$ является линией симметрии, относительно которой симметрично располагаются линии аналогичных температурных зависимостей для одинаковых по модулю, но разных по знаку $(\bar{\rho} - \rho_{кр})/\rho_{кр}$. Таким образом, поиск критической плотности исследуемого однокомпонентного вещества можно свести к нахождению указанной линии симметрии. Температурный интервал, который, по-видимому, удовлетворяет указанным свойствам, $10^{-3} < |\tau| < 10^{-2}$ $(B_1 B_0 |\tau|^{\beta_1 - \beta_0} < 10^{-2})$ [274], а гравитационный эффект пренебрежимо мал [67].

На рис. 3.5 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные данные температурного смещения мениска от середины сосуда при различных плотностях заполнения. Согласно формуле (3.2.19) критической плотности соответствует линейная зависимость $\lg l = (\beta_1 - \beta_0) \ln \tau + \text{const}$. Как видно из рис. 3.5, отклонение ρ от $\rho_{кр}$ на 0,5 % приводит к существенному искажению линейной зависимости $\lg l \sim \ln|\tau|$ в температурном интервале $10^{-3} < |\tau| < 5 \cdot 10^{-2}$, что позволяет с указанной погрешностью выбирать значение критической плотности исследуемого вещества из данных по движению мениска для набора различных плотностей запол-

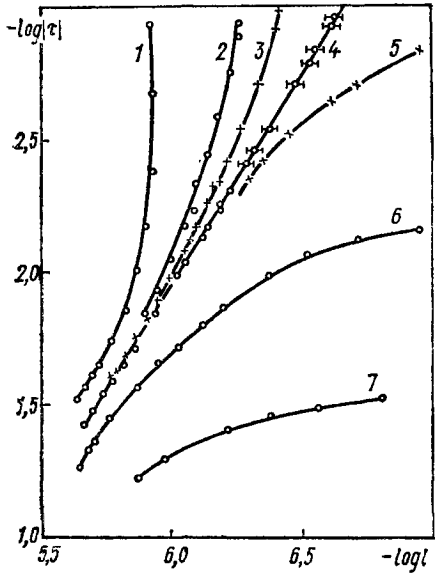


Рис. 3.5. Температурное смещение мениска в этане при $\bar{\rho}$ (г/см³):
1 — 0,2050; *2* — 0,2054; *3* — 0,2056; *4* — 0,2058; *5* — 0,2060; *6* — 0,2066; *7* — 0,2103.

нения. Найденная методом движения мениска критическая плотность этана $\rho_{кр} = (0{,}2058 + 0{,}0010) \cdot 10^3$ кг/м³, согласующаяся со значением $\rho_{кр} = 0{,}2055 \times 10^3$ кг/м³ [428], по-видимому, подтверждает правильность предложенного метода определения критической плотности. Для CO_2 получено указанным методом $\rho_{кр} = (0{,}4685 \pm 0{,}0009) \cdot 10^3$ кг/м³.

Согласно формулам (3.1.24), (3.1.25) движение мениска при приближении температуры к критической и $\bar{\rho} = \rho_{кр}$ полностью определяется асимметрией физических свойств жидкой и газовой фаз: смещение мениска от середины сосуда пропорционально отношению асимметричных членов к симметричным членам расширенного уравнения кривой сосуществования. Поэтому метод движения мениска, являясь разностным методом, должен быть чувствительным к температурной зависимости асимметричных поправок к асимптотическому уравнению кривой сосуществования в теории масштабных преобразований [52]. Кроме того, определение критической плотности из данных по движению мениска [49] позволяет по этим же данным исследовать форму КС.

Действительно, согласно формуле (3.2.18) для двух плотностей заполнены $\bar{\rho}_1$, $\bar{\rho}_2$, для которых $\bar{\rho}_1 - \rho_{кр} = \rho_{кр} - \bar{\rho}_2$, имеем

$$|l_1(\bar{\rho}_1, \tau)| + |l_2(\bar{\rho}_2, \tau)| = 2B_0^{-1}|\tau|^{\beta_0}\left(\frac{\bar{\rho}}{\rho_{кр}} - 1\right). \qquad (3.2.20)$$

С целью определения критического показателя β_0 из данных по движению мениска построена зависимость $\lg(|l_1| + |l_2|) \sim \lg|\tau|$ для $\bar{\rho}_1 = 0{,}1782$ г/см³ и $\bar{\rho}_2 = 0{,}2335$ г/см³. Найденное методом наименьших квадратов значение $\beta_0 = 0{,}337 \pm 0{,}006$ получено с учетом погрешности значения критической температуры. Критическая температура $T_{кр} = 32{,}197 \pm 0{,}005$ °С определена по исчезновению скачка в пропускании нейтронов при переходе из одной фазы в другую.

Метод движения мениска позволяет исследовать характер диаметра КС жидкость — пар [52]. Современные теории критических явлений предсказывают сингулярное поведение диаметра КС: $\rho d \sim |\tau|^{1-n}$, где для различных вариантов расширенной теории масштабных преобразований $n = \alpha$ [184], $n = 2\beta_0$ [500], $n = \beta_0 + \nu$ [266]. В квадратичном по ε приближении эти теоретические предсказания показа-

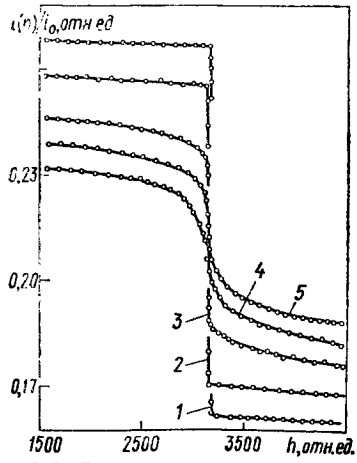
теля температурной зависимости КС $1 - n$ соответственно составляют 0,92; 0,68; 0,96. Подставляя экспериментально определенные значения α, β_0, ν в выражение для $1 - n$, соответственно получаем: 0,86—0,93, 0,64—0,72, 0,89—0,99. Для определения степени сингулярности диаметра КС нами [52] обработаны данные о движении мениска в этане при плотности заполнения, равной критической, в температурном интервале $10^{-3} < |\tau| < 5 \cdot 10^{-2}$. Согласно формуле (3.2.25) при $\bar{\rho} = \rho_{кр}$

$$\frac{2l}{L} = B_0^{-1} B_1 |\tau|^{1-\beta_0-n}. \qquad (3.2.21)$$

Из обработки кривой *4* на рис. 3.5 с целью определения показателя температурной зависимости движения мениска следует $1 - \beta_0 - n = 0{,}57 \pm 0{,}04$ с учетом погрешностей измерения τ, l. Найденные значения β_0 и $1 - \beta_0 - n$ позволяют сделать вывод, что в температурном интервале $10^{-3} < |\tau| < 5 \cdot 10^{-2}$ имеем $1 - n = 0{,}91 + 0{,}05$. Это свидетельствует о сингулярности диаметра КС этана.

§ 3. Исследование формы критической изотермы

В работах [51, 52] равновесные свойства индивидуальных веществ вблизи критической точки жидкость — пар исследовались методом пропускания медленных нейтронов. В качестве объектов изучения были выбраны C_2H_6 и CO_2, равновесные свойства которых вблизи



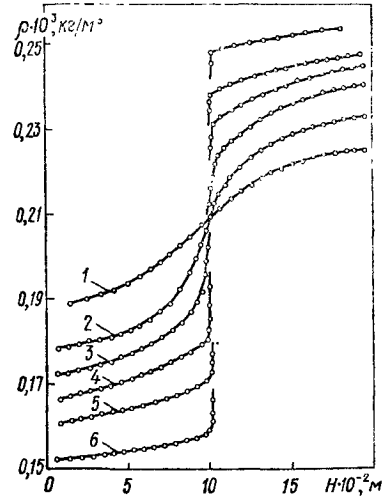


Рис. 3.6. Высотная зависимость пропускания нейтронов образцом с этаном при температуре (°С):
1 — 31,297; *2* — 31,705; *3* — 32,135; *4* — 32,184; *5* — 32,207; 1 отн. ед. = $5 \cdot 10^{-5}$ м.

Рис. 3.7. Профиль плотности этана по высоте образца при температуре (°С):
1 — 32,361; *2* — 32,257; *3* — 32,197; *4* — 32,043; *5* — 31,940; *6* — 31,879.

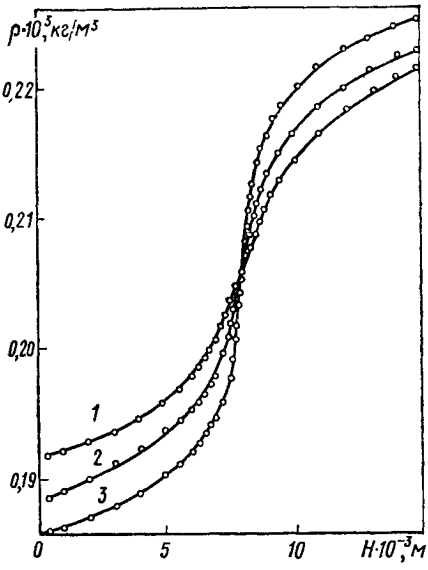


Рис. 3.8. Изотермы высотной зависимости плотности этана при температуре (°С):
1 — 32,210; *2* — 32,206; *3* — 32,200.

критической точки парообразования систематически изучались другими методами.

В результате измерений для различных температур получены изотермы высотной зависимости пропускания нейтронов исследуемым веществом (рис. 3.6). Переход от пропускания к плотности осуществляется согласно формуле (3.1.6). Полученные таким образом данные о высотной зависимости плотности этана при различных температурах представлены на рис. 3.7.

При изучении поведения вещества вблизи критической точки одним из важных вопросов является определение критической температуры. В проводимом эксперименте $T_{кр}$ определялась по исчезновению скачка плотности жидкость — пар. При $T < T_{кр}$ за счет конечных размеров щели в профиле пропускания существует наклонный прямолинейный участок на уровне мениска, высота которого равна высоте сформированного пучка нейтронов. В случае $T > T_{кр}$ теория гравитационного эффекта предсказывает наличие прямолинейного участка в высотной зависимости плотности вблизи критической изохоры. Это должно привести к увеличению размеров наблюдаемого прямолинейного участка на экспериментальных кривых высотной зависимости плотности.

Действительно, при исследовании гравитационного эффекта в этане (рис. 3.8) для $T \leqslant 32{,}197$ °С прямолинейная область постоянна и составляет $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ м, а для $T > 32{,}197$ °С она увеличивается. Так, при $T = 32{,}200$ °С она равна $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ м; при $T = 23{,}206$ °С значение возрастает до $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ м; а при $T = 32{,}210$ °С область равна $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ м. Согласно изложенным выше соображениям мы выбрали в качестве критической температуры $T_{кр} = 32{,}197 \pm 0{,}003$ °С. Найденное значение критической температуры CO_2 составило $T_{кр} = 304{,}195 \pm 0{,}005$ К.

Как видно из рис. 3.9, для $T = T_{кр}$ показатель критической изотермы δ в интервале плотностей $0{,}04 < |\Delta\rho| < 0{,}1$ остается постоянным, что характерно для изотермы, найденной при критической температуре. При построении описываемых кривых учитывалась конечная ширина пучка нейтронов, т. е. в логарифмическом масштабе представлялась зависимость $\Delta\mu = (h - h_м - \Delta h)\, g\rho_{кр}/P_{кр} = f(\Delta\rho)$, где $h_м$ — положение мениска; Δh — полуширина пучка нейтронов.

Изучение критической изотермы является одной из наиболее трудных задач при исследовании равновесных макроскопических свойств вещества, так как для ее получения и описания необходимо точное знание критической температуры и критической плотности вещества. Действительно, как замечено в работе [38], вариация значения критической плотности на 0,2 % качественно изменяет форму критической изотермы. Дополнительные трудности связаны с необходимостью учета гравитационного эффекта. Поэтому основными методами изучения формы критической изотермы являются оптический и диэлектрический методы, а при незначительной высоте пьезометра — также пьезометрический метод. Такие исследования немногочисленны, а результаты их порой носят противоречивый характер: наблюдалась как полная антисимметрия, так и отклонение от нее в противоположные направления. Не существует и единого мнения о степенной зависимости асимметричного члена уравнения критической изотермы.

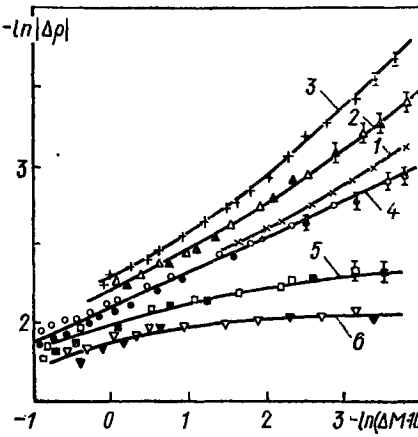


Рис. 3.9. Определение критической температуры этана методом Валласа и Майера (°С):
1 — 32,210; *2* — 32,206; *3* — 32,200; *4* — 32,197; *5* — 32,153; *6* — 32,122; △ ▽ □ ○ — для $\Delta\rho < 0$; ▲ ▼ ● ■ — для $\Delta\rho > 0$.

Вебер [626], Валлас и Майер [619] практически одновременно исследовали диэлектрическим методом критические изотермы соответственно O_2 и He^3. Согласно Веберу, в диапазоне плотностей $\Delta\omega\rho \leqslant 0{,}5$ критическая изотерма O_2 полностью антисимметрична. Однако в аналогичном, по-видимому, более точном эксперименте Валласа и Майера, было обнаружено отклонение критической изотермы от антисимметрии для $|\Delta\rho| \geqslant 0{,}25$. В интервале плотностей $0{,}02 < |\Delta\rho| < 0{,}25$ форма критической изотермы He^3 хорошо описывалась простой степенной зависимостью с $\delta = 4{,}16 + 0{,}1$, но для более широкого интервала плотностей $|\Delta\rho| < 0{,}6$ она аппроксимировалась выражением

$$\Delta\mu = D\Delta\rho\left(|\Delta\rho|^{\delta-1} - D_1\Delta\rho\,|\Delta\rho|^{\delta_1-2}\right), \qquad (3.3.1)$$

где $\delta = 4{,}16 \pm 0{,}1$; $\delta_1 = 6{,}16 \pm 0{,}5$; $D = 2{,}42$; $D_1 = 0{,}45$.

С помощью изменений $P - V - T$ исследовалась критическая изотерма SF_6 в интервале плотностей $0{,}03 < \Delta\rho < 0{,}15$. Высота пьезометра в этих экспериментах составляла 5 мм, что, естественно, сказалось на результатах измерений; вблизи $\rho_{кр}$ в достаточно широком интервале плотностей форма критической изотермы была линейной. При этом значение критической плотности определялось визуальным методом изменения направления движения мениска. В случае

определения таким методом значений критической плотности $\rho_{кр}$ авторам не удается наблюдать хорошую аппроксимацию экспериментальных данных уравнением типа (3.3.1) с единым первым членом для обеих ветвей изотермы.

При выборе в качестве $\rho_{кр}$ значения, найденного экстраполяцией «прямолинейного диаметра» $\rho^{\alpha}_{кр}$, такая аппроксимация оказалась возможной с помощью уравнения

$$\Delta\mu = D\Delta\rho\,|\,\Delta\rho\,|^{\delta-1}(1 + D_1^{\pm}\Delta\rho^{\delta_1^{\pm}}), \qquad (3.3.2)$$

где $D = 1{,}70 + 0{,}01$; $D_1^{+} = 0{,}009 + 0{,}001$; $D_1^{-} = 0{,}16 + 0{,}02$; $\delta = 4{,}30 + 0{,}01$; $\delta^{\pm} = 0{,}30 + 0{,}03$.

Ю. П. Благой и В. Н. Зозуля [38] выполнили $P - V - T$-исследования N_2 в более широком интервале плотностей $|\Delta\rho| < 0{,}65$. Высота пьезометра в этих экспериментах составляла 0,075 м. Для вычисления давления, соответствующего средней плотности заполнения пьезометра $\bar{\rho}$, учитывалось гидростатическое давление вышележащих слоев жидкости. Оно находилось интегрированием плотности по высоте камеры в предположении, что значение плотности, равное $\bar{\rho}$, находится посередине пьезометра. При этом использовалось соотношение $\partial\rho/\partial z = \rho/\left(\frac{\partial P}{\partial\rho}\right)_T$. Производная $(\partial P/\partial\rho)_T$ определялась графическим дифференцированием изотерм. Как и в других $P - V - T$-исследованиях критической изотермы, величина изменения химического потенциала $\Delta\mu$ была рассчитана с помощью графического интегрирования с учетом термодинамического соотношения $d\mu = -SdT + VdP$. Оказалось, что при использовании предположения $\rho_{кр} = \rho^{\alpha}_{кр}$ показатель δ для различных ветвей критической изотермы имеет разные значения: 4,31 и 4,24. В дальнейшем путем варьирования было найдено такое значение $\rho^{сим}_{кр}$, при котором параметры ведущего члена уравнений (3.3.1), (3.3.2) становятся равными, т. е. достигается условие асимптотической антисимметрии химического потенциала. Найденное симметризующее значение критической плотности составляло $\rho^{сим}_{кр} \approx 0{,}998\rho^{\alpha}_{кр}$. Экспериментальные данные хорошо описывались выражением

$$\Delta\mu = D\Delta\rho\,|\,\Delta\rho\,|^{\delta-1} - D_1^{\pm}\,|\,\Delta\rho\,|^{\delta_1^{\pm}}, \qquad (3.3.3)$$

где $\delta = 4{,}28 \pm 0{,}03$; $D = 2{,}25 + 0{,}10$; $\delta_1^{+} = 6{,}03 + 0{,}16$; $D_1^{-} = 1{,}3 + 0{,}2$; $D_1^{+} = 0{,}45 + 0{,}10$.

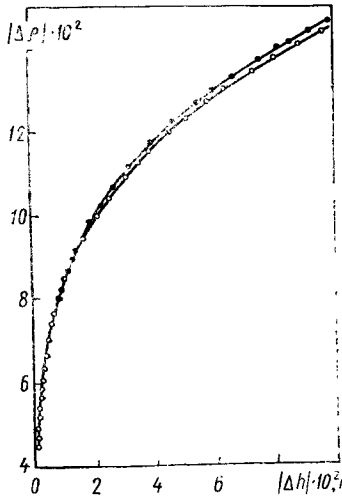


Рис. 3.10. Критическая изотерма CO_2:
● — $\Delta\rho > 0$; ○ — $\Delta\rho < 0$.

Таблица 3.1. Эффективные значения параметров критической изотермы этана

Интервал аппроксимации на $\Delta\rho$	$\delta_-^{эф}$	$D_-^{эф}$	$\delta_+^{эф}$	$D_+^{эф}$
0,16—0,13	4,65	0,21	4,46	0,12
0,15—0,12	4,64	0,20	4,46	0,12
0,14—0,11	4,63	0,19	4,47	0,12
0,13—0,10	4,62	0,19	4,48	0,13
0,12—0,09	4,61	0,18	4,50	0,13
0,10—0,07	4,59	0,18	4,50	0,14
0,09—0,06	4,58	0,17	4,52	0,14
0,08—0,05	4,57	0,17	4,51	0,14
0,07—0,04	4,56	0,16	4,52	0,14

Таким образом, вопрос как о существовании асимптотической области антисимметрии критической изотермы, так и об определении вида асимметричных поправок в первую очередь, по-видимому, связан с методом нахождения критической плотности.

Рассмотрим значения $\rho_{кр}$ для C_2H_6 и CO_2, которые определялись методом движения мениска. На рис. 3.10 представлена критическая изотерма CO_2, полученная в результате исследования гравитационного эффекта в этане методом пропускания медленных нейтронов при температуре образца $T = (32{,}197 + 0{,}001)$ °С. Как видно из рис. 3.10, критическая изотерма этана асимметрична, причем при одинаковых отклонениях плотности от критической для $\Delta\rho < 0$ величина $\Delta\mu^-$ больше, чем $\Delta\mu^+$ для $\Delta\rho > 0$. С целью определения параметров асимптотического уравнения критической изотермы найдены эффективные значения $\delta_\pm^{эф}$, $D_\pm^{эф}$ при приближении интервала аппроксимации к вершине изотермы. Результаты поиска, проведенного методом наименьших квадратов, представлены в табл. 3.1.

Ход изменения эффективных значений $\delta_\pm$, $D_\pm$ позволяет предположить значения параметров асимптотического уравнения критической изотермы этана: $\delta = 4{,}54 \pm 0{,}04$; $D = 0{,}157 \pm 0{,}022$ с учетом погрешности определения $\rho_{кр}$. В дальнейшем данные по критической изотерме обрабатывались методом наименьших квадратов по формуле (3.3.3), причем найденные значения D и δ были зафиксированы. Для свободных параметров $D_1^\pm$, $\delta_1^\pm$ были получены значения, представленные в табл. 3.2. Там же приведены результаты обработки критической изотермы CO_2.

Таблица 3.2. Параметры критической изотермы индивидуальных веществ

Вещество	D	δ	D_1^+	D_1^-	δ_1^+	δ_1^-
C_2H_6	0,157+0,22	4,54+0,04	0,15+0,06	0,20+0,08	6,11+0,30	6,11+0,30
CO_2	0,20+0,03	4,20+0,10	0,17+0,06	0,21+0,08	6,0+0,03	6,0+0,03

§ 4. Кривая сосуществования индивидуальных веществ

Успехи, достигнутые в последнее время в теории критических явлений и фазовых переходов второго рода, позволяют считать принципиально решенной задачу описания равновесных свойств индивидуальных веществ в области сильно взаимодействующих флуктуаций. На основе теории масштабных преобразований [184] ренормализационной группы [635] удалось понять основные закономерности кооперативных эффектов, вызванных корреляцией флуктуаций на больших расстояниях, в частности, вычислить явный вид масштабных функций уравнения состояния индивидуальных веществ и численные значения критических индексов в асимптотически близкой окрестности фазового перехода.

Остается невыясненной область применимости теории масштабных преобразований. Ответ на этот вопрос дает известный критерий Гинзбурга [184], согласно которому для $\tau \gg G_1 = \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^6$ (r_0 — радиус взаимодействия молекул; r_c — радиус корреляций флуктуаций плотности $\tau = (T - T_{кр})/T_{кр}$) справедлива теория самосогласованного поля [148], пренебрегающая флуктуациями. Подстановка в критерий Гинзбурга имеющихся экспериментальных данных [6] о радиусе корреляций в широком температурном интервале $10^{-6} < \tau < 10^{-2}$ показывает, что для индивидуальных веществ критерий Гинзбурга предсказывает адекватное описание равновесных свойств с помощью теории масштабных преобразований в широком температурном интервале. В связи с этим возникает необходимость расширения масштабной теории критических явлений (симметричного «скейлинга») путем введения в нее соответствующих неасимптотических поправок, связанных с описанием неасимптотической области, и асимметричных поправок, характеризующих отличие реальной системы от идеализированной («решеточного» газа). Теоретическое дополнение к симметричному «скейлингу» может быть проведено методом расширенных разложений [266], методом алгебры флуктуирующих величин [184], методом ренормализационной группы (РГ) [635], методом коллективных переменных [279]. При этом уравнение для кривой КС записывается в виде

$$\Delta\rho = \pm B_0 |\tau|^{\beta_0} + B_1 |\tau|^{\beta_1} \pm B_2 |\tau|^{\beta_2} + \cdots, \qquad (3.4.1)$$

где $\Delta\rho = (\rho - \rho_{кр})/\rho_{кр}$; знак «+» соответствует «жидкостной» ветви КС, «—» — газовой ветви КС. Различные варианты расширения теории симметричного «скейлинга» предсказывают отличающиеся друг от друга поправки к асимптотическому масштабному закону для КС. Например, показатель степени β_1 первой асимметричной поправки, определяющий степень сингулярности диаметра КС, в методе алгебры флуктуирующих величин $\beta_1 = 1 - \alpha$ (α — критический показатель теплоемкости), а в методе расширенного разложения [500] $\beta_1 = 2\beta_0$. Для критического показателя β_2 метод РГ дает $\beta_2 = \beta_0 + \Delta$, где $\Delta \approx 0{,}47$ [184], а метод расширенного разложения — $\beta_2 = \beta_0 +$

$+ 2\nu$ [266], где $\nu = 0{,}62$ [184]. Современное состояние теории расширенного «скейлинга» позволяет вычислить значения и более высоких поправок к симметричному «скейлингу». Так, для дальнейших асимметричных поправок в методе РГ получено $\beta_3 = 1$, $\beta_5 = 1 - \alpha + \Delta$, $\beta_7 = 2 - \delta\beta - \alpha + X$, где X — новый критический индекс.

С точки зрения экспериментальных исследований, КС индивидуальных веществ является одним из наиболее изученных аспектов равновесных свойств вещества. Вместе с тем наличие гравитационного эффекта — распределения плотности вещества по высоте вблизи критической температуры вещества — существенно усложняет прецизионные измерения КС и делает ряд экспериментальных методов неприменимым для изучения формы КС. Так, неучет гравитационного эффекта в методе $P - V - T$-измерений за счет усреднения плотности по высоте сосуда для сосуществующих фаз дает завышенные $\rho_{ж}^{сос}$ и заниженные значения $\rho_{г}^{сос}$, что деформирует вершину КС. Частично проблема получения прецизионных данных для сосуществующих плотностей остается в методах исследования гравитационного эффекта, что связано с получением информации от исследуемого слоя конечной ширины. Например, в лучших экспериментах по исследованию высотного распределения плотности вблизи критической точки диэлектрическим методом ширина исследуемого слоя составляет $\sim$0,2 мм. Такие же проблемы существуют и в оптических методах [67].

Для исследования формы КС C_2H_6, CO_2 может быть использован метод пропускания медленных нейтронов. Данные о плотности сосуществующих фаз при различных температурах могут быть получены из данных по пропусканию. Высота сформированного с помощью системы коллиматоров пучка нейтронов в различных сериях эксперимента варьировалась от 1 до 0,5 мм. Вблизи границы раздела фаз данные о пропускании нейтронов снимались с минимальным в эксперименте шагом по высоте 0,05 мм. Конечные размеры пучка нейтронов по высоте приводят к тому, что получаемая в эксперименте плотность $\rho^*(h, t)$ связана с действительным значением $\rho(h, t)$ соотношением

$$\rho^*(h, t) = \int \rho(h', t) R(h, h') dh', \qquad (3.4.2)$$

где $R(h, h')$ — функция разрешения. Условия коллимации на опыте были такими, что профиль пучка нейтронов по высоте был близок к прямоугольному. В связи с этим $R(h, h')$ аппроксимируется единичным прямоугольником с шириной 2Δ. Уравнение (3.4.1) при этом принимает вид

$$\rho^*(h, t) = \frac{1}{2\Delta} \int_{h-\Delta}^{h+\Delta} \rho(h', t) dh'. \qquad (3.4.3)$$

В качестве 2Δ выбирается ширина на половине высоты кривой dI_0/dh вблизи мениска. Такое описание все еще является неточным, так как зависимость наблюдаемой плотности от высоты нелинейна. Более точ-

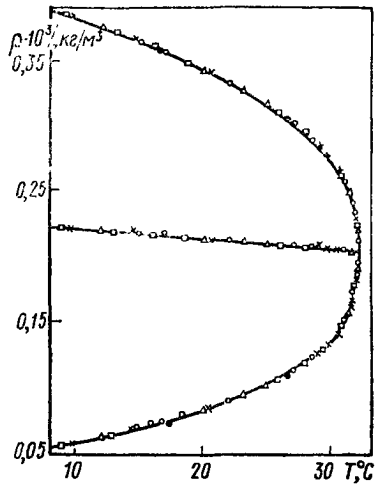


Рис. 3.11. Кривая сосуществования этана, полученная нейтронным методом при плотностях заполнения $\bar{\rho}$ (г/см³):
□ — 0,2303; × — 0,2155; △ — 0,2058; ○ — 0,1783.

ное описание требует сравнения с опытом величины

$$i^*(h,\ t) = \frac{1}{2\Delta}\int_{h-\Delta}^{h+\Delta} e^{-\rho(h',t)\sigma d}dh'. \qquad (3.4.4)$$

Относительные ошибки в плотности, возникающие при использовании (3.4.3) вместо (3.4.4), имеют порядок $\frac{1}{8}\{[\rho_ж - \rho_г]\ \sigma d\}^2$ и в условиях эксперимента достаточно малы по сравнению с погрешностью определения плотности $\sim 0{,}1$ %, поэтому при обработке использовалась формула (3.4.3).

Данные о КС этана, полученные методом пропускания медленных нейтронов, представлены на рис. 3.11. Обработка этих данных производилась следующим образом. В температурном интервале $10^{-4} < |\tau| < 10^{-3}$ данные аппроксимировались формулой $\rho_ж - \rho_г/2\rho_{кр} = B_0 |\tau|^{\beta_0}$. Методом наименьших квадратов найдены значения B_0, β_0 с учетом погрешностей определения $T_{кр}$, $\rho_{кр}$: $B_0 = 1{,}73 + 0{,}008$; $\beta_0 = 0{,}339 + 0{,}005$. В температурном интервале $10^{-3} < |\tau| < 8 \times 10^{-2}$ обработка данных производилась по формуле $\rho_ж - \rho_г/2\rho_{кр} = B_0 |\tau|^{\beta_0} + B_2 |\tau|^{\beta}$, при фиксированных значениях $B_0 = 1{,}73$; $\beta_0 = 0{,}339$. Проведенный таким образом поиск параметров неасимптотического члена уравнения КС с учетом погрешности определения $T_{кр}$, ρ привел к следующему: $B_2 = 0{,}85 \pm 0{,}05$, $\beta_2 = 0{,}88 \pm 0{,}06$. Однако указанные погрешности определения B_2, β_2, полученные при фиксированных значениях B_0, β_0, не следует считать полными. Так, значения $B_0 = 1{,}65$ и $\beta = 0{,}3$, возможные в основном благодаря существующей погрешности определения $T_{кр}$, приводят к разности $B_2 = 0{,}55$; $\beta_2 = 1{,}28$. Дальнейшая обработка экспериментальных данных производится методом наименьших квадратов по формуле (3.4.1). Для подбора свободных параметров B_0, B_1, B_2, β_0, β_1, β_2 можно выбрать в качестве начальных значений свободных параметров значения B_0, β_0, B_2, β_2 соответственно в интервалах: 1,65 — 1,81; 0,334—0,334; 0,8 — 0,93. Начальные значения β_1 задавались в интервале 0,87—0,95. Наилучшая аппроксимация достигалась при значениях $B_0 = 1{,}72 \pm 0{,}05$, $\beta_0 = 0{,}338 \pm 0{,}006$, $B_1 = 0{,}76 \pm 0{,}04$, $\beta_1 = 0{,}90 + 0{,}05$, $B_2 = 0{,}85 \pm 0{,}15$, $\beta_2 = 0{,}94 \pm 0{,}17$.

В температурном интервале $1{,}6 \cdot 10^{-5} < |\tau| < 6 \cdot 10^{-2}$ обработка данных по КС CO_2 дает вероятные значения параметров аппро-

ксимации (3.3.3), а также их погрешностей: $B_0 = 1{,}95 \pm 0{,}06$; $B_1 = 0{,}95 \pm 0{,}05$; $\beta_0 = 0{,}347 \pm 0{,}006$; $\beta_1 = 0{,}90 \pm 0{,}05$.

Определенные в температурном интервале $10^{-4} < |\tau| < 10^{-3}$ значения $\beta_0 = 0{,}338 \pm 0{,}006$ для C_2H_6 и $\beta_0 = 0{,}347 \pm 0{,}006$ для CO_2 согласуются со значениями $\beta_0 = 0{,}340 \pm 0{,}002$ для Ar [8]; $\beta_0 = 0{,}340 \pm 0{,}003$ для CO_2 [482], найденными в аналогичных интервалах приведенных температур. Можно предположить, что значение $\beta_0 = 0{,}340 \pm 0{,}005$ является универсальным при определении его в температурном интервале $10^{-4} < |\tau| < 10^{-3}$. Это значение совпадает с теоретическим значением $\beta = 0{,}340$, полученным методом РГ в квадратичном по ε ($\varepsilon = 4 - d$, где d — размерность пространства) приближении, но отличается от расчетов по n — векторной модели теории трехмерного силового поля ($\beta = 0{,}325 \pm 0{,}001$).

В температурном интервале $10^{-4} < |\tau| < 10^{-2}$ найдено значение $\beta_1 = 0{,}90 \pm 0{,}005$ для CO_2 и C_2H_6, которое согласуется с $\beta_1 = 0{,}77 \pm 0{,}13$ для CO_2 [482].

Получение тех или иных значений критических показателей уравнения КС зависит от погрешности величин $\rho_{ж}^{сос}(\tau)$, $\rho_{г}^{сос}(\tau)$, $\rho_{кр}$, $T_{кр}$, а также от методики обработки экспериментальных данных. Как правило, при обработке данных по КС уравнение (3.4.1) разбивают на два уравнения, описывающих соответственно симметричную и асимметричную части КС, причем правильность «разбиения» экспериментального массива данных существенным образом зависит от погрешности определения критических параметров $T_{кр}$, $\rho_{кр}$, особенно от $\rho_{кр}$.

При определении критических индексов и амплитуд симметричных асимптотических и неасимптотических членов уравнения КС существенную роль играет выбор температурного интервала, в котором поправка к асимптотическому члену несущественна. Погрешность определения критического индекса и амплитуды асимптотического члена уравнения (3.3.3) значительно влияет на погрешность отделения первой неасимптотической и асимметричной поправки в уравнении КС, так как их вклад в (3.3.3) $\Delta\rho_{неас}/\Delta\rho = (1—10)$ % в интервале температур $10^{-2} < |\tau| < 10^{-1}$. При дальнейшем приближении к критической точке их вклад становится незначительным. В связи с этим представляется перспективным для определения вида асимметричной части уравнения КС применение разностных методов, т. е. таких, которые позволяли бы автоматически получать температурную зависимость разности плотностей сосуществующих фаз. К ним относятся метод движения мениска [40] и метод дифференциального лазерного рефрактометра [379], применение которого в настоящее время ограничено изучением КС жидкость — жидкость.

Однозначное определение критических индексов и амплитуд последующих поправочных членов затруднено как большими погрешностями современного эксперимента, так и трудностями, связанными с нахождением интервала температур, в котором вклад последующей поправки незначителен по сравнению с вкладом предыдущей.

§ 5. Изотермическая сжимаемость вдоль критической изохоры. Масштабная функция гравитационного эффекта

Изотермическая сжимаемость, характеризующая отклик системы на внешнее воздействие, определяется выражением

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T. \qquad (3.5.1)$$

При исследовании ее температурной зависимости возможны по крайней мере три подхода. Первый основан на связи интенсивности рассеяния электромагнитного излучения с изотермической сжимаемостью. Возможны также исследования температурной зависимости K_T оптическим методом Теплера, в котором наблюдаемые градиенты плотности $\partial\rho/(\partial z)$ связаны с K_T соотношением $(\partial\rho/\partial z)_T = -g\rho_{кр}^2 K_T$. Кроме того, возможно численное дифференцирование данных прямых $P - V - T$-измерений.

Значения критического показателя γ для сжимаемости при корректной постановке эксперимента, как правило, не зависят ни от метода исследования, ни от объекта. Например, оптическим методом Теплера и методом светорассеяния были получены для пентана соответственно значения $\gamma = 1{,}25 \pm 0{,}10$; $\gamma = 1{,}22 \pm 0{,}05$ [67], а данные для $P - V - T$ по He^3 позволили определить $\gamma = 1{,}18 \pm 0{,}08$ [619] в температурном интервале $3 \cdot 10^{-4} < \tau < 10^{-1}$. Вместе с тем неучет гравитационного эффекта при получении таких данных значительно искажает значение критического показателя γ. Так, дифференцируя данные для $P - V - T$ по SF_6, полученные с помощью пьезометра высотой 6 мм, можно определить в температурном интервале $10^{-3} < |\tau| < 10^{-2}$ показатель $\gamma = 1{,}16 \pm 0{,}03$, а для $10^{-4} < |\tau| < 10^{-3}$ он равен $0{,}96 \pm 0{,}03$.

Проведенные с учетом гравитационного эффекта $P - V - T$-исследования N_2 [38] позволили обнаружить отклонение от простого закона температурной зависимости K_T в интервале $7 \cdot 10^{-4} < |\tau| < 1 \cdot 10^{-1}$. Эти данные аппроксимировались выражением

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = (\rho_{кр}^2 K_T)^{-1} = \Gamma\tau^{\gamma} + \Gamma_1\tau^{\gamma_1}, \qquad (3.5.2)$$

где $\gamma = 1{,}19 \pm 0{,}01$; $\gamma_1 = 1{,}8 \pm 0{,}1$; $\Gamma = 13{,}1 \pm 0{,}5$; $\Gamma_1 = 5 \pm 1$.

Нейтронные исследования гравитационного эффекта в C_2H_6 позволили изучить поведение изотермической сжимаемости вдоль критической изохоры. Значение производной в (3.5.1) определяют методом численного дифференцирования кривых профиля плотности по высоте при $T > T_{кр}$ вблизи $\rho_{кр}$:

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta\rho} = \frac{g\rho_{кр}\Delta h}{P_{кр}\Delta\rho}. \qquad (3.5.3)$$

Данные анализа кривых профиля плотности по высоте в температурном интервале $10^{-4} < |\tau| < 10^{-3}$ представлены на рис. 3.12.

Аппроксимация полученных данных выражением $\Delta\mu/\Delta\beta = \Gamma\tau^{\gamma}$ позволила определить показатели: $\gamma = 1{,}21 \pm 0{,}05$; $\Gamma = 2{,}1 \pm 0{,}4$.

Теория масштабных преобразований предсказывает наличие масштабных законов для поведения всех термодинамических свойств вещества. Проверка выполнимости этих законов является одной из задач экспериментальных исследований поведения равновесных свойств вблизи критической точки. Так, теория предсказывает масштабный закон для химического потенциала

$$\frac{\Delta\mu}{\tau^{\beta\delta}} = g(y)\,\mathrm{sign}\,\Delta\rho, \qquad (3.5.4)$$

где $\Delta\mu = \mu(\rho, T) - \mu(\rho_{кр}, T)$; $y = \Delta\rho/\tau$.

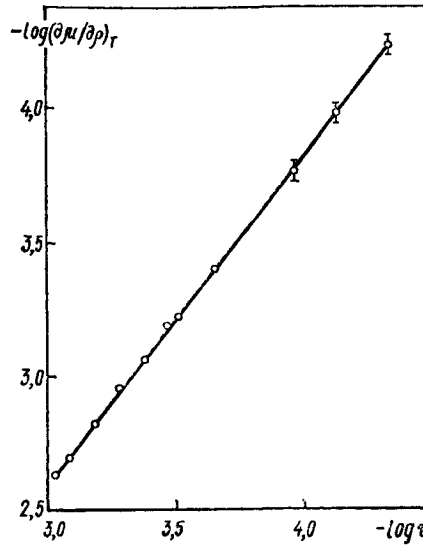


Рис. 3.12. Определение критического показателя γ для этана из данных о профиле плотности по высоте.

Обработка экспериментальных данных по N_2O, CO_2, SF_6, Xe с помощью выражения (3.5.4) предполагает наличие для всех веществ одних и тех же предельных значений: $\beta = 0{,}35$, $\delta = 5$. При $y > 4$ $g(y) \sim y^{\delta}$, а при $y < 0{,}2$ имеем $g(y) \sim y$. Такое поведение масштабной функции согласуется с теоретическими предсказаниями ее асимптотик.

Изучая гравитационный эффект в циклопентане методом светорассеяния, авторы [67] построили масштабную функцию $g(y^*) = \Delta\mu/\tau^{\beta\delta}$, где в качестве аргумента использовалась некоторая эффективная масштабная переменная $y^* = k\Delta\rho/\tau^{\beta}$ (k — константа эксперимента). М. А. Анисимов [8] обработал экспериментальные данные по Ar с целью построения масштабной функции химического потенциала, теплоемкости, теплопроводности.

Современные теории критических явлений [143] предсказывают масштабные законы поведения различных физических свойств при подходе к критической точке. Так, масштабное уравнение для гравитационного эффекта может быть представлено [139] в виде

$$\Delta\rho(z, \tau) = \tau^{\beta}\varphi(u), \qquad (3.5.5)$$

где $\Delta\rho = (\rho - \rho_{кр})/\rho_{кр}$ — безразмерное отклонение плотности жидкости или газа от критического значения; $\tau = (T - T_{кр})/T_{кр}$ — безразмерное отклонение температуры от критической; $z = \rho_{кр}gh/P_{кр}$ — безразмерная высота, отсчитанная от уровня максимального градиента плотности. В (3.5.5) $\varphi(u)$ — масштабная функция аргумента $u =$

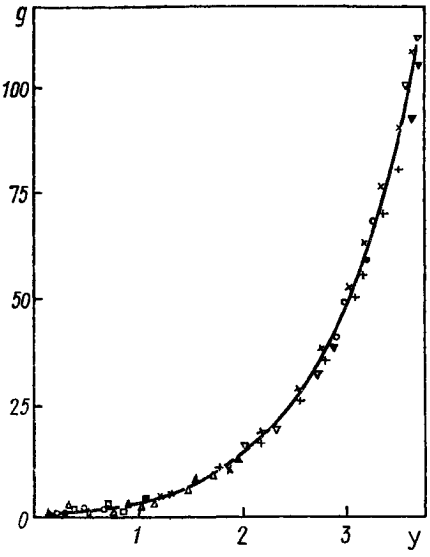


Рис. 3.13. Масштабная функция химического потенциала этана, построенная по изотермам высотной зависимости плотности при температуре (°С):
□ ■ — 32,361; △ ▲ — 32,257; ○ ● — 32,210; ▽ ▼ — 32,200; + × — 32,197; □ △ ○ ▽ × — для $\Delta\rho < 0$; ■ ▲ ● ▼ — для $\Delta\rho > 0$.

$= z/|\tau|^{\beta\delta}$, имеющая следующие асимптотики:

$$\varphi(u) = \begin{cases} u & \text{при } z \ll \tau^{\beta\delta}, \\ u^{1/\delta} & \text{при } z \gg \tau^{\beta\delta}, \\ \text{const} & \text{при } z = 0,\ \tau < 0. \end{cases} \qquad (3.5.6)$$

Здесь β, δ — критические показатели КС жидкость — пар и критической изотермы. Такое описание гравитационного эффекта производится в асимптотических областях, которые соответствуют выделенным термодинамическим направлениям (критическая изохора, критическая изотерма, КС). Более общий подход в описании гравитационного эффекта возможен благодаря использованию параметрического представления [563] масштабного уравнения состояния. При таком описании не требуется выделения конкретного термодинамического направления, однако окончательные формулы при этом громоздкие и мало пригодные для сравнения с экспериментальными данными. В рамках масштабной гипотезы экспериментальные данные о гравитационном эффекте, полученные нами при различных $T > T_{кр}$, могут быть сведены к единой кривой. С этой целью запишем уравнение (3.5.4) в виде

$$z/\tau^{\beta\delta} = g(y)\,\mathrm{sign}\,\Delta\rho, \qquad (3.5.7)$$

где $y = \Delta\rho(z, \tau)/\tau^{\beta}$ — масштабная переменная; $g(y)$ — масштабная функция, имеющая асимптотики

$$g(y) = \begin{cases} y & \text{при } \Delta\rho \ll \tau^{\beta}, \\ y^{\delta} & \text{при } \Delta\rho \gg \tau^{\beta}. \end{cases} \qquad (3.5.8)$$

С помощью (3.5.6) нами при $0{,}03 < |\Delta\rho| < 0{,}16$, $10^{-4} < \tau < 10^{-3}$ построена масштабная функция $g(y) = |\Delta\mu|/\tau^{\beta\delta}$ гравитационного эффекта в этане для $y = |\Delta\mu|/\tau^{\beta}$ (рис. 3.13). Анализ масштабной функции $g(y)$ показал, что в пределах погрешности эксперимента асимптотики (3.5.8) достигаются при $y < 1$ ($g(y) \sim y$) и при $y > 3$ ($g(y) \sim y^{\delta}$). Следует отметить, что при $y > 3{,}5$ экспериментальные данные для $\Delta\rho > 0$ и $\Delta\rho < 0$ систематически отклоняются от единой масштабной функции $g(y)$ в противоположных направлениях. Это свидетельствует о необходимости введения асимптотических поправок в феноменологическое масштабное уравнение (3.5,7).

§ 6. Рассеяние нейтронов вблизи критической точки парообразования

Интенсивность рассеяния нейтронов $I(q)$ связана с корреляционной функцией $G(r)$ или функцией рассеяния (структурным фактором $S(q)$) выражением

$$I(q) \sim \frac{1}{\rho} \int dr e^{-iqr} G(r) \equiv \frac{1}{\rho} S(q), \qquad (3.6.1)$$

где $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2$ — изменение волнового вектора нейтрона при рассеянии; θ — угол рассеяния; λ — длина волны нейтрона. В общем случае структурный фактор зависит от температуры и в рамках масштабной гипотезы может быть представлен в виде

$$S(q, \tau) = A\tau^{-\gamma} g(x). \qquad (3.6.2)$$

Здесь $g(x)$ — универсальная корреляционная масштабная функция аргумента $x = qR_c$ с нормировкой $g(0) = 1$; R_c — радиус корреляции; γ — критический показатель сжимаемости. Для корреляционной масштабной функции $g(x)$ предложено несколько теоретических приближений, каждое из которых при $x \to \infty$ имеет асимптотическое поведение:

$$g_\infty(x) = C_1 x^{-(2-\eta)}, \qquad (3.6.3)$$

где η — критический показатель. Фишер (см. [8]) предложил для масштабной функции $g(x)$

$$g_\Phi(x) = D(1 + x^2)^{-(1-\eta/2)}, \qquad (3.6.4)$$

которое при малых значениях x переходит в приближение, соответствующее теории рассеяния Орнштейна — Цернике:

$$g_{О-Ц}(x) = E(1 + x^2)^{-1}. \qquad (3.6.5)$$

Для больших значений x корреляционная масштабная функция аппроксимируется формулой Фишера — Лангера

$$g_{Ф-Л}(x) = C_1 x^{-(2-\eta)} [1 + C_2 x^{-(1-\alpha)/\nu} + C_3 x^{-1/\nu}], \qquad (3.6.6)$$

где α, ν — критические показатели; C_1, C_2, C_3 — некоторые коэффициенты. Для C_2, C_3 приближенными методами трехмерной модели Изинга получены значения $C_2 = 1{,}773$; $C_3 = -2{,}745$.

Основной особенностью критических явлений в индивидуальных веществах является значительный рост флуктуаций плотности больших размеров ($R_c \sim 0{,}10$ нм). Это приводит к увеличению интенсивности рассеяния как электромагнитного излучения, так и медленных нейтронов при малых значениях передачи волнового вектора q. Параметры эксперимента по рассеянию удобно анализировать с помощью qR_c-диаграммы (рис. 3.14). В плоскости qR_c^{-1} можно выделить три асимптотические области, в которых парная корреляционная функция $G(r)$ или ее фурье-образ обнаруживает различное характеристическое поведение. Корреляционная функция $G(r)$ или ее фурье-

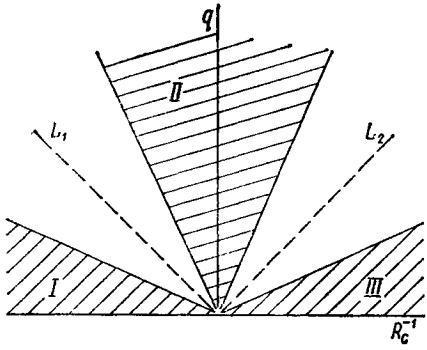


Рис. 3.14. qR_c-диаграмма:

I — низкотемпературная гидродинамическая область ($qR_c \ll 1$); *II* — критическая область ($qR_c \gg 1$); *III* — высокотемпературная гидродинамическая область ($qR_c \ll 1$).

образ могут быть определены на основании изучения их поведения в трех асимптотических областях (*I—III*, рис. 3.14). Эти области в qR_c^{-1}-пространстве задаются выражениями: $qR_c \ll 1$, $T < T_{кр}$; $qR_c \gg 1$, $T \approx T_{кр}$; $qR_c \ll 1$, $T > T_{кр}$. Асимптотические функции этих областей в qR_c^{-1}-пространстве сшиваются по линиям L_2, на которых $qR_c = 1$. Асимптотические области *I* и *III* относятся к явлениям, происходящим на расстояниях r, больших по сравнению с радиусом корреляции R_c, и представляют собой динамические области. Область *II* относится к явлениям, происходящим на расстояниях, малых по сравнению с R_c, но больших по сравнению с межмолекулярным расстоянием a, и является критической областью.

Таким образом, для правильного определения асимптотического поведения парной корреляционной функции $G(r)$ или ее фурье-образа при исследовании критических явлений необходима постановка таких экспериментов, параметры которых находились бы в критической области qR_c^{-1}-пространства. Рассеяние медленных нейтронов более удобно при изучении критической области $qR_c \gg 1$, так как по сравнению с оптическими в нейтронных экспериментах достигаются большие значения q. Однако в нейтронных экспериментах удовлетворяется условие $qa \ll 1$ или эквивалентное ему требование, согласно которому на малоугловое рассеяние нейтронов не должны влиять эффекты ближнего порядка в жидкостях. Действительно, в типичных экспериментах по когерентному рассеянию медленных нейтронов в жидкостях первый максимум интенсивности когерентного рассеяния находится при $q \sim 2\text{Å}^{-1}$, поэтому при $q \sim 1\text{Å}^{-1}$ нет влияния структурных свойств жидкости на малоугловое рассеяние нейтронов.

В работе [51] приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости малоуглового рассеяния медленных нейтронов в CO_2 вблизи критической точки жидкость — пар. Изучалось рассеяние монохроматических нейтронов с длиной волны $\lambda = 0{,}15$ нм на угол рассеяния $\theta = (1{,}5 \pm 0{,}4)°$. Критическое состояние CO_2 реализовалось при критических параметрах $T_{кр}$, $\rho_{кр}$, определенных при исследовании гравитационного эффекта в CO_2.

На рис. 3.15 представлена температурная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния. Обработка экспериментальных данных на КС CO_2 по формулам (3.6.2) и (3.6.6) при $x < 1$ позволяет определить критический индекс изотермической сжимаемости $\gamma = 1{,}13 \pm 0{,}09$ из данных по малоугловому рассеянию нейтронов в CO_2.

Температурная зависимость малоуглового рассеяния нейтронов вблизи критической точки жидкость — пар является частным проявлением температурной зависимости индикатрисы когерентного рассеяния нейтронов. Эксперимент по исследованию рассеяния нейтронов в CO_2 показал, что при подходе к критической точке CO_2 индикатриса когерентного рассеяния медленных нейтронов в интервале $\theta = (9{,}5 \pm 116{,}5)°$ существенно деформируется, вытягивается в сторону малых углов рассеяния.

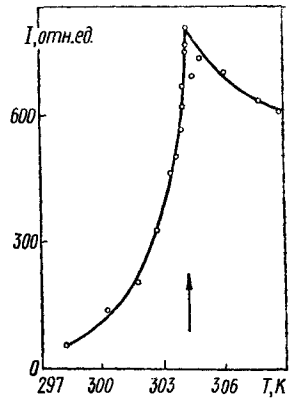


Рис. 3.15. Температурная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов в CO_2 при температурах, близких к критической.

Стрелкой показана $T^{кр}$ для CO_2.

Интерес представляет получение температурной зависимости полного сечения σ взаимодействия медленных нейтронов с молекулами вещества. В ранее изложенных экспериментах по исследованию гравитационного эффекта методом пропускания медленных нейтронов предполагалось, что $\sigma \neq \sigma(T)$. В противном случае эту зависимость необходимо учитывать в формулах (3.1.2), (3.1.6), что усложнило бы интерпретацию данных о высотной зависимости пропускания $P(h)$ при различных температурах. Так как в эксперименте по исследованию гравитационного эффекта при различных температурах масса вещества в образце есть величина постоянная, то с учетом рассеяния нейтронов на стенках образца полное сечение σ находим из системы уравнений

$$P_0 = \exp\{-\Sigma l\},$$

$$P_1 = \exp\{-\Sigma l - \bar{N}\sigma\},$$

$$P(h,\ T) = \exp\{-N(h,\ T)\,\sigma(T)\,x - \Sigma l\},$$

$$\int_0^H N(h,\ T)\,S dh = m, \qquad (3.6.7)$$

где P_0 — пропускание пустого образца; P_1 — пропускание образца с исследуемым веществом при $T_\infty \gg T_{кр}$, когда вещество равномерно распределено по образцу с численной плотностью $\bar{N} = \frac{NAm}{\mu}$; m — масса исследуемого вещества; μ — молекулярный вес; $P(h,\ T)$ — пропускание исследуемого образца на высоте h при температуре T; σ_∞ — сечение взаимодействия медленных нейтронов с молекулами исследуемого вещества при температуре T_∞. Решая систему (3.6.7), получаем

$$\frac{\sigma(T)}{\sigma_\infty} = \frac{\int_0^H \ln[P(h,\ T)/P_0]\,dh}{H \ln[P_1/P_0]}. \qquad (3.6.8)$$

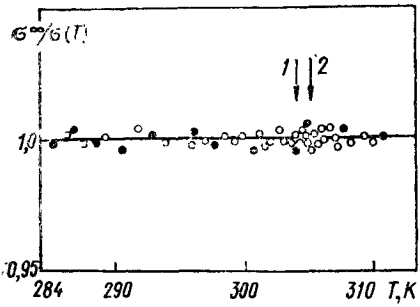


Рис. 3.16. Зависимость $\sigma^{\infty}/\sigma\,(T)$ от температуры:

● — C_2H_6; ○ — CO_2; *1* — $T^{кр}$ для CO_2; *2* — $T^{кр}$ для C_2H_6.

Подстановка экспериментальных данных, полученных при изучении гравитационного эффекта в CO_2, C_2H_6, позволяет экспериментально исследовать $\sigma = \sigma\,(T)$. Полученные результаты представлены на рис. 3.16. Как видно из рисунка, в широком температурном интервале, включающем критическую температуру, сечение рассеяния в расчете на одну молекулу CO_2 или C_2H_6 не зависит от температуры и не имеет особенности в точке фазового перехода жидкость — пар, что позволяет в формулах (3.1.2) и (3.1.6) при учете гравитационного эффекта считать $\sigma \neq \sigma\,(T)$.

Таким образом, для понимания критических явлений большое значение сохраняют полуфеноменологические идеи масштабных преобразований. До настоящего времени было проведено много экспериментальных исследований однокомпонентных жидкостей. Результаты показали, что макроскопические следствия, вытекающие из теории масштабных преобразований, хорошо согласуются с экспериментом, а следовательно, и микроскопические представления, лежащие в основе масштабной теории, в целом правильно отражают основные особенности поведения индивидуальных веществ вблизи критической точки жидкость — пар.

Наиболее удобным объектом экспериментального исследования некоторых общих закономерностей, присущих критическим явлениям, служит критическая точка жидкость — пар. В частности, вблизи критической точки удобно изучать полевые и температурные зависимости параметра порядка. Однако на пути реализации соответствующих измерений встречаются трудности, обусловленные аномальным ростом сжимаемости радиуса корреляции флуктуаций плотности вещества вблизи критического состояния. Возникающий вследствие этого гравитационный эффект затрудняет проведение стандартных $P - V - T$-измерений, что требует развития новых методов исследования вещества, в частности метода пропускания и рассеяния медленных нейтронов. В то же время изученное распределение свойств вещества на высоте, вызываемое гравитационным полем, можно использовать для получения ценной информации с помощью уравнения состояния вблизи критической точки жидкость — пар. Это важно как для решения задач молекулярной физики, так и для практических применений, связанных с разработкой новых технологических процессов.

Глава 4*

КРИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

§ 1. Методы изучения равновесных свойств растворов

В последние годы благодаря введению гипотезы изоморфизма критических явлений [8] достигнут прогресс в описании фазовых переходов в сложных объектах с большим числом независимых переменных на основе теории масштабных преобразований [184], развитой для систем с изолированной критической точкой. Согласно гипотезе изоморфности, зависимость термодинамических потенциалов указанных объектов от соответствующим образом выбранных изоморфных переменных [267] должна иметь такой же функциональный вид, как для некоторой «идеальной» системы. В качестве такой системы при описании поведения растворов в критической области может быть выбрана однокомпонентная жидкость, изоморфная модели решеточного газа (критическая точка жидкость — газ) и несжимаемого бинарного сплава (критическая точка жидкость — жидкость). Недавние исследования показали, что в роли «идеальных» систем может выступать также ряд моделей с несколькими взаимодействующими параметрами порядка. Гипотеза изоморфизма критических явлений предсказывает также отличие характера аномального поведения термодинамических потенциалов раствора вблизи критической точки от характера аномалий соответствующих величин однокомпонентной жидкости в случае, если термодинамические переменные, задаваемые условиями эксперимента, не совпадают с изоморфными переменными смеси.

При определенном выборе компонентов бинарной смеси задача исследования характера сингулярности зависимости численной плотности бинарных смесей, а также парциальной численной плотности ее компонентов от температуры может быть решена с помощью метода пропускания медленных нейтронов.

Вблизи критической точки парообразования бинарных растворов вследствие аномального увеличения сжимаемости вещества в гравитационном поле возникает высотное распределение как плотности раствора $\rho = \rho(h, T)$, так и парциальной численной плотности $N_1 = N_1(h, T)$; $N_2(h, T)$ компонентов бинарной смеси. Численную плотность компонентов на пограничной кривой кможно получить, иссле-

* Глава 4 написана в соавторстве с Л. А. Булавиным.

дуя зависимости $N_1(h)$, $N_2(h)$ при различных температурах $T \leqslant T^{кр}$, где $T^{кр}$ — критическая температура смеси.

В методе пропускания медленных нейтронов высотная зависимость парциальной численной плотности компонентов бинарной смеси при различных температурах может быть найдена в результате решения уравнений, каждое из которых соответствует определенным этапам нейтронного эксперимента:

$$\begin{gathered} i_0 = i_0^0 \exp\{-\Sigma l\}, \\ i^1 = i_0^1 \exp\{-\overline{N}_1\sigma_1 x - \Sigma l\}, \\ i^2 = i_0^2 \exp\{-N_1\sigma_1 x - \overline{N}_2\tau_2 x - \Sigma l\}, \\ i(h,\ T) = i_0 \exp\{-N_1(h_1 T)\,\sigma_1 x - N_2(h_1 T)\,\sigma_2 x - \Sigma l\}, \end{gathered} \tag{4.1.1}$$

где Σ — макроскопическое сечение взаимодействия нейтронов со стенками образца толщиной l; σ_1, σ_2 — сечения взаимодействия нейтронов соответственно с молекулами первого и второго компонентов смеси; x — толщина образца; $i_0^0 = \dfrac{I_0^0}{M_0^0}$, $i^0 = \dfrac{I^0}{M^0}$ — нормированные на показания монитора M интенсивности пучка нейтронов до и после контейнера при изменениях с пустым образцом; i_0 — то же при изменениях с образцом, заполненным первым компонентом, равномерно распределенным по объему образца со средней численной плотностью $\overline{N}_1$; i_0^2, i^2 — те же величины, полученные при измерениях с бинарной смесью при $T \gg T^{кр}$, когда плотность смеси равномерно распределена по объему образца; $i(h,\ T)$ — та же величина, полученная при прохождении узкого пучка нейтронов на высоте h, отсчитанной от уровня положения границы раздела фаз для температур $T \leqslant T^{кр}$. Средние значения численной плотности $\overline{N}_1$ и $\overline{N}_2$ определяются в эксперименте по известным значениям объема образца V, масс m_1, m_2 компонентов смеси в образце (плотность заполнения) выражением

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{1}{N_A}(\overline{N}_1\mu_1 + \overline{N}_2\mu_2), \tag{4.1.2}$$

где N_A — число Авогадро; μ_1, μ_2 — молекулярная масса компонентов.

Решая систему (4.1.1), получаем

$$N_1(h,\ T) = N_1 \frac{\ln\left[\dfrac{i(h,\ T)\,i_0^0}{i_0 i^0}\right] + \dfrac{N_2(h,\ T)}{\overline{N}_2}\ln\left[\dfrac{i^1 i_0^2}{i_0^1 i^2}\right]}{\ln\left[\dfrac{i^1 i_0^0}{i_0^1 i^0}\right]}. \tag{4.1.3}$$

Если $\sigma_1 \gg \sigma_2$, то второе слагаемое числителя в (4.1.3) является малой величиной по сравнению с первым слагаемым, так как $i_1/i_0^1 \approx i^2/i_0^2$. При этом метод пропускания медленных нейтронов позволяет исследовать высотную зависимость парциальной численной плот-

ности компоненты с большим нейтронным сечением. Такой случай может быть реализован для смеси CO_2 — ^3He ($\sigma_1/\sigma_2 \approx 36$; $\sigma_{He^3} \approx \approx 5\ 400$ бн; $\sigma_{CO_2} \approx 13$ бн [77]).

При $\sigma_1 > \sigma_2$ в формуле (4.1.3) второе слагаемое числителя не является малой величиной и его необходимо учитывать. Для правильного учета поправочного члена в (4.1.3) требуется дополнительный эксперимент, позволяющий исследовать распределение плотности бинарного раствора при различных температурах. При этом наличие экспериментальных данных численной плотности всей смеси $N = N(h, T)$ дает возможность вычислить парциальную численную плотность компонента с большим нейтронным сечением по формуле, которую нетрудно получить из (4.1.3):

$$N_1(h, T) = \overline{N}_1 \frac{N_2 \ln [P(h, T)/T_0] + N(h, T) \ln [P_1/P_2]}{\overline{N}_2 \ln [P_1/P_0] + \overline{N}_1 \ln [P_1/P_2]}. \quad (4.1.4)$$

Здесь P_0 — пропускание пустого контейнера; P_1 соответствует измерению с образцом, заполненным равномерно распределенным по объему образца первым компонентом смеси, с численной плотностью N_1; P_2 — полученная величина пропускания в измерениях с бинарной смесью при $T \gg T_{кр}$, когда смесь равномерно распределена по объему образца со средней численной плотностью (плотностью заполнения) $\overline{N} = \overline{N}_1 + \overline{N}_2$.

В случае $\sigma_1 \approx \sigma_2$ метод пропускания медленных нейтронов не позволяет исследовать высотное распределение плотности отдельных компонентов раствора, однако с его помощью можно корректно исследовать высотное распределение плотности всей смеси $N(h, T) = N_1(h, T) + N_2(h, T)$. Существующая сильная зависимость полного нейтронного сечения от изотопного состава дает возможность подбора такой пары компонентов бинарного раствора, для которой $\sigma_1 \approx \sigma_2$, но при изотопной замене $\sigma_1 \gg \sigma_2$. Это позволяет с помощью метода пропускания медленных нейтронов исследовать температурную и полевую зависимость как плотности раствора, так и парциальной численной плотности его компонентов.

§ 2. Распределение плотности по высоте в бинарных растворах вблизи критической точки парообразования

Экспериментальные исследования гравитационного эффекта в растворах впервые были проведены посредством теневого метода Теплера [274]. При этом измерялся высотный градиент показателя преломления, а затем по формуле Лоренц — Лорентца находилось распределение плотности по высоте. Зависимость показателя преломления от состава не учитывалась вследствие близости удельных рефракций компонентов. Было установлено, что вблизи критического состояния в камере высотой 6 см отклонение плотности раствора от критического значения при $T = T_{кр}$ достигает 10—15 %. При близких значениях удельных рефракций распределение плотности по высоте бинарных растворов вблизи критической точки жидкость — пар может

быть исследовано и с помощью светорассеяния [7]. Данные о высотном распределении парциальной плотности компонентов раствора вблизи критической точки парообразования в литературе отсутствуют, что связано с трудностями получения подобной информации.

Метод пропускания медленных нейтронов использован для исследования гравитационного эффекта в бинарных растворах. В качестве объекта исследования были выбраны системы CO_2 — He, CO_2 — He, CO_2 — C_2H_6, CO_2 — $^{10}BF_3$ при различных концентрациях растворителя CO_2. Одним из основных условий для выбора пары компонентов бинарных растворов являлось наличие сильного нейтронного контраста компонентов ($\sigma_{He} \gg \sigma_{CO_2}$, $\sigma_{BF_3} \gg \sigma_{CO_2}$). Это позволяло исследовать высотное распределение парциальной численной плотности компонента с большим нейтронным сечением. Чистота растворителя CO_2, как видно из хроматографического анализа, составляет 99,95 %. Для приготовления смесей использовался газ $^{10}BF_3$, содержащий, согласно паспортным данным, не менее 99,6 % основного вещества с обогащением изотопом ^{10}B (86 + 1) %, а также газ He различного изотопного состава.

В экспериментах исследовалась высотная зависимость пропускания медленных нейтронов растворами 2,46 % $^3He + CO_2$, 2,46 % $^2He + CO_2$, 3,30 % He + CO_2, 3,30 % $^3He + CO_2$, 3,56 % $^{10}BF_3 + CO_2$, 5,19 % $^{10}BF_3 + CO_2$.

В ходе измерений для различных приведенных температур получены кривые высотной зависимости пропускания нейтронов исследуемыми смесями (рис. 4.1, 4.2). Время термостатирования образца, необходимое для получения равновесного распределения плотности по высоте (и высотной зависимости пропускания), изменялось от 2 ч при $T \ll T_{кр}$ до ~50 ч при $T \approx T_{кр}$. Считалось, что равновесное распределение плотности по высоте достигнуто, если результаты повторных измерений профиля пропускания в пределах случайных погрешностей совпадали с результатами предыдущих измерений.

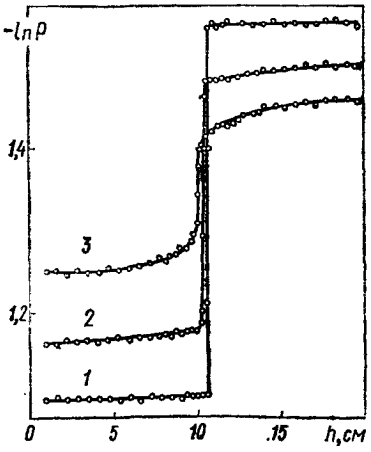


Рис. 4.1. Высотная зависимость пропускания медленных нейтронов образцом, заполненным смесью 97,54 % CO_2 + 2,46 % ^3He при температурах (К):
1 — 301,273; *2* — 303,463; *3* — 304,367.

Как видно из рис. 4.1, в отличие от данных эксперимента по исследованию гравитационного эффекта в индивидуальных веществах пропускания газовой фазы системы CO_2 — ^3He меньше, чем пропускание жидкой фазы. Это свидетельствует о преимущественном распределении ^3He в газовой фазе. Высотная зависимость пропускания системы CO_2 — BF_3 (рис. 4.2) качественно повторяет аналогичные данные для растворителя CO_2. Значения парциальной числен-

ной плотности N_1 (h, T) для компонента бинарной смеси с большим полным сечением взаимодействия медленных нейтронов можно получить, подставляя данные о пропускании в формулу (4.1.4). Для смеси ^3He — CO_2 (при малых концентрациях ^3He) второе слагаемое в (4.1.4) не является малой величиной и его необходимо учитывать. Правильный учет поправочного члена в указанной формуле возможен после проведения эксперимента по исследованию высотной зависимости плотности всей смеси $N = N(h, T)$, который представляет также самостоятельный интерес. С этой целью в контейнер-термостат одновременно с образцом, заполненным смесью $^3He - CO_2$ с выбранной концентрацией, помещался другой, аналогичный первому образец, заполненный смесью изотопов He и CO_2, с такой же концентрацией CO_2. Смесь изотопов He приготавливалась в такой концентрации, что эффективное сечение взаимодействия медленных нейтронов со «средней» молекулой смеси составляло ~14 бн, что соответствует сечению взаимодействия медленных нейтронов с молекулой CO_2.

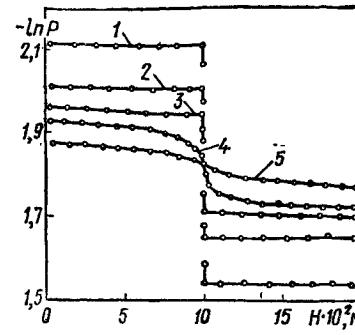


Рис. 4.2. Высотная зависимость пропускания медленных нейтронов образцом, заполненным смесью 94,81 % CO_2 + 5,19 % $^{10}BF_3$ при температурах (К):
1 — 299,926; *2* — 300,417; *3* — 300,596; *4* — 300,640; *5* — 300,902.

Таким образом, в проходящем потоке нейтронов молекула CO_2 и «средняя» молекула раствора изотопов He были неразличными, что позволяло определять численную плотность раствора по формуле

$$N(h, T) = N \ln [P'(h, T)/P_0]/\ln [P_2/P_0], \qquad (4.2.1)$$

где P_2 — пропускание смеси He — CO_2 при $T \gg T_{кр}$; $P'(h, T)$ — пропускание указанной смеси на высоте h, отсчитанной от уровня раздела фаз жидкость — пар при заданной температуре T. Средняя численная плотность N (плотность заполнения) как в первом, так и во втором образце выбиралась такой, что при $T \approx T_{кр}$ граница раздела фаз исчезала посередине сосуда.

Значение критической температуры растворов $T_{кр}$ определялось методом, предложенным в работе [619]. Для раствора 2,46 % He + 97,54 % CO_2 найдена критическая температура $T_{кр}$ = (304,610 ± 0,009) К, а для раствора 2,46 ^3He + 97,54 % CO_2 (рис. 4.3) $T_{кр}$ = (304,613 ± 0,007) К. Значение критической плотности смеси He — CO_2 находилось на точке перегиба критической изотермы высотной зависимости $N = N(h, T^{кр})$ и для раствора 2,46 % He + 97,54 % CO_2 составило $N^{кр} = (6{,}56 \pm 0{,}02) \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$.

Данные высотной зависимости численной плотности смеси He — CO_2 на критической изотерме обрабатывались по формуле

$$Z = D_0 \Delta N |\Delta N|^{\delta_0 - 1} - (D_1)^{\pm} |\Delta N|^{(\delta_1)\pm}, \qquad (4.2.2)$$

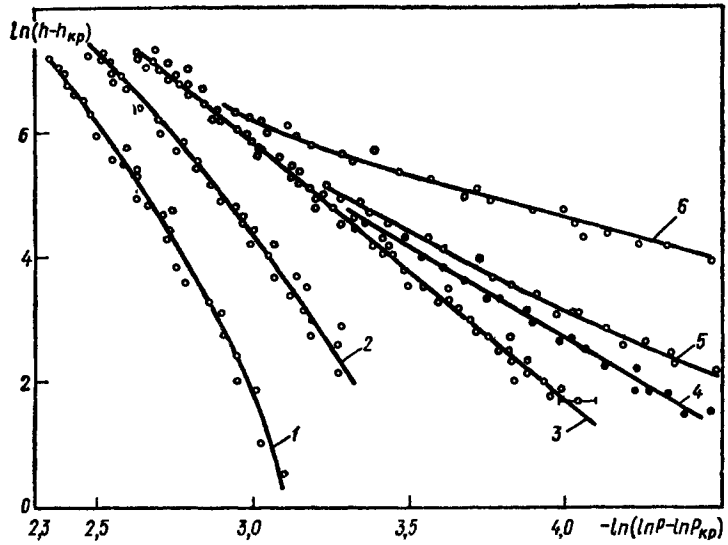


Рис. 4.3. Высотная зависимость отклонения логарифма пропускания нейтронов системой CO_2 — ^3He от его значения на критической изохоре, представленная в двойном логарифмическом масштабе, при температурах (К):
1 — 304,596; *2* — 304,602; *3* — 304,613; *4* — 304,620; *5* — 304,650; *6* — 304,840.

где $Z = \rho_{кр} gh/P_{кр}$ — безразмерная высота, отсчитанная от уровня с максимальным градиентом плотности; $\Delta N = \frac{N(h) - N^{кр}}{N^{кр}}$. Для определения параметров асимптотического члена уравнения критической изотермы (4.2.2) был проведен поиск эффективных значений $(D_0)^{\pm}_{эф}$ и $(\delta_0)^{\pm}_{эф}$. Полученные предельные значения этих параметров имеют значения $D_0 = 0{,}18 \pm 0{,}04$, $\delta_0 = 4{,}26 \pm 0{,}12$. Далее при фиксированных значениях D_0 и δ_0 данные по критической изотерме обрабатывались по формуле (4.2.1).

В результате обработки получены значения, представленные в табл. 4.1. Сравнение их для раствора He — CO_2 с данными по критической изотерме растворителя CO_2 показывает, что растворение малых концентраций He в CO_2 не изменяет форму критической изотермы индивидуального вещества CO_2.

Получение результатов о поведении численной плотности $N = N(h, T)$ смеси He — CO_2 позволило найти и обработать данные о парциальной плотности ^3He в смеси CO_2 — ^3He. Данные о высотной зависимости пропускания смеси CO_2 — ^3He обрабатывались следующим образом. Значение парциальной численной плотности ^3He $N_1 = N_1(h, T)$, соответствующее найденному в эксперименте пропусканию смеси CO_2 — ^3He, рассчитывалось по формуле (4.1.4) с привлечением экспериментальных данных по численной плотности смеси CO_2 — He : $N(h, T) = N_1(h, T) + N_2(h, T)$. Полученная таким образом критическая изотерма представлена на рис. 4.4. Как видно,

Таблица 4.1. **Параметры критической изотермы для плотности CO_2, CO_2 — He**

Вещество	δ_0	D_0	δ_1^+	D_1^+	δ_1^-	D_1^-
CO_2	4,20±0,10	0,20±0,03	6,0±0,3	0,17±0,06	6,0±0,3	0,21±0,08
2,4 % He + CO_2	4,26±0,12	0,18±0,04	6,0±0,3	0,18±0,07	6,0±0,3	0,20±0,09
3,3 % He + CO_2	4,25±0,12	0,19±0,04	6,0±0,3	0,18±0,07	6,0±0,3	0,21±0,09

в пределах погрешности измерения парциальной численной плотности (~0,1 %) в интервале $\Delta N_1 < 0{,}05$ критическая изотерма антисимметрична. При бо́льших значениях появляется асимметрия критической изотермы, причем для одинаковых h, отсчитанных от уровня максимального градиента $N_1 \Delta N_1^+ < \Delta N_1^-$.

Для обработки данных по парциальной численной плотности ^{3}He на критической изотерме раствора CO_2 — ^{3}He использована функциональная зависимость $Z = Z(\Delta N_1)$, аналогичная формуле (4.2.2) для численной плотности всей смеси:

$$Z = D_0^* \Delta N_1 |\Delta N_1|^{\delta_0^* - 1} - (D_1^*)^{\pm} |\Delta N_1|^{(\delta_1^*)^{\pm}}, \qquad (4.2.3)$$

где $Z = \rho_{кр} g h / P_{кр}$ — безразмерная высота h, отсчитанная от уровня максимального градиента парциальной численной плотности ^{3}He; $\Delta N_1 = \dfrac{N_1 - N_1^{кр}}{N_1^{кр}}$ — приведенная парциальная численная плотность ^{3}He на критической изохоре, которая определялась из анализа околокритических изотерм: $N_1^{кр} = (1{,}56 \pm 0{,}02) \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ для раствора 2,46 % ^{3}He + CO_2 и $N_1^{кр} = (2{,}10 \pm 0{,}03) \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ для 3,30 % ^{3}He + CO_2.

Параметры D_0^*, δ_0^* асимптотического члена уравнения (4.2.3) определялись в результате анализа эффективных значений $(D_0^*)_{эф}^{\pm}$, $(\delta_0^*)_{эф}^{\pm}$, полученных при сходимости к точке $N_1 = N_1^{кр}$ интервала аппроксимации экспериментальных данных. Аппроксимация задавалась уравнением

$$Z^{\pm} = (D_0^*)_{эф} \Delta N_1 |\Delta N_1|^{(\delta_0^*)_{эф}}. \qquad (4.2.4)$$

Таблица 4.2. **Параметры критической изотермы для парциальной численной плотности ^{3}He в растворе CO_2 — ^{3}He**

Состав раствора	δ_0^*	D_0^*	$(\delta_1^*)^+$	$(D_1^*)^+$	$(\delta_1^*)^-$	$(D_1^*)^-$
2,46 % ^{3}He + CO_2	4,19±0,12	−1,85±0,101	6,1±0,4	−47±19	6,1±0,4	−39±15
3,30 % ^{3}He + CO_2	4,20±0,11	−2.06±0,10	6,0±0,4	−56±21	6,0±0,4	−45±17

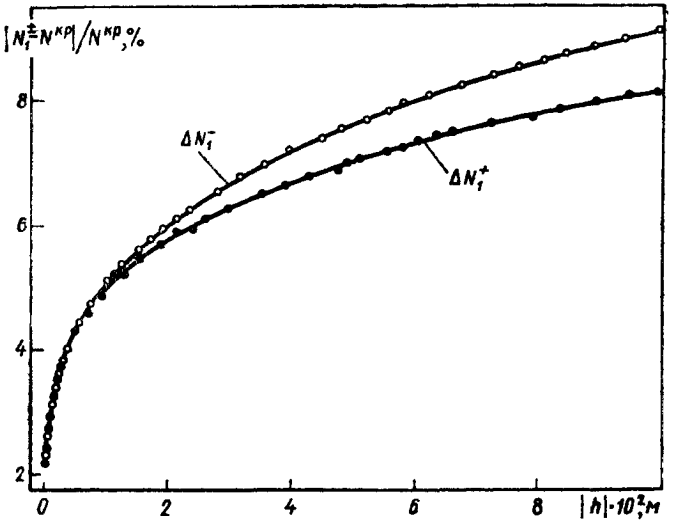


Рис. 4.4. Критическая изотерма высотной зависимости численной плотности ^{3}He в смеси 97,54 % CO_2 + 2,46 % ^{3}He.

Здесь «+» и «—» соответствуют «жидкостной» и «газовой» ветвям критической изотермы. В дальнейшем найденные предельные значения D_0, δ_0^* фиксировались и методом наименьших квадратов определялись недостающие параметры уравнения (4.2.3), представленные в табл. 4.2.

Сравнение полученных значений критических показателей критической изотермы для парциальной плотности ^{3}He со значениями соответствующих показателей критической изотермы плотности CO_2 и раствора He — CO_2 показывает, что в пределах погрешности эксперимента они совпадают. Отрицательные значения коэффициентов при обработке экспериментальных данных по парциальной плотности ^{3}He в растворе CO_2 — ^{3}He с помощью формулы (4.2.2) объясняются диаграммой состояния смеси: парциальная численная плотность в «газовой» фазе больше, чем в «жидкостной».

§ 3. Концентрация компонентов растворов на критической изотерме

В настоящее время существует незначительное число работ, посвященных исследованию высотной зависимости концентрации компонентов бинарных смесей вблизи критической точки парообразования. Так, при использовании метода Теплера, дополненного методом опорных призм и свободных поплавков, в предположении аддитивности рефракции компонентов по формуле Лоренц — Лорентца могут быть рассчитаны значения состава на некоторых высотах образца, определяемых положением микропоплавков.

Высотная зависимость концентрации компонентов бинарного раствора может быть получена в рамках классической термодинамической теории [130]:

$$\Delta C = C - C^{\text{кр}} = \left\{ \frac{6\left[\rho\left(\frac{\partial V}{\partial C}\right)_{T,P} + M_a - M_b\right]}{\left[\frac{\partial^3 (\mu_b - \mu_a)}{\partial C^3}\right]^{\text{кр}}_{T,P}} g \right\}^{1/3} \Delta h^{1/3}, \quad (4.3.1)$$

где C — концентрация компонента в растворе; M_a, M_b — молекулярные массы компонентов; μ_a, μ_b — химические потенциалы компонентов; g — ускорения гравитационного поля; Δh — изменение высоты. Анализ формулы (4.3.1) показывает, что на определенных уровнях по высоте в бинарном растворе вблизи критической точки жидкость — пар не исключена инверсия знака производной $(\partial C/\partial h)_T$.

К аналогичному выводу можно прийти, используя модель решеточного газа. Для решения задачи о гравитационном распределении термодинамических свойств двойных растворов вблизи критического состояния работы [7] воспользовались результатами теоретического исследования, в котором на основании сложной изинговской решетки в приближении Брэгга — Вильямса изучено поведение бинарного магнетика в магнитном поле вблизи точки фазового перехода второго рода. Предполагая, что энергия взаимодействия между различными компонентами смеси ε связана с энергией взаимодействия компонент смеси ε_1, ε_2 соотношением $\varepsilon_3 = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$, а доли узлов решетки, занятые компонентами, равны: $v_1 = v_2 = 1/2$, находим выражение, характеризующее распределение по высоте концентрации двойного раствора вблизи критической изотермы:

$$C_1 - C_1^{\text{кр}} = -\frac{\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2}}{2} \left(3\beta q \frac{\sqrt{\varepsilon_1} M_1 + \sqrt{\varepsilon_2} M_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}\right)^{1/3} h^{1/3} \operatorname{sign} h, \quad (4.3.2)$$

вблизи критической изохоры

$$C_1 - C_1^{\text{кр}} = -\frac{\beta g h}{4\tau} \left\{ (M_1 - M_2) + \frac{\gamma\beta}{2} [M_2 (\sqrt{\varepsilon_1}\varepsilon_2 - \sqrt{\varepsilon_2}) - M_1 (\sqrt{\varepsilon_1}\varepsilon_2 - \varepsilon_1)] \right\}, \quad (4.3.3)$$

где M_1, M_2 — массы молекул; $\tau = \frac{T - T^{\text{кр}}}{T^{\text{кр}}}$ — приведенная температура; h — высота, отсчитанная от уровня с критической плотностью; γ — координационное число рассматриваемой решетки; $\beta = 1/kT$.

Как видно из (4.3.2), (4.3.3), вблизи критической изотермы распределение концентрации по высоте определяется соотношением межмолекулярного взаимодействия компонентов, тогда как вблизи критической изохоры высотная зависимость $C = C(h)$ в основном определяется разностью молекулярных масс компонентов смеси. В последнем случае энергия межмолекулярного взаимодействия играет значительно меньшую роль, так как второе слагаемое, стоящее в фигурных скобках в формуле (4.3.3), по своей абсолютной величине

гораздо меньше разности молекулярных масс $M_1 - M_2$ [7]. Так как для индивидуальных веществ критическая температура пропорциональна энергии межмолекулярного взаимодействия, авторы [7] приходят к выводу, что в случае $M_1 < M_2$ $T_1^{кр} > T_2^{кр}$ ($M_1 < M_2$; $T_1^{кр} < T_2^{кр}$).

§ 4. Плотность и парциальная плотность компонентов смеси на кривой сосуществования

Постановка экспериментов по исследованию плотности на КС бинарных растворов может быть основана на способе измерения плотности как свойства макроскопических объемов (например, в методе микропоплавков), методе $P-V-T$-измерений. Однако применимость указанных методов при подходе к критической точке парообразования из-за наличия гравитационного эффекта ограничена. Возможна постановка и таких экспериментов, в которых плотность бинарных растворов измерялась бы как функция микроскопических характеристик исследуемого вещества. Например, в оптическом методе Теплера, где плотность вещества ρ связана через измеряемый показатель преломления n средней поляризуемости молекул $\langle\alpha\rangle$,

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A \langle\alpha\rangle. \qquad (4.4.1)$$

Здесь N_A — число Авогадро; M — молекулярная масса. Если при растворении не изменяется поляризуемость молекул компонентов, то рефракция раствора R слагается из рефракций его компонентов $R = \Sigma_{k=1}^{2} x_k R_k$, где x_k — концентрация в молярных долях. Адекватное определение плотности раствора на основании формулы (4.4.1) в рамках границ ее применимости возможно при $\langle\alpha_1\rangle \simeq \langle\alpha_2\rangle$. В случае неравенства поляризуемости молекул для определения плотности сосуществующих фаз раствора необходима постановка дополнительного эксперимента по определению концентрации в сосуществующих фазах, которая может быть получена только при исследовании высотной зависимости концентрации. Однако концентрация компонентов в сосуществующих фазах может быть определена, если известна парциальная плотность компонентов и плотность смеси в сосуществующих фазах. При определенных предположениях, связанных с неучетом гравитационного эффекта и аддитивности рефракций, данные о плотности сосуществующих фаз бинарного раствора могут быть получены с помощью метода Теплера и метода движения мениска.

Использование уравнения Лоренц — Лорентца или аналогичного ему уравнения Клаузиуса — Моссотти при измерениях плотности емкостным методом не позволяет получать значения парциальных плотностей отдельных компонентов на КС, так как поляризуемости молекул раствора соизмеримы. Другими словами, отсутствие сильного контраста в микроскопических свойствах (поляризуемости молекул) не позволяет корректно исследовать одно из макроскопических свойств раствора (парциальную плотность его компонентов).

В методе пропускания медленных нейтронов макроскопические характеристики раствора (плотность и парциальная плотность компонентов) могут быть изучены при вариации микроскопических характеристик молекул (нейтронных сечений) в результате решения системы уравнений, описывающих различные этапы нейтронного эксперимента.

Если полные сечения взаимодействия медленных нейтронов с молекулами компонентов равны $\sigma_1 = \sigma_2$, метод пропускания медленных нейтронов позволяет получить информацию о плотности сосуществующих фаз. Этот случай можно реализовать в системе CO_2 — He, где He выбран в таком изотопном составе, что $\sigma_{He} = \sigma^2_{CO_2}$ [77].

Первичная обработка изотерм высотной зависимости пропускания $P = P(h, T)$ смеси CO_2^3He позволила определить пропускание сосуществующих жидкостей и газовых фаз (соответственно $P^+(T)$, $P^-(T)$) при различных температурах. Критическая температура раствора CO_2^3 — He определялась методом, предложенным в работе [619], и для исследованных смесей 97,54 % CO_2 + 2,46 % ^{3}He; 96,70 % CO_2 + 3,30 % ^{3}He была соответственно $T^{кр} = (304{,}610 \pm \pm 0{,}010)$ К и $T^{кр} = (304{,}698 \pm 0{,}010)$ К.

Обработка данных по численной плотности смеси CO_2 — ^{3}He на КС проводилась в рамках расширенной теории масштабных преобразований, дополненной гипотезой изоморфности критических явлений, по формуле

$$\Delta N^{\pm} = \pm B_0^0 |\tau|^{\beta_0^0} + B_1^0 |\tau|^{\beta_1^0}, \qquad (4.4.2)$$

где $\tau = \dfrac{T - T^{кр}}{T^{кр}}$ — приведенная температура; $\Delta N^{\pm} = \dfrac{N^{\pm} - N^{кр}}{N^{кр}}$ — приведенная численная плотность жидкой (+) и газовой (—) фаз. Значение критической численности плотности $N^{кр}$ получено при анализе околокритических изотерм: $N^{кр} = (6{,}56 \pm 0{,}02) \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$ для смеси 97,54 % CO_2 + 2,46 % ^{3}He, $N^{кр} = (6{,}57 \pm 0{,}02) \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$ для смеси 96,70 % CO_2 + 3,30 % ^{3}He. Для удобства приведения уравнение (4.4.2) разделяется на два, включающих соответственно симметричный и асимметричный члены уравнения КС:

$$\frac{N^+(\tau) - N^-(\tau)}{2N^{кр}} = B_0^0 |\tau|^{\beta_0^0}, \qquad (4.4.3)$$

$$\frac{N^+(\tau) + N^-(\tau) - 2N^{кр}}{2N^{кр}} = B_1^0 |\tau|^{\beta_1^0}. \qquad (4.4.4)$$

С помощью формул (4.4.3), (4.4.4) обработаны экспериментальные данные по численной плотности соответствующих фаз растворов CO_2 — ^{3}He в температурном интервале $1{,}5 \cdot 10^{-5} < |\tau| < 6{,}2 \times \times 10^{-2}$ (табл. 4.3).

Гипотеза изоморфизма предсказывает возможность описания критических явлений в растворах на основе масштабной теории, разви-

Таблица 4.3. **Параметры КС для плотности растворов CO_2 — ^3He**

Состав	β_0^0	B_0^0	β_1^0	B_1^0
2,46 % ^3He + CO_2	0,346±0,005	1,97±0,07	0,93±0,06	0,92±0,05
3,30 % ^3He + CO_2	0,344±0,005	1,95±0,06	0,90±0,10	0,93±0,05

той для однокомпонентной жидкости. При этом, если эксперимент проводится при постоянных средней плотности, средней концентрации заполненного образца и температуре $0 < |\tau| < \tau_n = \xi^{1/\alpha}$, может происходить перенормировка критического показателя пограничной кривой β_0 (α — критический показатель для температурной зависимости теплоемкости). Величина параметра ξ зависит от типа смеси, а также от области термодинамических параметров, в которой проводятся исследования.

Рассмотрим вопрос о возможности экспериментального наблюдения перенормировки критического показателя β_0 для исследуемых смесей. С этой целью проанализируем условие на температурную область перенормировки, задаваемое в случае разбавленных растворов [22]:

$$\xi = \frac{A}{R} C \left(\frac{1}{T^{кр}} \frac{dT^{кр}}{dC} \right), \qquad (4.4.5)$$

где A — коэффициент при сингулярной температурной зависимости теплоемкости; $C_V \sim A\tau^{-\alpha}$; R — универсальная газовая постоянная; C — мольная доля разбавленного компонента смеси; $T^{кр}$ — критическая температура раствора.

Для смесей BF_3 — CO_2, He^3 — CO_2 параметры, входящие в формулу (4.4.5), приблизительно равны $T_{кр}^{-1} dT_{кр}/dC \approx 0{,}25$; $0{,}336 \div 0{,}052$. Принимая отношение $A/R \approx 5$ и подставляя полученные значения в формулу (4.4.5), получаем $\xi = 6{,}4 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, изученная температурная область $2 \cdot 10^{-5} < |\tau| < 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ не перекрывается температурной областью $0 < |\tau| < \tau_n$, поэтому перенормировка β_0 не должна наблюдаться. Действительно, значения критических показателей уравнения КС для численной плотности смеси ^3He — CO_2 и парциальной численной плотности ^3He в пределах погрешности эксперимента совпадают с соответствующими критическими показателями, полученными для чистого растворителя CO_2. Экспериментальные значения критического показателя пограничной кривой для численной плотности BF_3 в исследуемых растворах BF_3 — CO_2 равны $\beta_0^* = (0{,}345 \div 0{,}346) \pm 0{,}304$ и в пределах погрешности эксперимента совпадают со значениями соответствующих показателей: $\beta_0^* = 0{,}345 \pm 0{,}005$ для разбавленной смеси ^3He — CO_2 и $\beta_0 = 0{,}347 \pm 0{,}04$ для чистого растворителя CO_2. Отсюда можно сделать вывод о применимости теории масштабных пре-

образований, дополненной гипотезой изоморфизма для описания поведения плотности разбавленных компонентов на пограничной кривой жидкость — пар в критической области преобразования.

§ 5. Концентрация компонентов бинарного раствора на кривой сосуществования жидкость — пар

Экспериментальные данные о парциальной численной плотности компонента бинарного раствора на КС при наличии данных о проведении плотности раствора на КС позволяют изучить температурную зависимость концентрации этого компонента на КС бинарного раствора.

Для нахождения концентрации ^{3}He на КС жидкость — пар смеси CO_2 — ^{3}He в формулу

$$C^{\pm}(\tau) = \frac{N_1^{\pm}(\tau)}{N^{\pm}(\tau)} \qquad (4.5.1)$$

необходимо подставить экспериментальные данные о парциальной численной плотности ^{3}He и плотности смеси CO_2 — ^{3}He на КС. Обработка данных по $C = C \pm |\tau|$ (индексы «+» и «—» соответствуют жидкой и газовой фазам) проводилась в рамках расширенной теории масштабных преобразований [184], дополненной гипотезой изоморфизма критических явлений [8], с помощью метода максимума правдоподобия по формуле

$$C^{\pm}(\tau) - C^{кр} = C^{кр}[\pm F(\tau) + f(\tau)], \qquad (4.5.2)$$

где $F(\tau) = \Sigma_{n=0} C_{2n} |\tau|^{\beta'_{2n}}$, $f(\tau) = \Sigma_{n=0} C_{2n+1} |\tau|^{\beta'_{2n+1}}$ — соответственно симметричная и асимметричная части уравнения для концентрации ^{3}He бинарного раствора на КС вблизи критической точки жидкость — пар; $C^{кр}$ — критическая концентрация ^{3}He в смеси CO_2 — ^{3}He.

Для удобства проведения регрессионного анализа уравнение (4.5.2) разбивалось на два:

$$\begin{aligned} [C^+(\tau) - C^-(\tau)]/2C^{кр} &= C_0 |\tau|^{\beta'_0} + C_2 |\tau|^{\beta'_2} + C_4 |\tau|^{\beta'_4} + \cdots, \\ [C^+(\tau) + C^-(\tau) - 2C^{кр}]/2C^{кр} &= C_1 |\tau|^{\beta'_1} + C_3 |\tau|^{\beta'_3} + \cdots. \end{aligned} \qquad (4.5.3)$$

Результаты обработки данных по концентрации ^{3}He на КС смеси CO_2 — ^{3}He представлены на рис. 4.5.

Из гипотезы изоморфизма следует возможность описания критических явлений в растворах в рамках теории масштабных преобразований, развитой для однокомпонентных жидкостей. Если эксперимент проводится при постоянной средней плотности заполнения и средней концентрации заполнения, как это реализуется в наших экспериментах, то в непосредственной близости к критической точке возможна перенормировка критического показателя $\beta_0 \to \frac{\beta_0}{1-\alpha}$.

Совпадения в пределах погрешности определения критического показателя β_0 при описании с помощью масштабной теории данных

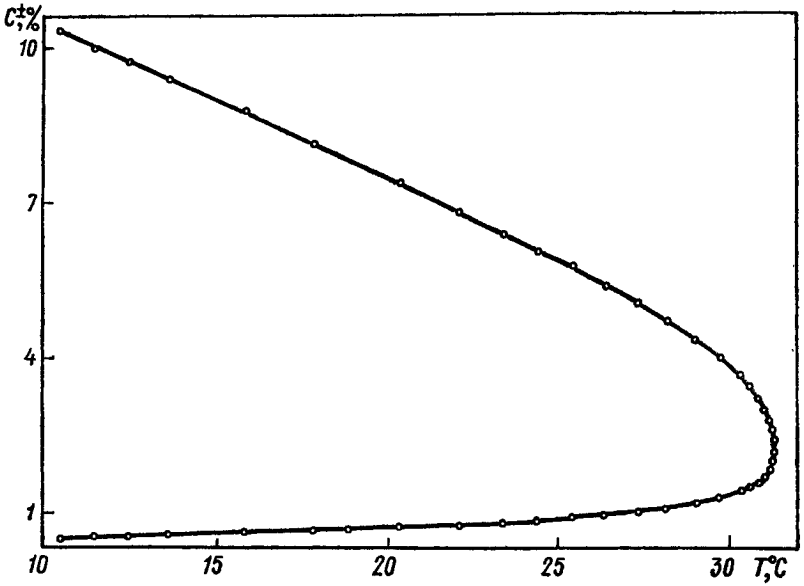


Рис. 4.5. Концентрация ^{3}He на КС жидкость — пар смеси 97,54 % CO_2 + + 2,46 % ^{3}He в жидкой и газовой фазах.

по плотности индивидуальных веществ (растворителя), парциальной численной плотности компонентов, по концентрации компонентов бинарных смесей на КС позволяют сделать вывод о применимости теории масштабных преобразований, дополненной гипотезой изоморфизма.

§ 6. Масштабные свойства растворов вблизи критической точки парообразования и выбор параметра порядка

Анализ проведения смесей вблизи критической точки жидкость — пар на основе теории масштабных преобразований [184] стал возможным благодаря введению гипотезы изоморфизма [8] критических явлений, причем эта теория, дополненная гипотезой изоморфизма, предсказывает наличие масштабных законов для поведения всех термодинамических свойств вещества. Идеи, аналогичные гипотезе изоморфизма, для описания поведения бинарных и многокомпонентных растворов на феноменологическом уровне были высказаны в работе [558]. В рамках развитого подхода для описания поведения двухкомпонентной смеси вблизи критической области необходимо термодинамический потенциал смеси свести к термодинамическому потенциалу изолированной однокомпонентной системы путем выбора изоморфных переменных, параметра порядка и фиксации всех остальных переменных, кроме температуры. Если переменные, задаваемые условиями эксперимента, не совпадают с изоморфными переменными смеси, то необходимо совершить переход от этих переменных к изоморф-

ным. Тогда вблизи критической точки характер аномалий смеси не будет отличаться от характера аномалий соответствующих величин идеализированной однокомпонентной системы. Переход к изоморфным переменным связан с решением системы трансцендентных уравнений, поэтому в рамках указанного подхода уравнение для смесей невозможно представить в явном виде, а сравнение теоретических расчетов с результатами эксперимента требует применения численных методов решения трансцендентных уравнений.

Подход к описанию двойных растворов, альтернативный фиксации полевых переменных, предложен в работе [135], где в качестве параметра для бинарных систем вблизи критической точки жидкость — пар выбирается плотность системы; сопряженной переменной — химический потенциал компонента μ_1; дополненный переменной — разностный химический потенциал компонентов $\mu = \mu_1 - \mu_2$. При указанном подходе уравнение состояния бинарной смеси должно принимать такой же функциональный вид, как и для системы с изолированной критической точкой:

$$\mu_1[\Delta\rho_1, \tau, \tilde{\mu}(\tau, \rho_1^{кр}, \rho_2^{кр})] - \mu_1[0, \tau, \tilde{\mu}(\tau, \rho_1^{кр}, \rho_2^{кр})] = \tau^{\beta\delta} g(y) \operatorname{sign} \beta\rho, \tag{4.6.1}$$

где $g(y)$ — масштабная функция с известными асимптотиками:

$$g(y) = \sum_{\substack{n=0 \\ y\to 0}} a_{n+1} y^{2n+1},$$
$$g(y) = \sum_{\substack{n=0 \\ y\to 0}} b_{n+1} y^{\delta - n/\beta}. \tag{4.6.2}$$

Параметр порядка P может быть выбран на основе анализа масштабных свойств двойных растворов, проведенного по экспериментальным данным высотного распределения плотности смеси, парциально плотности и концентрации компонентов смеси. Так как функциональный вид уравнения (4.6.1) совпадает с функциональной зависимостью параметров уравнения состояния индивидуальных веществ, то предположим, что функциональный вид уравнений, описывающих высотное распределение парциальной численной плотности и мольной концентрации компонентов бинарной смеси, совпадает с таковым для гравитационного эффекта [112] в индивидуальных веществах. В рамках указанного предположения запишем уравнение состояние для численной плотности компонента бинарной смеси в виде

$$\frac{Z}{\tau\beta_0^*\delta_0^*} = g^*(y^*) \operatorname{sign} \Delta N_1, \tag{4.6.3}$$

где $g^*(y^*)$ — масштабная функция переменной $y^* = \Delta N_1 (Z, \tau)/\tau^{\beta_0^*}$; $\Delta N_1 = (N_1 - N_1^{кр}/N_1^{кр})$ — безразмерное отклонение парциальной численной плотности первого компонента N_1 от его значения на критической изохоре; $Z = \rho^{кр} gh/\rho^{кр}$ — безразмерная высота, отсчитанная от уровня максимального градиента плотности системы. Анало-

тично запишем масштабное уравнение гравитационного эффекта для концентрации

$$\frac{Z}{\tau^{\beta_0'\delta_0'}} = g_1(y')\,\mathrm{sign}\,\Delta C. \qquad (4.6.4)$$

Здесь $g(y)$ — масштабная функция переменной $y' = |\Delta C(Z, \tau)|/\tau^{\beta_0'}$, $\Delta C = (C - C^{кр})/C^{кр}$ — безразмерное отклонение концентрации первого компонента от его значения на критической изохоре.

Масштабные уравнения (4.6.3) и (4.6.4) предполагают, что при переходе от обычных термодинамических переменных к масштабным кривые высотной парциальной плотности и концентрации компонентов бинарной смеси могут быть сведены к масштабным кривым $g = g(y^*)$, $g = g(y')$. При этом критические показатели β_0^*, β_0', δ_0^*, δ_0', описывающие поведение парциальной плотности и концентрации компонента раствора на КС и критической изотерме (КИ), должны находиться из эксперимента.

С целью проверки уравнения (4.6.3) в работе [51] исследована масштабная функция гравитационного эффекта в системе $CO_2 - C_2H_6$. Для критического показателя выбрано значение $\beta_0^* = 0{,}345 + 0{,}007$. Критический показатель определен по высотной зависимости пропускания исследуемых растворов при $T = T^{кр}$.

Анализ КИ пропускания показал, что величина δ_0^* не зависит от состава смеси в пределах погрешности эксперимента, составляет $\delta_0^* = 4{,}24 \pm 0{,}16$ и близка к аналогичным величинам для чистого CO_2 и C_2H_6. На основании полученных данных по высотной зависимости парциальной численной плотности C_2H_6 в растворе $CO_2 - C_2H_6$ в интервале параметров $0{,}04 < |\Delta N_1| < 0{,}1$; $10^{-4} < |\tau| < 1{,}7 \cdot 10^{-3}$ была рассчитана масштабная функция гравитационного эффекта для парциальной плотности C_2H_6 в указанной смеси (рис. 4.6).

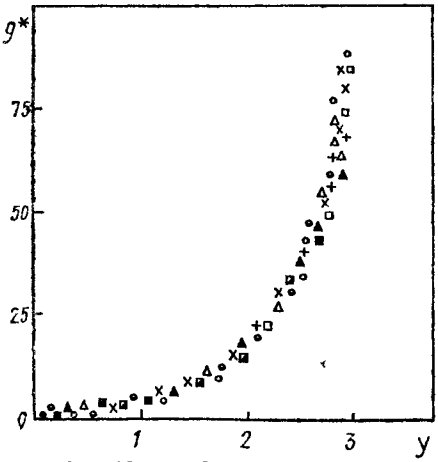


Рис. 4.6. Масштабная функция гравитационного эффекта в смеси $CO_2 - C_2H_6$, построенная по изотермам высотной зависимости численной плотности C_2H_6 при температуре (К):
+ — 300,746; × — 300,758; △ — 298,440;
▲ — 298,451; □ — 292,871; ◪ — 292,951;
■ — 292,922; ○ — 291,008; ◒ — 291,053;
● — 291,084.

Как видно из рисунка, различные изотермы для разных составов смеси $CO_2 - C_2H_6$ образуют в интервале значений $0 < y^* < 3$ единую масштабную кривую $g^* - g^*(y^*)$, что является прямым экспериментальным подтверждением гипотезы изоморфизма критических явлений в бинарных растворах и справедливости предположения о функциональном виде уравнений (4.6.3), (4.6.4).

Полученные экспериментальные данные о поведении парциальной численной плотности на КС, (КИ) компонентов систем, обладающих различными фазовыми диаграммами, позволяют провести следующий анализ. Если высотная зависимость парциальной численной плотности компонента повторяет ход аналогичной зависимости для плотности всей смеси (парциальная плотность BF_3, C_2H_6, в жидкой фазе больше, чем в газовой для смесей CO_2 — BF_3, CO_2 — C_2H_6), асимметрия КИ и КС для плотности и парциальной плотности будет одного порядка. Действительно, в пределах погрешности эксперимента при одинаковых критических показателях симметричных и асимметричных членов уравнений КИ для парциальной плотности и плотности раствора отношение амплитуд этих членов для плотности $D_0/D \approx 1$, а для парциальной плотности $D_0^*/D_1^* \simeq 2$. Аналогично для КС имеем: в пределах погрешности измерения при одинаковых критических показателях симметричных и асимметричных членов уравнения КС для парциальной плотности и плотности раствора отношение амплитуд этих членов для плотности $B_0^0/B_1^0 \simeq 2$, а для парциальной плотности $B_0^*/B_1^* \simeq 2 \div 3$.

Если высотная зависимость парциальной численной плотности компонента раствора противоположна аналогичной зависимости для плотности раствора (парциальная плотность ^3He в газовой фазе больше, чем в жидкой для смеси CO_2 — ^3He), асимметрии КИ и КС для плотности и парциальной плотности существенно отличны. Действительно, в пределах погрешности эксперимента при одинаковых критических показателях симметричных и асимметричных членов уравнений КИ для плотности и парциальной плотности отношение амплитуд этих членов для плотности $D_0/D_1 \approx 1$, а для парциальной плотности $D_0^*/D_1^* \simeq 0{,}03$. На КС в пределах погрешности измерения при одинаковых критических показателях симметричных и асимметричных членов уравнения КС имеем $B_0^0/B_1^0 \approx 2$ для плотности и $B_0^*/B_1^* \simeq 5$ для парциальной плотности ^3He.

Таким образом, симметрия КС и КИ относительно критической изохоры для парциальной плотности растворенного компонента в разбавленных растворах зависит от растворимости. Для хорошо растворимого компонента формы кривых КС и КИ в терминах плотности и парциальной плотности отличаются слабо. В то же время для плохо растворимого компонента асимметрия кривых КС и КИ при переходе от плотности к парциальной плотности существенно увеличивается.

Наблюдаемый эффект изменения симметрии относительно критической изохоры кривых КС и КИ еще более усиливается при переходе от плотности к концентрации. Действительно, если для описания высотной зависимости на КИ плотности смесей CO_2 — ^3He парциальной плотности ^3He в смесях CO_2 — ^3He достаточно включения в аппроксимационное уравнение двух членов, один из которых описывает асимметрию, то при описании концентрации ^3He в растворах CO_2 — ^3He на КИ требуется включение в аппроксимирующее уравнение трех членов, два из которых описывают асимметрию КИ. Форма

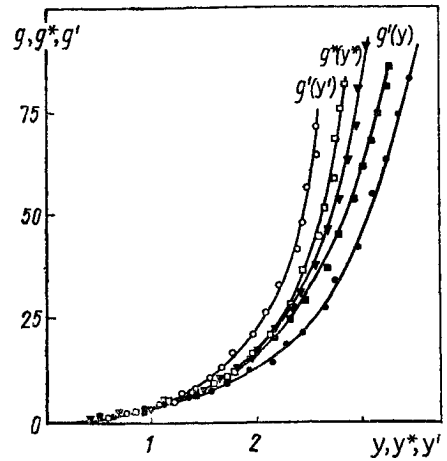


Рис. 4.7. Масштабная функция гравитационного эффекта в растворе CO_2 — ^3He для параметров порядка:
▼, ▽ — $P \equiv N$; ■, □ — $P \equiv N_1$; ●, ○ — $P \equiv C_1$.

КС для плотности смесей CO_2 — ^3He и для парциальной плотности ^3He в указанных смесях адекватно описывается двумя членами уравнения КС, в то время как при описании концентрации ^3He на КС для адекватности аппроксимации необходимо удержание в уравнении для КС пяти членов, два из которых описывают асимметрию.

Обратим внимание на то, что масштабные уравнения состояния как индивидуальных веществ, так и растворов вблизи критической точки жидкость — пар строятся в предположении отсутствия асимметрии физических свойств относительно критической изохоры. Наличие асимметрии (асимметричных членов в уравнениях КС и КИ) приводит к нарушению масштаба, т. е. к отклонению экспериментальных данных от масштабных кривых $g\ (y)$, $g^*\ (y^*)$, $g'\ (y')$.

Отсюда естественным становится вывод о том, что для описания свойств бинарных растворов вблизи критической точки жидкость — пар в рамках масштабной теории, дополненной гипотезой изоморфизма, необходим выбор такой масштабной переменной y (а следовательно, и параметра порядка, входящего в эту переменную), которая бы обеспечила масштабность физических свойств в широком интервале термодинамических параметров растворов.

На рис. 4.7 представлена масштабная функция гравитационного эффекта в растворе CO_2 — ^3He. Для построения этой функции использованы значения β_0, δ_0, определенные нами ранее. Как видно из рисунка, масштабные свойства раствора CO_2 — ^3He описываются наиболее полно, если в качестве параметра порядка выбрано отклонение плотности раствора от критического значения. Наибольшее нарушение в масштабных свойствах наблюдается, если в качестве параметра порядка используется мольная концентрация компонента ^3He.

Отметим, что в качестве параметра порядка в бинарных растворах критической точкой парообразования могут выступать также концентрация в объемном, массовом выражениях, удельный объем, парциальный удельный объем компонентов и т. д. Выбор параметра порядка, обеспечивающего наибольшую степень масштабности в широком интервале термодинамических параметров систем, становится особо актуальным для систем со взаимодействующими параметрами порядка [9]. В связи с этим возможна предварительная оценка без полного анализа кривых пригодности параметра порядка и анализа

симметрии отдельных физических свойств, в частности симметрии КС. До сих пор такой анализ для индивидуальных веществ вблизи критической точки парообразования проведен при сравнении КС в терминах плотность — температура, удельный объем — температура [473]. Для бинарных растворов вблизи критической точки расслоения установлено [571], что диапазон выполнения симметричного скейлинга существенно изменяется от выбора параметра порядка, однако не установлены размеры критической области, задаваемые критерием Гинзбурга [184].

Как известно, критические явления в бинарных растворах вблизи критической точки парообразования вызваны аномальными флуктуациями соответствующего (критического) параметра порядка [591]. Поиску критического параметра порядка на основе анализа форм КС посвящены работы [52, 166]. Для количественной оценки асимметрии КС и идентификации критического параметра порядка может быть использована температурная зависимость диаметра КС, сингулярная часть которой может быть представлена в виде

$$P_d - 1 = B_1 |\tau|^{\beta_1} + 0(\tau), \qquad (4.6.5)$$

где $P_d = (P^+ - P^-)/2P^{кр}$; $P^{\pm}$, $P^{кр}$ — соответственно параметр порядка в сосуществующей жидкой (+), газовой (—) фазах, а также на критической изохоре; $\tau = T - T^{кр}/T^{кр}$ — приведенная температура. В работе [394] предполагается, что параметры порядка в смесях имеют температурную зависимость, определенную выражением

$$P_d = 1 + b_1 |\tau|^{1-\alpha} + b_2 |\tau|^{2\beta}. \qquad (4.6.6)$$

Здесь α, β — соответственно критический показатель теплоемкости и КС: $\alpha = 0{,}125$; $\beta = 0{,}34$, причем соотношение амплитуд таково, что в случае критического параметра порядка доминирует вклад члена с сингулярностью $1 - \alpha$, а в случае некритического — 2β.

Экспериментальной информации о поведении диаметра КС смесей очень мало из-за трудностей ее получения традиционными методами. Попытки обнаружить сингулярность диаметра КС в бинарных жидких растворах вблизи критической точки расслоения и вблизи критической точки парообразования не увенчались успехом. Метод пропускания медленных нейтронов позволяет получить данные о температурной зависимости парциальной плотности $\rho_1 = \rho_1^{\pm}(\tau)$ ^{3}He и плотности $\rho = \rho^{\pm}(\tau)$ на КС смеси 2,46 % He 97,54 % CO_2 в температурном интервале $8 \cdot 10^{-6} < |\tau| < 7 \cdot 10^{-2}$. Для определения характера сингулярности температурной зависимости диаметра КС для $P \equiv \rho_1$ и $P \equiv C_1$ экспериментальные данные описываются формулами

$$(\rho_1^+ + \rho_1^-)/2\rho_1^{кр} - 1 = b_1^* |\tau|^{\beta_1^*}, \quad \rho \equiv \rho_1, \qquad (4.6.7)$$

$$(C_1^+ + C_1^-)/2C_1^{кр} - 1 = b_1^- |\tau|^{\beta'} + b_2^* |\tau|^{\beta_2'}, \quad P \equiv C_1. \qquad (4.6.8)$$

Необходимость включения в аппроксимацию (4.6.7) второго члена иллюстрирует рис. 4.8. В формулах (4.6.7), (4.6.8) значения критиче-

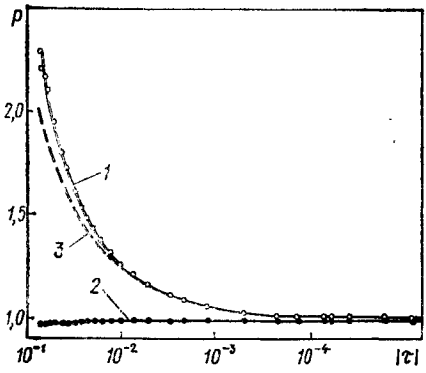


Рис. 4.8. Температурная зависимость диаметра КС смеси ^{3}He — CO_2.
Кривые *1* и *2* соответствуют $P \equiv C$ и $P \equiv \rho_1$; кривая *3* описывается уравнением $P_d - 1 = 5{,}8\,(\tau)^{0{,}68}$.

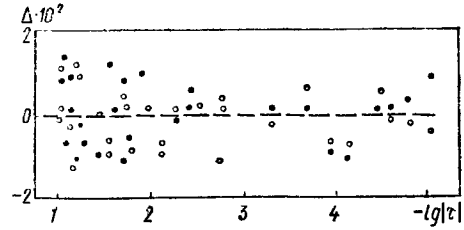


Рис. 4.9. Остатки $\Delta = (P\alpha)_{\text{эксп}} - (P\alpha)_{\text{расч}}$ при обработке данных о диаметре КС:
●, ○ соответствуют $P \equiv \rho_1$ и $P \equiv C_1$.

ской температуры $T^{\text{кр}} = (304{,}613 \pm 0{,}005)$ К, парциальной плотности He $\rho_1^{\text{кр}} = 7{,}80 \cdot 10^{-4}$ г/см и мольной концентрации ^{3}He $C_1^{\text{кр}} = 2{,}38$ % на критической изохоре исследованной смеси определяются по методике, описанной в [52]. Установлены значения параметров уравнений (4.6.7), (4.6.8): $b_1^* = -0{,}35 \pm 0{,}02$; $\beta_1^* = 0{,}85 \pm 0{,}06$; $b_1 = 5{,}8 \pm 0{,}2$; $\beta_1' = 0{,}68 \pm 0{,}02$; $b_2' = 45 \pm 5$; $\beta_2' = 1{,}82 \pm 0{,}12$, причем величины b_2', β_2' определены в интервале $10^{-2} < \tau < 7 \cdot 10^{-2}$, при фиксированных значениях b_1', β_1' найдены при $8 \cdot 10^{-6} < |\tau| < 10^{-2}$. Представленные на рис. 4.9 разности указывают на отсутствие систематических отклонений расчета от эксперимента. Значение критического показателя для диаметра КС в координатах парциальная плотность — температура близко к $1 - \alpha = 0{,}875$, значение величины β_1' для диаметра КС в переменных концентрация — температура совпадает с удвоенным значением критического показателя $B = 0{,}340$, рассчитанного методом ε-разложений. Таким образом, в критическом состоянии парообразования концентрация является некритическим параметром порядка смеси, что подтверждает теоретические предположения.

Наличие в сингулярности диаметра КС при $P \equiv C_1$ члена с $\beta_1 = 2\beta_0$ подтверждает в рамках гипотезы изоморфизма предположение о функциональном виде парциальной плотности и концентрации КС. Действительно, подставляя в (4.5.1) выражение (4.6.7) для $\Delta N^{\pm} = \Delta N^{\pm}(\tau)$ и $\Delta N_1^{\pm} = \Delta N^{\pm}(\tau)$ для $\Delta C_1 = \Delta C_1^{\pm}(\tau)$, получаем

$$1 \pm C_0(\tau)^{\beta_0'} + C_1'|\tau|^{\beta_1'} = \frac{1 \pm B_0^*|\tau|^{\beta_0^*} + B_1^*|\tau|^{\beta_1^*}}{1 \pm B_0^0|\tau|^{\beta_0^0} + B_1^*|\tau|^{\beta_1^0}}. \qquad (4.6.9)$$

Собирая в правой части уравнения (4.6.9) члены, соответствующие первой асимметричной поправке уравнения КС для концентрации,

и полагая на основании проведенных экспериментов $\beta_0'' = \beta_0^*$, вблизи критической точки находим

$$C_1 |\tau|^{\beta_1'} = (B_1^* - B_1^0) |\tau|^{\beta_1^0} - B_0^0 B_0^* |\tau|^{2\beta_0^0}. \qquad (4.6.10)$$

Сравнив формулы (4.6.10) и (4.6.6), запишем $b_1 = B_1^* - B_1^0$; $b_2 = -B_0^0 B_0^*$. Следовательно, вклад различных типов сингулярностей $(1 - \alpha n 2\beta)$ зависит от величин B_0^*, B_1^*, B_0^0, B_1^0, являющихся индивидуальными характеристиками исследуемых бинарных растворов. Для разбавленных систем с хорошо растворимым компонентом, а также для систем с азеотропизмом вклад в диаметр КС в переменных концентрациях — температура члена с сингулярностью $1 - \alpha$ мал. В то же время для разбавленных систем с плохой растворимостью аналогичный вклад сравним с вкладом члена с сингулярностью 2β.

Таким образом, анализ формы КС, представленной для различных параметров порядка, дает возможность определить некритический параметр порядка при фазовых переходах жидкость — пар бинарных растворов (концентрацию), но вместе с тем не позволяет различить параметры порядка — плотность и парциальная плотность. Однозначный выбор критического параметра порядка (плотности) для указанного фазового перехода возможен при условии полного анализа масштабных свойств бинарной системы.

§ 7. Гравитационный эффект вблизи критической температуры расслоения низкомолекулярных жидкостей

В отличие от критических явлений парообразования, которые реализуются для растворов как с полной, так и ограниченной смешиваемостью, критические явления расслоения наблюдаются только в растворах, обладающих ограниченной смешиваемостью. Среди таких систем принято различать при фиксированном давлении P растворы с верхней критической точкой растворимости (ВКТР), с нижней (НКТР), с двумя критическими точками — верхней и нижней. При определенных условиях возможно слияние верхней и нижней критических точек растворимости и получение двойной критической точки растворимости (например, в квазибинарном растворе тяжелая вода — вода — 3-метилпиридин).

Критическое состояние двойных растворов определяется условием

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial x^3}\right)_{P,T} > 0, \qquad (4.7.1)$$

где μ — химический потенциал раствора; x — концентрация. Из условия $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P,T} = 0$ следует расходимость осмотической сжимаемости $\beta_{oc} = \frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial \mu}\right)_{P,T}$ при подходе к критической точке расслоения, что приводит к существованию большого равновесного градиента концентрации гравитационного эффекта [500] вблизи критической тем-

пературы $T^{кр}$:

$$\frac{dx}{dz} = \frac{(\rho v_1 - m_1)\, g}{(\partial\mu/\partial x)_{T,P}} = \frac{x_2 (M_2 v_2 - M_1 v_2)\, \rho}{x_1 v_1 + x_2 v_2 (\partial\mu_i/\partial x)_{P,T}}, \qquad (4.7.2)$$

где ρ — полная плотность раствора; $v_{1,2}$ — парциальные удельные объемы; $M_{1,2}$ — массы молекул двух сортов; $\mu_1 = \mu_1 (T, P, x)$ — химический потенциал первого компонента; $v_i = (\partial\mu_i/\partial P)_{T,x}$; $\bar{x}_{1,2}$ — средние значения концентрации компонентов раствора.

На основе (4.7.2) и классического уравнения состояния получена высотная зависимость концентрации $x - x^{кр} \sim (z - z^0)^{1/2}$, где z_0 — высота, на которой концентрация равна критическому значению. Вместе с тем первые попытки обнаружения гравитационного эффекта в бинарных растворах вблизи критических точек раствора не увенчались успехом или были недостаточно надежными. Так, в эксперименте [39], выполненном с помощью оптического метода Теплера в системе $CH_4 - CF_3$ при $\Delta T = T - T_{кр} \sim 10^{-3}$ К, мольная концентрация не превышала 10^{-2} %. Не был зарегистрирован градиент концентрации и в системе циклогексан — метанол вплоть до $T - T^{кр} \sim 3 \cdot 10^{-4}$ К. В работе [361] методом магнитного денсиметра градиент концентрации обнаружен, однако максимальное его значение получалось не в месте исчезновения мениска, а по концам образца. В дальнейшем в ряде экспериментов [362], [394] наблюдалась высотная зависимость концентрации в растворах триметилпентан — нитроэтан, циклогексананилин, метанол — гексан, метанол — *n*-гептан.

Установление градиента концентрации по высоте образца в бинарной смеси вблизи КТР связано с наличием потоков концентрации J_1, J_2 которые при отсутствии температурных градиентов могут быть описаны с помощью уравнения

$$J_1 = -J_2 = -Lx_1 \left[\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} \nabla x_1 + \left(v_1 - \frac{\mu_1}{\rho} \right) \nabla P \right], \qquad (4.7.3)$$

где L — феноменологический коэффициент Онзагера для взаимной диффузии; ∇x_1, ∇P — градиенты концентрации и давления по высоте образца. Ожидается, что при подходе к критической точке расходимости $L = L_0 \mid \tau \mid^{\nu}$, где $\nu \approx 0{,}62$, что экспериментально подтверждено [462]. Этот результат в совокупности с расходимостью осмотической сжимаемости по закону $\beta_{oc} \approx \beta_0^0 \mid \tau \mid^{-\gamma}$, где $\gamma \approx 1{,}24$ [8], приводит к тому, что коэффициент взаимной диффузии при ∇x_1 в (4.7.3) при $T \to T^{кр}$ стремится к нулю. Вместе с тем второе слагаемое в (4.7.3) не имеет особенности вблизи критической точки, что приводит к расходимости потоков концентрации за счет бародиффузии (седиментации). В приближении идеального раствора $v_1 = M_1/\rho_1^0 (T, P)$; $v_2 = M_2/\rho_2^0 (P, T)$, где ρ_1^0, ρ_2^0 — равновесные плотности чистых компонентов. Тогда коэффициент седиментации может быть представлен

в виде

$$S = \rho v_1 - m_1 = \frac{x_2 (M_2 v_1 - M_1 v_2)}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \approx \frac{x_2 M_1 M_2 (\rho_1^0 - \rho_2^0)}{x_1 M_1 \rho_2^0 + x_2 M_2 \rho_1^0}. \quad (4.7.4)$$

Значение коэффициента седиментации зависит от природы компонентов раствора и может изменяться в широких пределах (по оценкам работы [462], $S = 0{,}1 \div 26$).

Из анализа формул (4.7.2) — (4.7.4) следует, что величина равновесного градиента концентрации вблизи КТР и время его установления зависят от параметров компонентов бинарной смеси. При $\rho_1^0 \approx \rho_2^0$ градиент концентрации меньше, а время установления равновесия больше, чем при $\rho_1^0 \gg \rho_2^0$. Время релаксации τ_S, в течение которого действуют потоки концентрации J_1, J_2, задаваемые уравнением (4.7.3), зависит также от высоты образца [462]: $\tau_S = H^2/\pi^2 D$, где H — высота образца; D — коэффициент взаимной диффузии.

Таким образом, равновесные значения высотной зависимости концентрации компонентов бинарных растворов вблизи КТР достигаются по времени значительно быстрее для растворов, обладающих большим значением коэффициента седиментации и находящиеся в образцах с меньшей высотой. Этот вывод позволяет проанализировать имеющиеся экспериментальные данные о гравитационном эффекте вблизи КТР. Действительно, так как коэффициент седиментации в системе метанол — циклогексан на порядок ниже коэффициента седиментации в системе метанол — гексан, то при одинаковых высотах образцов гравитационный эффект легко наблюдается в системе метанол — гексан и не наблюдается в системе метанол — циклогексан.

В экспериментальных исследованиях использовались оптический метод Теплера, метод светорассеяния, метод магнитного денсиметра.

Проанализируем метод магнитного денсиметра. Первичной информацией при реализации этого метода является плотность $\rho = \rho(h, T)$, которая определяется с помощью магнитного подвешенного буя высотой 2 см. Главный источник погрешности при определении плотности этим методом связан с усреднением плотности исследуемого раствора по высоте буя. Концентрация компонента раствора, как и в случае применения оптических методов, может быть получена в предположении идеального раствора.

Для исследования гравитационного эффекта вблизи критической точки расслоения бинарных растворов в работе [51] использован метод пропускания медленных нейтронов.

Первичной информацией при изучении критических явлений расслоения в бинарных растворах методом пропускания медленных нейтронов служат интенсивность пучка нейтронов, подающих на кювету с исследуемым веществом и прошедших сквозь нее (соответственно I_0, I), температура раствора T, высота исследуемого слоя раствора h, отсчитанная от дна кюветы, а также температурный градиент по высоте образца. Высотная зависимость концентрации компонентов раствора при различных температурах может быть найдена в

результате решения системы уравнений, каждое из которых соответствует определенному этапу эксперимента:

$$\pi = \exp\{-\Sigma L\},$$

$$P^0 = \exp\{-N_2^0\sigma_2 l - \Sigma l\},$$

$$P^1 = \exp\{-N_1^1\sigma_1 l - N_2^1\sigma_2 l - \Sigma l\},$$

$$P(h, T) = \exp\{-N_1(h, T)\sigma_1 l - N_2(h, T)\sigma_2 l - \Sigma l\}, \qquad (4.7.5)$$

$$P^i = \exp(-N_1^i\sigma_1 l - N_2^i\sigma_2 l - \Sigma l).$$

Здесь π — отношение нормированных на показания монитора интенсивностей пучка нейтронов после и до кюветы в случае пустой кюветы (пропускание пустой кюветы); ρ^0 — пропускание кюветы, заполненной чистым растворителем со средним числом частиц в единице объема N_2^0; P^1 — пропускание первого калибровочного раствора при $T \gg T^{кр}$ для систем с ВКТР и при $T \ll T^{кр}$ с НКТР; P^i — пропускание i-го калибровочного раствора при тех же условиях; $P(h, T)$ — пропускание раствора на высоте h при температуре раствора T; Σ — макроскопическое сечение взаимодействия медленных нейтронов со стенками кюветы толщиной $L/2$; l — внутренняя толщина кюветы.

В случае $\sigma_1 \gg \sigma_2$ метод пропускания медленных нейтронов позволяет исследовать высотную зависимость парциальной плотности компонента с большим нейтронным сечением. Следует отметить, что получение подобной информации не доступно ни одному из традиционных методов исследования гравитационного эффекта в системе жидкость — жидкость. Для указанного выше случая при условии $N_1\sigma_1 \gg N_2\sigma_2$ решение системы уравнений (4.7.5) упрощается:

$$N_1(h, T) = \overline{N}_1 \frac{\ln[P(h, T)/\pi]}{\ln[P^1/\pi]}, \qquad (4.7.6)$$

где $\overline{N}_1$ — средняя численная плотность компонента с большим нейтронным сечением одного из калибровочных экспериментов, определяемая из условий заполнения образца.

Для получения высотной зависимости концентрации компонента раствора с большим нейтронным сечением необходим дополнительный эксперимент, в котором при аналогичных термодинамических условиях была бы исследована высотная зависимость плотности всей смеси. Критическая точка расслоения при нормальном давлении реализуется, как правило, при условии, что мольные концентрации компонентов близки. Это лишает возможности использовать разбавленные растворы с сильно отличающимися нейтронными сечениями, для которых преимущества метода пропускания медленных нейтронов неоспоримы. Изотопная замена в одном из компонентов раствора может приводить к существенным изменениям критических параметров системы, а иногда даже к исчезновению критической точки расслоения при нормальном давлении.

В приближении идеального раствора из (4.7.5) нетрудно получить

$$\ln P^i = C + Ex_1^i, \tag{4.7.7}$$

где x_1^i — концентрация первого компонента (с бо́льшим нейтронным сечением) в i-м калибровочном растворе; $C = \ln \pi + \{\ln \rho^0/\pi\}^{-1}$, $E = \sigma_1/\sigma_2\ [\ln (\rho^0/\pi)]^{-1}$ — некоторые константы для данного эксперимента. Таким образом, в рамках указанного приближения логарифм пропускания раствора оказывается прямо пропорциональным концентрации первого компонента, выраженной в мольных отношениях $x_1 = \rho_1 M_2/\rho_2 M_1$, где $\rho_{1,2}$, $M_{1,2}$ — соответственно массовая плотность и молекулярная масса компонентов раствора. Для исключения из выражения для параметра E единственной входящей в него неизвестной величины σ_1/σ_2 необходимо экспериментально получить калибровочную зависимость $\ln P^i \sim x_1^i$, после чего величина σ_1/σ_2 находится из уравнения

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{1}{n} \Sigma_{i=1}^{n} \frac{1}{x_1^i} \frac{\ln (P^i/P^0)}{\ln (P^0/\pi)}, \tag{4.7.8}$$

где n — число калибровочных растворов. Формула для определения температурной и высотной зависимости концентрации первого компонента из данных по пропусканию медленных нейтронов приобретает вид

$$x_1(h, T) = \frac{\ln [P(h, T)/P^0]}{1/n \Sigma^n \frac{1}{x_1^i} \ln (P^i/P_0)}. \tag{4.7.9}$$

Для калибровки экспериментальной установки и проверки уравнения (4.7.9) могут быть построены зависимости $\ln P^i = f(x_1^i)$ для кювет с разной внутренней толщиной (рис. 4.10).

Как видно из рис. 4.10, в полном соответствии с (4.7.6) концентрационные зависимости логарифма пропускания растворов в широком диапазоне составов укладываются на прямые линии, причем тангенс угла наклона каждой прямой повышается при увеличении l.

Абсолютная погрешность определения концентрации при данном угле наклона калибровочной кривой может быть определена по формуле

$$\Delta x_1 = \frac{1}{E} \delta P, \tag{4.7.10}$$

где E — тангенс угла наклона калибровочной прямой; $\delta P = \sqrt{N}/N$ — статистическая погрешность определения пропускания медленных нейтронов; N — число нейтронов, отсчитанных счетчиком за время экспозиции t. При интенсивности прошедшего через кювету с веществом пучка нейтронов $\sim 2 \cdot 10^5$ имп./мин при $t = 5$ мин получим $\delta P = 0{,}001$. Отметим, что указанная погрешность в принципе может быть снижена путем: 1) выбора в качестве объекта исследования системы, компоненты которой обладают большим

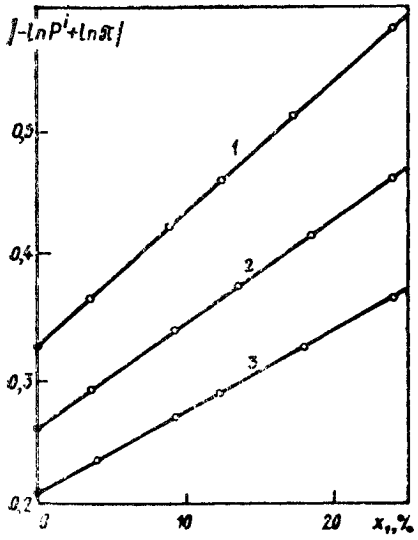
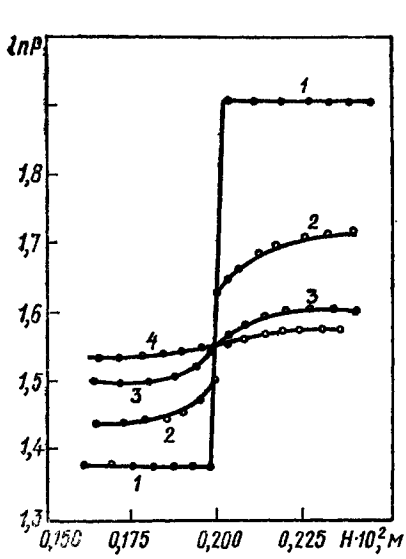


Рис. 4.10. Зависимость логарифма пропускания раствора полистирол — дейтероциклогексан от концентрации полистирола для трех кювет с внутренней толщиной (мм):
1 — 7; *2* — 5; *3* — 4.

контрастом полных сечений взаимодействия с медленными нейтронами, что приведет к увеличению E; 2) использования кювет с большими значениями l, что также повышает E; 3) увеличения времени экспозиции t.

Методом пропускания медленных нейтронов изучена высотная зависимость пропускания в системе 3-метилпиридин — тяжелая вода ($C_6H_7N + D_2O$) и в системе изомасляная кислота — тяжелая вода ($(CH_3)_2CHCO_2H + D_2O$. Эксперимент проводился вблизи НКТР $C_6H_7N + D_2O$ и ВКТР $(CH_3)_2CHCO_2H + D_2O$. На рис. 4.11 представлена высотная зависимость пропускания бинарной смеси (здесь и далее указано массовое содержание) для нескольких температур. Поскольку молекулы компонентов данной системы имеют значительно отличающее по величине полное сечение взаимодействия с медленными нейтронами: $\sigma_{C_6H_7N} \approx 600$ мб, $\sigma_{D_2O} \approx 10$ мб, то логарифм пропускания $\ln P\ (h, T)$ согласно формуле (4.7.6) пропорционален парциальной численной плотности 3-метилпиридина. На рис. 4.12 приведена высотная зависимость пропускания бинарной смеси 3,51% $(CH_3)_2CHCO_2H + D_2O$ при различных температурах.

Как видно из рис. 4.11 и 4.12, в системах 3-метилпиридин — тяжелая вода и изомасляная кислота — тяжелая вода вблизи соответственно НКТР и ВКТР наблюдается гравитационный эффект — высотная зависимость парциальной численной плотности 3-метилпиридина или изомасляной кислоты ($\sigma_{(CH_3)_2CHCO_2H} \approx 70\sigma_{D_2O}$). Возможность наблюдения равновесных значений градиентов парциальной плотности в указанных выше системах за разумные времена наблюдения согласуется с предсказаниями уравнения (4.7.3). Действительно, коэффициент седиментации S, рассчитанный по формуле (4.7.4), для систем 3-метилпиридин — тяжелая вода, изомасляная кислота — тяжелая в вода соответственно равен 4,2 и 1.7. Эти значения сравнимы со значениями коэффициента седиментации для системы гексан — метанол ($S \approx 5{,}3$), в которой наблюдается гравитационный эффект, и значительно превышают их для системы циклогексан — метанол ($S \approx 0{,}12$), в которой гравитационный эффект не был обнаружен. Необходимо также отметить, что абсолютная величина гравитационного эффекта согласно формуле (4.7.2) пропорциональна $m_2v_1 - m_1v_2$, где m_1, m_2 — массы молекул компонентов; v_1, v_2 — их



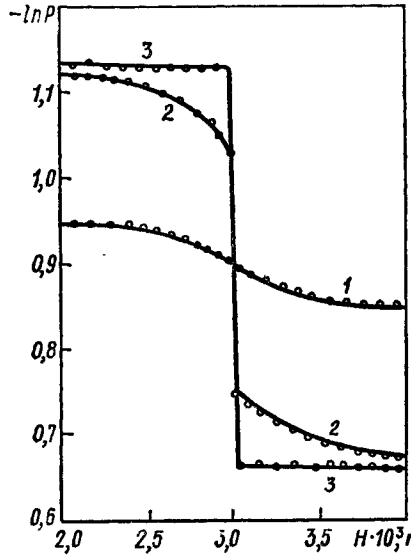


Рис. 4.11. Высотная зависимость пропускания бинарной смеси 27,83 % C_6H_7N + + D_2O (%) при температурах (К):
1 — 295,696; *2* — 317,986; *3* — 318,511; *4* — 321,053.

Рис. 4.12. Высотная зависимость пропускания бинарной смеси 3,51 % $(CH_3)_2CHCO_2H$ + D_2O (%) при температурах (К):
1 — 311,412; *2* — 316,070; *3* — 319,241.

парциальные объемы. Следовательно, гравитационный эффект значителен при больших отличиях в массах и удельных объемах компонентов, что выполняется для выбранных нами систем и не выполняется для системы циклогексан — метанол CH_4 — CF_4, в которой гравитационный эффект не наблюдался.

§ 8. Кривая сосуществования в системе жидкость — жидкость вблизи критической точки растворимости

Для частично смешивающихся жидких систем КС описывает температурную зависимость параметра порядка в сосуществующих фазах (СФ). В качестве параметра порядка могут быть выбраны плотность и парциальная плотность, концентрация компонентов, выраженная в мольных объемных, весовых долях. Следует подчеркнуть, что в отличие от чистых жидкостей, имеющих изолированную критическую точку жидкость — пар, бинарные системы имеют линии критических точек. Как правило, эксперименты по исследованию форма КС жидкость — жидкость проводятся при давлении, близком к нормальному. В большинстве случаев критическая температура фазового перехода жидкость — жидкость значительно меньше температуры точек кипения компонентов, поэтому давления паров бинарной системы в исследуемых температурных диапазонах небольшие.

Один из наиболее распространенных методов исследования КС жидкость — жидкость — оптический метод, основанный на изучении показателя преломления. Применение этого метода основано на предположениях об отсутствии аномалии в показателе преломления вблизи критической точки, а также аддитивности рефракций и удельных компонентов объемов раствора. При определенных условиях метод измерения диэлектрической проницаемости [447], основанный на подобных предположениях, может дать сведения о КС жидкость — жидкость. Использование оптического интерферометрического метода позволяет исследовать распределение плотности раствора по высоте, однако такие измерения могут быть проведены только в достаточно близкой к $T_{кр}$ области температур ($|\tau| < 10^{-4}$ [26]), причем в этом методе необходимо учитывать искривление траектории луча, вызванное конечной толщиной неоднородного по высоте образца. Электрическое сопротивление СФ дает также информацию о составе фаз, однако точность таких измерений концентрации компонентов раствора в настоящее время существенно проигрывает точности изложенных выше методов. Используя подвешенный в растворе с помощью магнитной системы поплавок, можно определить плотность в СФ раствора. Из-за конечной высоты поплавка $\sim$2 см найденные в эксперименте плотности СФ зависят от усреднения плотности исследуемого вещества по высоте поплавка, связанного с наличием гравитационного эффекта. Кроме того, в подобных экспериментах следует учитывать смачиваемость поплавка, которая зависит как от температуры, так и от состава фаз. Вместе с тем необходимо отметить, что этот метод является, по-видимому, единственным в настоящее время прямым методом определения одного из возможных параметров порядка (плотности) при фазовом переходе жидкость — жидкость. Значение другого параметра порядка (концентрации в указанных исследованиях) может быть рассчитано только в предположении идеальности раствора, аддитивности удельных объемов компонентов раствора.

Визуальное наблюдение появления мениска в бинарном растворе можно также использовать для определения температуры разделения фаз и состава фаз, в которой появляется незначительное количество новой фазы. При этом состав основной фазы определяется по заполнению образца в предположении, что появление новой фазы незначительно изменит состав основной фазы. Для корректного определения состава одной из СФ в таком эксперименте необходимо вносить поправку, связанную с изменением состава основной массы по высоте, расчет которой возможен только на основе изучения гравитационного эффекта в данном растворе. Следует отметить, что этот метод в отличие от перечисленных выше имеет, кроме указанного, один существенный недостаток: значение параметра порядка (концентрации) при заданной температуре определяется только в одной из СФ, что ведет к возможным ошибкам при анализе данных по КС.

Для ряда бинарных растворов, для которых полные сечения взаимодействия медленных нейтронов в расчете на одну молекулу компонентов раствора сильно отличаются $\tau_1 \gg \tau_2$, метод пропускания

медленных нейтронов позволяет получить новую информацию, недоступную другим методам. В рамках нейтронного метода могут быть получены данные о температурной зависимости парциальной численной плотности компонента с большим нейтронным сечением на КС. Из формулы (4.7.6) имеем

$$N_1^{\pm}(T) = \overline{N}_1 \frac{\ln (P^{\pm}(T)/\pi)}{\ln (P'/\pi)}, \qquad (4.8.1)$$

где $N_1^{\pm}(T)$ — параметр порядка в СФ в терминах парциальной численной плотности соответственно в фазах, обогащенных первым компонентом (с большим нейтронным сечением) (+) и вторым $P^{\pm}(T)$ — пропускание СФ; N_1 — средняя численная плотность первого компонента в растворе (парциальная плотность заполнения первым компонентом); $N_1 = \frac{m_1 N_A}{v_1 M_1}$; m_1, v_1 — масса и объем первого компонента до растворения; M_1 — масса молекулы первого компонента; N_A — число Авогадро.

Методом пропускания медленных нейтронов исследовано поведение парциальной численной плотности 3-метилпиридина в системе 27,83 % C_6H_7N + D_2O % (массовое содержание) и изомасляной кислоты в системе 35,10 % $CHCO_2$ + D_2O. Состав исследуемых смесей выбирался таким образом, чтобы граница раздела фаз при $T = T_{кр}$ исчезла посередине объема, занимаемого раствором. При этом, согласно имеющимся данным [462], средняя концентрация заполнения x равна критической $x^{кр}$. Критическая температура фазового перехода жидкость — жидкость в указанных смесях определялась по исчезновению скачка в пропускании при переходе из фазы, обогащенной первым компонентом, в фазу, обогащенную вторым компонентом.

Обработка экспериментальных данных по КС в системе 3-метилпиридин — тяжелая вода проводилась следующим образом. В качестве параметра порядка выбрана парциальная численная плотность 3-метилпиридина. Функциональная связь $N_1^{\pm} = N_1^{\pm}(\tau)$ задана в виде

$$\Delta N_1^{\pm} = \pm B_0^1 |\tau|^{\beta_0} + B_1^1 |\tau|^{\beta_1}, \qquad (4.8.2)$$

где $\Delta N_1^{\pm} = (N_1^{\pm} - N_1^{кр})/N_1^{кр}$ — приведенная парциальная численная плотность первого компонента в СФ («+» — фаза, обогащенная первым компонентом); $\tau = T - T^{кр}/T^{кр}$ — приведенная температура. Из формулы (4.8.2) можно получить

$$\Delta N_1^{\pm} = \frac{\ln P^{\pm} - \ln P^{кр}}{\ln P^{кр} - \ln \pi}. \qquad (4.8.3)$$

Здесь $P^{\pm}$ — пропускание СФ раствора в образце: π — то же пустого образца; $P^{кр}$ — то же пустого образца с раствором в месте исчезновения мениска при $T = T_{кр}$.

Значения P^{+} находились из анализа изотерм пропускания. КС раствора 3-метилпиридин — тяжелая вода приведена на рис. 4.13.

Для удобства уравнение (4.8.2) разбивалось на два, которые с учетом (4.8.3) имеют вид

$$\frac{N_1^{\pm} - N_1^{-}}{2N_1^{\text{кр}}} = \frac{1}{2}\,\frac{\ln P^{+} - \ln P^{-}}{\ln P^{\text{кр}} - \ln \Pi} = B_0 |\tau|^{\beta_0}, \qquad (4.8.4)$$

$$\frac{N_1^{+} + N_1^{-} - 2N_1^{\text{кр}}}{2N_1^{\text{кр}}} = \frac{1}{2}\,\frac{\ln P^{+} + \ln P^{-} - 2\ln P^{\text{кр}}}{\ln P^{\text{кр}} - \ln \pi} = B_1 |\tau|^{\beta_1}. \qquad (4.8.5)$$

Критическая температура расслоения в системе 3-метилпиридин — тяжелая вода определялась по исчезновению скачка в пропускании СФ и для выбранного раствора $T_{\text{кр}} = (311{,}47 \pm 0{,}01)$ К. Значение $P^{\text{кр}}$ находилось по пропусканию на высоте исчезновения границы раздела жидкость — жидкость при $T = T_{\text{кр}}$. Константы эксперимента, входящие в формулу (4.8.3), имели значения: $\ln P^{\text{кр}} = -0{,}5325$ и $\ln \pi = -0{,}1257$.

При обработке данных по КС системы 3-метилпиридин — тяжелая вода в температурном интервале $9{,}6 \cdot 10^{-5} < |\tau| < 1{,}1 \cdot 10^{-1}$ с помощью метода наименьших квадратов получены вероятные значения параметров формулы (4.8.7) и их погрешностей: $\beta_0 = 0{,}330 \pm \pm 0{,}006$; $\beta_1 = 0{,}68 \pm 0{,}04$; $B_0 = 1{,}11 \pm 0{,}05$; $B_1 = 0{,}41 \pm 0{,}03$.

В случае обработки экспериментальных данных по КС изомасляная кислота — тяжелая вода в качестве параметра порядка выбрана концентрация изомасляной кислоты в растворе. Тогда согласно выражению (4.7.9) мольная концентрация изомасляной кислоты в жидких СФ раствора в методе пропускания медленных нейтронов может быть получена по формуле

$$x_1^{\pm}(T) = \frac{\ln [P^{\pm}(\tau)/P^0]}{1/n\Sigma^n 1/x_1^i \ln (P^i/P^0)}, \qquad (4.8.6)$$

где «+» соответствует фазе, обогащенной изомасляной кислотой; «—» — обогащенной тяжелой водой. Концентрационные зависимости логарифма пропускания растворов изомасляная кислота — тяжелая вода в широком диапазоне составов, включающем исследуемый состав, укладываются на прямые линии, причем тангенс угла наклона каждой прямой повышается при увеличении l.

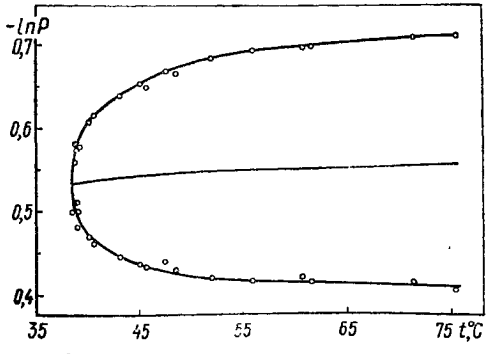


Рис. 4.13. Кривая сосуществования раствора 27,83 % $C_6H_7N + D_2O$ (%) в переменных логарифма пропускание — температура.

Критическая температура расслоения раствора определялась по исчезновению скачка в пропускании жидких СФ: $T_{\text{кр}} = (317{,}90 \pm 0{,}03)$ К. Массовое содержание критической концентрации раствора $x^{\text{кр}} = 0{,}358 \pm 0{,}005$.

Найденные по формуле (4.8.6) данные в температурном интервале $8 \cdot 10^{-5} < |\tau| < 10^{-2}$ обрабатывались по формулам

$$(x^+ - x^-)/2x^{кр} = B_0|\tau|^{\beta_0},$$
$$(x_1^+ + x_1^-)/2x^{кр} = 1 + B_1|\tau|^{\beta_1}. \qquad (4.8.7)$$

Обработкой экспериментальных данных по формулам (4.8.7) получены вероятные значения параметров аппроксимации и их погрешностей: $\beta_0 = 0{,}331 \pm 0{,}004$; $\beta_1 = 0{,}72 \pm 0{,}04$; $B_0 = 1{,}48 \pm 0{,}06$; $B_1 = 0{,}47 \pm 0{,}03$.

Значения критических показателей β_0, β_1 следует анализировать с точки зрения выбора параметра порядка для описания поведения вещества вблизи КТР. Значения критических показателей β_0, β_1 при выборе параметра порядка соответственно мольной концентрации и парциальной плотности в пределах погрешности эксперимента совпадают и согласуются с литературными данными: $\beta_0 = 0{,}333 \pm 0{,}010$ (параметр порядка — плотность); $\beta_0 = 0{,}324 \pm 0{,}018$ [569] (объемная концентрация); $\beta_0 = 0{,}326 \pm 0{,}003$ [381] (объемная концентрация). Следовательно, выбор параметра порядка не изменяет аналитический вид асимптотического скейлинга в системе жидкость — жидкость, что согласуется с аналогичным результатом для системы жидкость — пар.

Вместе с тем выбор параметра порядка существенно сказывается на асимметричных поправках к асимптотическому симметричному скейлингу при описании КС жидкость — жидкость. Действительно, полученные значения $\beta_1 = 0{,}72 \pm 0{,}04$ (параметр порядка — мольная концентрация), $\beta_1 = 0{,}68 \pm 0{,}04$ (парциальная численная плотность) согласуются с имеющимися данными $\beta_1 = 0{,}65$ [505] (параметр порядка — мольная концентрация) в системе *H*-гептан — уксусный ангидрид, но отличаются от значений $\beta_1 = 0{,}90$ [394] (объемная концентрация) в системе циклогексан — уксусный ангидрид и $B_1 = 0{,}88$ [394] (объемная концентрация) в системе *n*-пентан — уксусный ангидрид.

При описании критических явлений в системе жидкость — пар было показано, что различные параметры порядка обеспечивают большую или меньшую область термодинамических параметров, в которых сохраняются масштабные свойства системы вблизи критической точки. При этом более сильная сингулярность диаметра КС (больше значения $1 - \beta_1$) соответствует уменьшению области выполнимости масштабных свойств ($\beta_1 = 1 - \alpha$ для критического параметра порядка, $\beta_1 = 2\beta_0$ для некритического параметра порядка). В системе жидкость — жидкость критическим параметром порядка, обеспечивающего максимальную область выполнимости масштабных свойств системы, является объемная концентрация, а парциальная численная плотность компонентов и мольная концентрация являются некритическими параметрами порядка.

§ 9. Температурная зависимость положения границы раздела фаз и плотности гомогенного бинарного раствора

Информация о температурной зависимости границ раздела жидкость — жидкость и жидкость — пар в бинарном растворе КТР может быть получена с помощью метода пропускания медленных нейтронов одновременно с изменениями профиля плотности по высоте образца. Однако, как правило, такая информация не принималась во внимание и не обрабатывалась. Покажем, что такие данные несут информацию о форме КС для парциальных плотностей компонентов раствора и о критической концентрации раствора.

Положение границ раздела фаз можно получить из системы уравнений, выражающих закон сохранения вещества в замкнутом образце с постоянным сечением по высоте:

$$\begin{gathered}\int_0^{h_1}[N_1^+(h_1T)+N_2^+(h_1T)]\,dh+\int_{h_1}^{h_2}[N_1^-(h_1T)+N_2^-(h_1T)]\,dh=\\=(N_1^-+N_2)\,L(T),\\\int_0^{h_1}N_1^+(h_1T)\,dh+\int_{h_1}^{h_2}N_1^-(h_1T)\,dh=N_1H,\end{gathered}\tag{4.9.1}$$

где $N_1^+(h_1, T)$, $N_2^+(h_1, T)$ — парциальные численные плотности первого и второго компонентов в нижней фазе; индекс «—» соответствует верхней фазе раствора; $h_1 = h_1(T)$; $h_2 = h_2(T)$ — координаты соответственно границ раздела жидкость — жидкость и жидкость — пар; $L = L(T)$ — высота раствора; N_1, N_2 — средние парциальные численные плотности компонентов; H_0 — высота объема раствора, в котором каждый компонент равномерно распределен по высоте. В уравнениях (4.9.1) предполагается, что давление насыщенных паров незначительно и объем газовой фазы существенно меньше жидких фаз.

Рассмотрим систему уравнений (4.9.1) в отсутствие гравитационного поля. В реальных условиях это приближение эквивалентно пренебрежению гравитационным эффектом и, как показали исследования гравитационного эффекта в системе жидкость — жидкость, справедливо для $|\tau| > 5\cdot10^{-3}$. В данном случае система уравнений (4.3.18) принимает вид

$$\begin{gathered}[N_1^+(T)+N_2^+(T)]\,h_1+[N_1^-(T)+N_2^-(T)]\,(h_2-h_1)=(\overline{N}_1+\overline{N}_2)\,H_0,\\N_1^+(T)\,h_1+N_1^-(T)\,(h_2-h_1)=\overline{N}_1H_0.\end{gathered}\tag{4.9.2}$$

Вследствие теплового расширения двухфазного раствора высота его объема $L(T) = h_1(T) + [h_2(T) - h_1(T)]$ зависит от температуры и в отсутствие гравитационного эффекта может быть представлена так:

$$L(T)=H_0+a\,|\tau|^{\beta_n},\tag{4.9.3}$$

где β_n — неизвестный показатель температурной зависимости теплового расширения гетерофазного раствора. Введем отклонения Δ

граница раздела жидкость — жидкость от середины высоты объема раствора: $h_1 = L/2 + \Delta$; $h_2 - h_1 = L/2 - \Delta$. Подставим в систему (4.9.2) выражения для приведенных парциальных численных плотностей компонентов раствора на КС в виде (4.8.2) и получим

$$x_1^{\text{кр}}[LB_1^1|\tau|^{\beta_1^1} + 2\Delta B_0^1|\tau|^{\beta_0^1}] + x_2^{\text{кр}}[LB_1^2|\tau|^{\beta_1^2} + 2\Delta\beta_0^2|\tau|^{\beta_0^2}] = -a\tau, \tag{4.9.4}$$

$$LB_1^1|\tau|^{\beta_1^1} + 2\Delta B_0^1|\tau|^{\beta_0^1} = \left(\frac{\bar{x}_1}{x_1^{\text{кр}}} - 1\right)H_0 - a\tau,$$

где $\bar{x}_1 = \dfrac{\bar{N}_1}{\bar{N}_1 + \bar{N}_2}$ — средняя концентрация заполнения первым компонентом; $x_1^{\text{кр}} = \dfrac{N_1^{\text{кр}}}{N_1^{\text{кр}} + N_2^{\text{кр}}}$, $x_2^{\text{кр}} = \dfrac{N_2^{\text{кр}}}{N_1^{\text{кр}} + N_2^{\text{кр}}}$ $(x_1^{\text{кр}} + x_2^{\text{кр}} = 1)$ — критические мольные концентрации компонентов; $N_1^{\text{кр}}$, $N_2^{\text{кр}}$ — критические значения численной плотности компонентов. Эксперименты по исследованию численной плотности и парциальной численной плотности компонентов раствора на КС позволяет предположить, что $\beta_0^1 = \beta_0^2 = \beta_0$ и $\beta_1^1 = \beta_1^2 = \beta_1$. Тогда получим

$$\Delta = \frac{\left(\dfrac{\bar{C}_1}{C_1^{\text{кр}}} - 1\right)H_0 + LC_2^{\text{кр}}\{|B_1^2| - |B_1^1|\}|\tau|^{\beta}}{2C_2^{\text{кр}}\{|B_0^1| + |B_0^2|\}|\tau|^{\beta_0}}. \tag{4.9.5}$$

В случае критического заполнения $\bar{x}_1 = x_1^{\text{кр}}$ выражение (4.9.5) имеет вид

$$\frac{2\Delta}{L} = \frac{\{|B_1^2| - |B_1^1|\}|\tau|^{\beta_1}}{\{|\beta_0^1| + |B_0^2|\}|\tau|^{\beta_0}}. \tag{4.9.6}$$

Как и для фазового перехода жидкость — пар, при критическом заполнении и критической температуре без учета гравитационного эффекта мениск должен исчезнуть на середине высоты объема, занимаемого раствором. Отклонение мениска от середины при $T = T^{\text{кр}}$ определяется отношением асимметричных членов уравнения для парциальной плотности компонентов раствора на КС к их симметричным членам, причем коэффициент при $T = T^{\text{кр}}$ в системе жидкость — жидкость значительно меньше, чем аналогичный коэффициент в системе жидкость — пар. Действительно, величины B_0^1, B_0^2, B_1^1, B_1^2 одного порядка, поэтому следует ожидать, что отношения разности таких величин на их сумму меньше на порядок самих величин. Следовательно, относительное смещение мениска от середины исследуемой системы при критическом заполнении в системе жидкость — жидкость существенно меньше, чем такое смещение в системе жидкость — пар.

Из формулы (4.9.5) следует, что при выборе двух средних концентраций заполнения $\bar{x}_{1_1}^1$, $\bar{x}_{1_1}^2$, удовлетворяющих условию $\bar{x}_1^1 - x_1^{\text{кр}} =$

$= x_1^{кр} - \bar{x}_1^2$, сумма отклонений менисков от полувысоты системы имеет вид

$$\frac{|\Delta_1(\tau)| + |\Delta_2(\tau)|}{L/2} = \frac{2(\bar{C} - C_{кр})}{C_1^{кр} C_2^{кр} (|B_0^1| + |B_0^2|)} |\tau|^{-\beta_0}, \qquad (4.9.7)$$

что позволяет определять критический индекс β_0 из данных по движению границ разделов жидкость — жидкость и жидкость— пар при $T \to T^{кр}$.

Объемное тепловое расширение гомогенного бинарного раствора вблизи КТР может быть использовано для определения критического показателя — удельной теплоемкости α. Связь между удельной теплоемкостью $C_{P,x^{кр}}$ и коэффициентом теплового расширения $\beta_{P,x^{кр}}$ задается выражением

$$C_{P,x^{кр}} = C_{v,x^{кр}} + Tv\beta_{P,x^{кр}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v,x^{кр}}, \qquad (4.9.8)$$

где $\beta_P = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$; v — удельный объем бинарного раствора. Удельная теплоемкость $C_{v,x^{кр}}$ при $v = \text{const}$ в бинарных жидких системах при $T = T^{кр}$ имеет верхний предел, а величина $(\partial P/\partial T)_{v,x^{кр}}$ стремится вдоль критической линии к производной $\partial P/\partial T^{кр}$, значение которой ограничено. Следовательно, $\beta_{P,x^{кр}}$ асимптотически линейно зависит от $C_{P,x^{кр}}$.

В рамках масштабной теории критических явлений в системе жидкость — жидкость может быть получено выражение температурной зависимости плотности гомогенного раствора вблизи критической точки расслоения

$$\rho(\tau) = P_1 + P_2(\tau) + P_3(\tau)^{1-\alpha} + P_4|\tau|^{1-\alpha+\Delta}, \qquad (4.9.9)$$

где α, Δ — критические показатели, значения которых определены методом ренормализационной группы: $\alpha = 0{,}110 \pm 0{,}004$; $\Delta = 0{,}498 \pm 0{,}02$.

Исходя их уравнения (4.9.9), следует отметить, что вблизи критической точки расслоения гомогенного раствора $d\rho/d\tau \sim |\tau|^{-\alpha}$, т. е. при $T \to T^{кр}$ должно наблюдаться критическое поведение плотности смеси, аналогичное поведению диаметра КС в системе жидкость — пар индивидуальных веществ. В зависимости от знака P_3 в асимптотической области критической точки может наблюдаться как положительное, так и отрицательное отклонение плотности смеси от линейной температурной зависимости (4.9.9).

С целью обнаружения критического поведения плотности раствора 3-метилпиридин — тяжелая вода и нахождения критического показателя теплоемкости α изучена температурная зависимость при постоянном давлении плотности системы 27,83 % $C_6H_7N + D_2O$.

§ 10. Особенности поведения системы полимер — растворитель вблизи критической точки расслоения

Критические явления проявляются в сингулярном поведении термодинамических свойств различных систем вблизи точек фазовых переходов и критических точек вследствие аномального роста флуктуаций параметра порядка. При этом в критической области детали химического строения молекул, а также особенности межмолекулярного взаимодействия несущественны. Согласно гипотезе универсальности критических явлений (см., например, [8]), системы, принадлежащие к одному классу универсальности, должны обладать набором критических показателей, а их поведение описывается аналогичными уравнениями состояния. К настоящему времени установлена «универсальность» критических показателей, описывающих поведение жидкостей и их смесей вблизи критической точки парообразования, а также растворов низкомолекулярных жидкостей вблизи критической температуры расслоения. Интересным, почти неизученным, с точки зрения универсальности, объектом являются растворы полимеров, у которых молекулярные массы компонентов могут отличаться в десятки и сотни тысяч раз. Экспериментальные исследования критических явлений расслоения в растворах полимеров крайне немногочисленны. В работе [352] методом дифференциального рефрактометра изучена температурная зависимость концентрации компонентов полимеров в критической области и определены значения соответствующих критических индексов.

С целью исследования универсальности критического показателя β [352] методом пропускания медленных нейтронов изучена фазовая диаграмма состояния раствора полистирол — дейтероциклогексан (ПС — ДЦГ) вблизи критической температуры расслоения. В качестве объекта исследования выбрана система ПС — ДЦГ, «классическая» при экспериментальной проверке различных скейлинговых зависимостей.

На рис. 4.14 показана зависимость критической концентрации от молекулярной массы. Как видно, указанная зависимость в двойном логарифмическом масштабе представляет собой прямую линию, описываемую уравнением

$$\ln x_1^{кр} = -2{,}28 + 0{,}394 \ln M_W, \qquad (4.10.1)$$

где $x_1^{кр}$ — критическая мольная концентрация ПС; численные значения коэффициентов определены нами методом наименьших квадратов; для ПС с $M_W = 2{,}33 \cdot 10^5$ в (4.10.1) $x_1^{кр} = 7{,}57$ %.

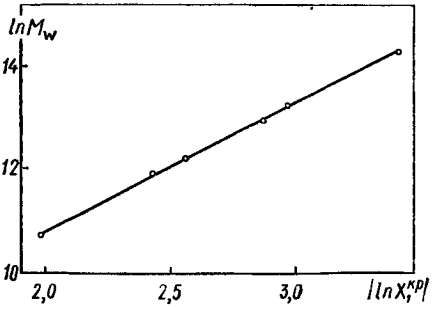


Рис. 4.14. Зависимость критической концентрации раствора полистирол — циклогексан от молекулярной массы полистирола.

Использование дейтерозамещенного растворителя значительно превышает контраст полных сече-

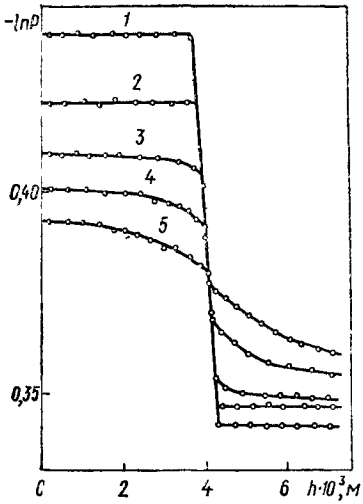


Рис. 4.15. Высотная зависимость пропускания раствора полистирол — дейтероциклогексан при температурах (К): *1* — 298,381; *2* — 300,020; *3* — 300,511; *4* — 300,950; *5* — 301,074.

ний σ взаимодействия медленных нейтронов с молекулами и компонентов раствора ($\sigma_1/\sigma_2 \approx 7$ [77]), что, как будет показано ниже, увеличивает точность определения концентрации ПС в СФ раствора методом пропускания медленных нейтронов. Температурная зависимость концентрации ПС в СФ раствора 7,5 % ПС + ДЦГ исследована в интервале приведенных температур $\tau = (T - T^{кр})/T^{кр}$ $3 \cdot 10^{-5} < |\tau| < 9 \times 10^{-3}$. Для учета гравитационного эффекта при каждой фиксированной температуре измерялись концентрации как функции высоты. Концентрация ПС определялась путем сравнения пропускания медленных нейтронов СФ раствора и пропускания чистого ДЦГ (рис. 4.15).

Как видно из рис. 4.16, вблизи критической температуры расслоения ($T^{кр} - T \leqslant 0{,}15$) наблюдается высотное распределение пропускания нейтронов (а значит, и концентрации) исследуемым раствором. Критическая температура расслоения определялась по исчезновению скачка в пропускании нейтронов СФ: $T = (301{,}10 \pm 0{,}01)$ К. В области, где эффекты пространственной неоднородности концентрации существенны, концентрация ПС в СФ рассчитывалась из данных по пропусканию нейтронов слоями раствора, непосредственно примыкающими к мениску.

В исследованном интервале температур полученные данные зависимости $x_1^+ = f(T)$ обработаны по соотношениям для параметра порядка и диаметра КС, где x_1^+ — концентрация ПС и СФ раствора, одна из которых обогащена ПС (+), а другая — ДЦГ (—). Обработка полученных данных по формулам (4.8.7) позволила определить значения критических показателей и амплитуд: $\beta = 0{,}330 \pm 0{,}008$; $B = 6{,}8 \pm 0{,}4$; $\beta_1 = 0{,}89 \pm 0{,}09$; $B_1 = 36 \pm 6$.

Эти значения критического показателя КС исследуемой системы согласуются с соответствующими индексами, рассчитанными методами ренормализационной группы в рамках модели Изинга. Таким образом, полученный результат свидетельствует о принадлежности исследуемой системы к классу универсальности модели Изинга. Обнаруженное отклонение от закона прямолинейного диаметра для данного раствора подтверждает предсказания теории масштабных преобразований о наличии сингулярности в проведении диаметра в критической области.

В эксперименте наблюдался гравитационный эффект вблизи критической точки расслоения системы полимер — растворитель. Тем-

пературный интервал реализации градиентов концентрации ПС довольно широк ($|\tau_2| \leqslant 5 \cdot 10^{-4}$). Следует отметить, что имеющиеся в литературе экспериментальные результаты гравитационного эффекта вблизи критической точки жидкость — жидкость противоречивы. Сообщается как о полной изотропности бинарных растворов, так и о наличии вертикальных градиентов плотности и концентрации в критической области расслоения. Для объяснения наблюдаемых противоречий в работе [362] предполагается, что градиенты концентрации при постоянной температуре образуются вследствие взаимной диффузии частиц системы и их седиментации. В то время как взаимная диффузия в критической области испытывает критическое замедление, поток частиц, вызванный седиментацией при приближении к критической точке, увеличивается из-за расходимости феноменологического коэффициента Онзагера. Величина возникающих в результате седиментации градиентов концентрации, скорость их образования, а также температурный интервал $|\tau_2|$ их реализации зависят от коэффициента седиментации S, пропорционального разности равновесных плотностей ρ_1, ρ_2 компонентов 1 и 2. Теоретическая оценка параметров S и $|\tau_2|$ может быть приведена в приближении идеального раствора с помощью формулы (4.7.1) и соотношения

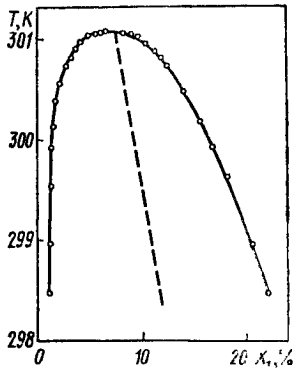


Рис. 4.16. Температурная зависимость полистирола в сосуществующих фазах раствора полистирол — дейтероциклогексан.

$$|\tau_2| = \left[\frac{ASgH}{4B\bar{x}_1\,\bar{x}_2 kT^{\text{кр}}}\right]^{1/(\beta+\gamma)}, \qquad (4.10.2)$$

где $\bar{x}_1$, $\bar{x}_2$ — средние концентрации раствора; M_1 — молекулярная масса монометра ПС; M_2 — молекулярная масса ДЦГ; A — амплитуда в скейлинговом соотношении для сингулярной части температурной зависимости теплоемкости вблизи критической точки; g — ускорение свободного падения; k — постоянная Больцмана; H — высота столба жидкости в кювете; γ — критический индекс восприимчивости. Из оценки по формуле (4.10.2) получено значение 2,5 — коэффициент седиментации системы ПС — ДЦГ, что значительно больше соответствующих значений для большинства исследованных к настоящему времени систем. Подстановкой в (4.10.2) экспериментальных значений величин H, $\bar{x}_1$, $\bar{x}_2$, $T^{\text{кр}}$, B, β, S, а также теоретических значений для трехмерной модели Изинга $\gamma = 5/4$, $A \approx 1$ найдено $|\tau_2| \approx 4 \cdot 10^{-4}$.

Следует отметить, что для системы полимер — растворитель по сравнению с низкомолекулярными растворами характерно резкое замедление диффузии в критической области. Действительно, для

растворов полимеров коэффициент диффузии имеет вид [88]

$$D = \frac{T}{6\pi\eta\xi}, \qquad (4.10.3)$$

где η — вязкость раствора; ξ — радиус корреляции. Для последнего в критической области ожидается скейлинговое соотношение

$$\xi = R_0\left[\frac{\theta - T^{кр}}{T - T^{кр}}\right]^{\nu}, \qquad (4.10.4)$$

где θ — температура компенсации Флори [89]; ν — критический индекс радиуса корреляции. Единственной специфической «полимерной» величиной в формуле (4.10.3) является радиус корреляции, который домножается на большой множитель R_0, соответствующий размеру полимерного клубка (значение величины R_0 примерно на два порядка больше соответствующего значения для низкомолекулярных веществ). Поэтому в системе полимер — растворитель при $T \approx T^{кр}$ поток частиц, вызванный диффузией, замедляется значительно быстрее, чем в растворах низкомолекулярных веществ. Для системы полимер — растворитель характерно крайне резкое замедление диффузии в критической области наряду с возможностью свободного перемещения одной макромолекулы относительно другой ввиду отсутствия эффектов зацеплений при $\bar{x}_1 = x_1^{кр}$ и $T = T^{кр}$. Это позволяет сделать вывод о седиментационном механизме образования гравитационного эффекта в растворе ПС — ДЦГ при приближении к критической точке расслоения.

§ 11. Поведение вещества вблизи двойной критической точки

Для бинарных систем, обладающих при нормальном давлении замкнутой областью расслоения в координатах $T - x$ (следовательно, имеющих ВКТР и НКТР), возможно наличие третьего термодинамического параметра, который приводит к уменьшению области расслоения в координатах $T - x$, а в дальнейшем и к вырождению этой области в двойную критическую точку (ДКТР). Для таких систем третьей термодинамической переменной может быть давление или концентрация третьего компонента в квазибинарном растворе, который при расслоении образует одну границу раздела жидких фаз. Таким образом, добавление третьего компонента может приводить к образованию купола растворимости (рис. 4.17).

Повышенный интерес, проявляемый в настоящее время к ДКТР, обусловлен как необходимостью объяснения на микроскопическом уровне наблюдаемого явления, так и теми аномалиями физических свойств системы, которые наблюдаются в ДКТР.

Особенности поведения вещества вблизи ДКТР можно проследить в рамках классической теории фазовых переходов, в которой плотность неравновесного термодинамического потенциала системы разлагается в ряд по степеням параметра порядка η и его простран-

ственным производным [150]

$$\Phi(\eta, T, C) = \Phi_0(T, C) + \frac{A(C, T)}{2}\eta^2 + \frac{B(C, T)}{2}\eta^4 + \frac{D(C, T)}{2}(\Delta\eta)^2, \quad (4.11.1)$$

где величина B положительная, а A меняет знак на линии фазовых переходов, причем $A > 0$ в неупорядоченной фазе, а $A < 0$ — в упорядоченной.

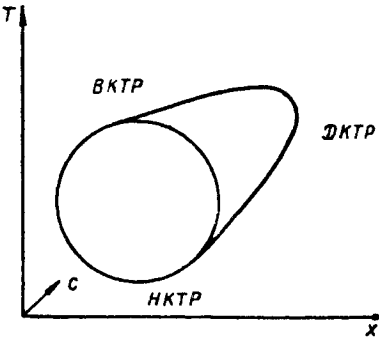


Рис. 4.17. Купол расслоения квазибинарной системы:
x — доля квазибинарного компонента в системе; c — доля одного из составляющих квазибинарного компонента.

Вдали от ДКТР (C мало) $A(T, C) = A(T) = a(T - T^{кр})$ что соответствует классической теории фазовых переходов второго рода Ландау. При реализации ДКТР кривая $T^{кр} = T^{кр}(C)$ является немонотонной функцией, в связи с чем температурная зависимость $A = A(C, T)$ также будет немонотонной функцией параболического типа [174], причем для $x < x_0$ существуют два значения A, соответствующие НКТР и ВКТР, а для $x = x_0$ вершина параболической зависимости $A = A(T)$ дает одно значение $A = 0$, соответствующее ДКТР. Наличие минимумов на кривых $A = A(T, C)$ позволяет разлагать функцию $A = A(C, T)$ в ряд по степеням отклонения температуры от минимума $T_m(C)$:

$$A(C, T) = A_0(C) + A_2(C)\,t^2 + \cdots, \quad (4.11.2)$$

где $t = [T - T_m(x)]/T_0^{кр}$, $T_0^{кр}$ — температура ДКТР.

Зависимость параметра порядка η от температуры и концентрации третьего компонента вблизи точки перехода в упорядоченной фазе определяется из условия экстремума Φ как функции η. Приравнивая производную $\partial\Phi/\partial\eta$ нулю, получаем

$$\eta[A(C, T) + 2B\eta^2] = 0. \quad (4.11.3)$$

Подставляя (4.11.2) в (4.11.3), находим

$$A_0(C) + A_2(C)\,t^2 + 2B\eta^2 = 0. \quad (4.11.4)$$

При $C = \text{const} \neq C_0$ из условия (4.11.4) получаем, как и следует из классического вида для термодинамического потенциала (4.11.1), классическую зависимость параметра порядка от температуры $\eta = \eta^0|t|^{\beta}$, где $\beta = 1/2$. Для $\eta = 0$ на линии, соединяющей ВКТР, НКТР, ДКТР, $|C - C_0| = C^0|t|^{\beta^*}$. Сечение купола расслоения при $T^{кр} = T^{кр}$ дает $\eta = \eta_2^0|C - C_0|^{\beta_c}$. Известно, что приближение теории Ландау нарушается в некотором интервале температур, задаваемом критерием Гинзбурга [8] или аналогичным ему критерием Леванюка [150]

$$|A| \leqslant \left(\frac{3k_Б T B}{8\pi D^{3/2}}\right)^2 \equiv A^{кр}, \quad (4.11.5)$$

где A, B, D — величины из уравнения (4.11.1). Для температур, подстановка которых в (4.11.5) дает $A < A^{кр}$, исходное уравнение (4.11.1) для термодинамического потенциала видоизменяется:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A_0 A_2}{4B_0}\left|\frac{A}{A^{кр}}\right|^{3\nu} + \frac{A}{2}\left|\frac{A}{A^{кр}}\right|^{2\nu-\sigma-1}\eta^2 + \\ + \frac{B_0}{4}\left|\frac{A}{A^{кр}}\right|^{\nu-2\sigma}\eta^4 + \frac{D_0}{2}\left|\frac{A}{A^{кр}}\right|^{-\sigma}(\nabla\eta)^2, \qquad (4.11.6)$$

где σ — малый критический показатель: $\sigma \sim 10^{-2}$; $A = A(C, T)$. определяется выражением (4.11.3); B_0, D_0 по порядку величины соответствуют аналогичным величинам в (4.11.1). Из (4.11.6) следует удвоение критического показателя ν в ДКТР. Зависимость параметра порядка от приведенной температуры и концентрации третьего компонента квазибинарной смеси может быть определена из условия минимума Φ как функции η. Из (4.11.6) следует удвоение критического показателя β, если в качестве параметра порядка выбрано отклонение третьего компонента в квазибинарной смеси от его значения в ДКТР: $\beta_c = 2\beta$ [224].

С целью проверки этого теоретического вывода о поведении вещества вблизи ДКТР исследовалось отношение критической температуры расслоения квазибинарной смеси 3-метилпиридин — тяжелая вода в зависимости от процентного содержания тяжелой воды в воде. Составы выбирались таким образом, что для всех исследуемых растворов концентрация 3-метилпиридина в растворе была постоянной. Критическая температура расслоения растворов определялась методом пропускания медленных нейтронов для температур $T < 353$ К и визуальным методом для $T > 353$ К.

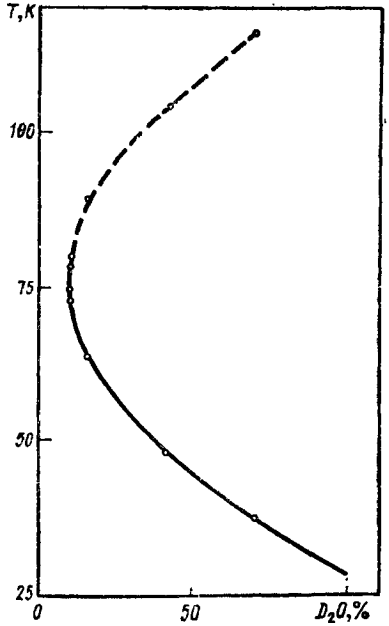


Рис. 4.18. Зависимость критической температуры расслоения квазибинарного раствора 3-метилпиридин — вода от содержания D_2O в воде.

Анализ формы КС в терминах концентрация D_2O — критическая температура позволил определить $T_0^{кр} = (349{,}5 \pm 0{,}5)$ К, $C_{кр}^0 = (10 \pm 1)$ % (массовое содержание). На рис. 4.18 приведены экспериментальные данные в двойном логарифмическом масштабе. Как видно из рисунка, КС в терминах концентрация D_2O — критическая температура квадратичная. Так как $|C - C_0| \sim |t|^2$, а $\eta \sim |t|^\beta$, $\eta \sim |C - C_0|^{\beta_c}$, то $\beta_c = 2\beta$.

При описании критических явлений вблизи ДКТР в качестве пара-

метра порядка («суперкритического») удобно выбирать концентрацию вещества, являющегося долей квазикомпонента (составного компонента) при фиксированной концентрации всего квазикомпонента. При этом следует ожидать удвоения критического показателя β^c «суперкритического» параметра порядка $\beta^c \approx 0{,}66 \pm 0{,}001$. Это значение согласуется с недавно проведенными результатами исследования формы купола расслоения в системе вода — пропиловый спирт — хлорид натрия.

Таким образом, к настоящему времени накоплен значительный материал о критических характеристиках бинарных растворов, полученный с помощью как традиционных методов исследования ($P - V - T$, оптического, калориметрического и др.), так и новых методов исследования, в частности метод рассеяния медленных нейтронов. Теоретический анализ поведения растворов вблизи критических точек стал возможным благодаря введению гипотезы изоморфности критических явлений и получению изоморфного уравнения состояния. Анализ поведения бинарных растворов вблизи критических точек жидкость — пар, жидкость — жидкость показал, что все указанные растворы принадлежат к одному классу, задаваемому моделью Изинга.

Глава 5

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОСТЕЙ

§ 1. Термодинамические потенциалы

Термодинамический подход позволяет исследовать свойства микроскопических систем без использования информации о строении вещества на молекулярном уровне. Состояние макроскопической системы задается рядом внешних параметров. Некоторые из этих параметров, например давление и объем системы, имеют понятный механический смысл, другие — температура и энтропия — характеризуют макроскопические системы в состоянии термодинамического равновесия. Отметим, что система находится в состоянии термодинамического равновесия в том случае, если время, за которое происходит изменение параметров состояния, намного больше времен релаксационных процессов.

Параметры, определяющие состояние системы, разделяют на два типа. Одни из них — аддитивные — определяют величину системы. К таким параметрам, которые называются экстенсивными, относятся объем, масса, энергия системы. Характеристики, численная величина которых не зависит от количества вещества, называют интенсивными. К интенсивным параметрам системы относятся давление, температура, химический потенциал. Естественно, удельные величины экстенсивных величин являются интенсивными. Интенсивные параметры не будут независимыми, они связаны уравнениями, которые называются уравнениями состояния.

Одна из основных задач термодинамики заключается в вычислении термодинамических характеристик системы при заданных значениях параметров. Такими характеристиками являются, например, теплоемкости, термические коэффициенты, коэффициенты сжимаемости. Для их определения вводят термодинамические потенциалы — функции набора параметров, однозначно определяющих состояние системы. Так как термодинамические потенциалы однозначно определяют состояние системы, они не зависят от способа достижения этого состояния и имеют полный дифференциал.

Прежде чем ввести термодинамические потенциалы, определим параметры, которые используются при задании состояния макроскопической системы:

Параметр	Обозначение
Давление	P
Объем системы	V
Температура	T
Энтропия	S
Число частиц в системе	N
Химический потенциал	μ

Кроме перечисленных параметров при исследовании свойств конкретной системы могут вводиться обобщенные координаты. Примером такой координаты служит, например, электрическая индукция. Целесообразность введения обобщенных координат будет рассмотрена далее.

Поскольку перечисленные параметры связаны уравнениями состояния, для каждого набора независимых параметров можно ввести свой термодинамический потенциал. Остальные параметры и термодинамические характеристики системы определяются по термодинамическому потенциалу с помощью дифференцирования и интегрирования:

Термодинамический потенциал	Параметр
Внутренняя энергия U	N, V, S, x
Свободная энергия F	N, V, T, x
Потенциал Гиббса G	N, P, T, x
Энтальпия H	N, P, S, x
Большой потенциал Ω	μ, V, T, x

С помощью параметров состояния системы термодинамические потенциалы можно связать между собой. Приведем соответствующие соотношения:

$$\begin{aligned} U &= F + TS, \quad G = F + PV, \\ F &= H - TS - PV, \quad \Omega = -PV. \end{aligned} \tag{5.1.1}$$

Используя (5.1.1), можно получать связи между термодинамическими потенциалами, прямая связь между которыми не приведена.

Рассмотрим дифференциалы термодинамических потенциалов:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \mu dN - \Sigma X_i dx_i, \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN - \Sigma X_i dx_i, \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN - \Sigma X_i dx_i, \\ dH &= TdS + VdP + \mu dN - \Sigma X_i dx_i, \\ d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu - \Sigma X_i dx_i. \end{aligned} \tag{5.1.2}$$

Из уравнений (5.1.2) следует, что дополнить набор приведенных выше параметров можно, дифференцируя термодинамический потенциал. Например:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\bigg|_{V,N,x_i}, \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_{T,N,x_i}, \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}\bigg|_{T,V,x_i}. \tag{5.1.3}$$

Производные в (5.1.3) вычисляются при постоянных значениях параметров, представленных в нижнем индексе.

Из (5.1.2) и (5.1.3) видно, что величины в (5.1.2) являются обобщенными силами, которые соответствуют обобщенным координатам. Так, по аналогии с (5.1.3) и (5.1.2) следует

$$X_i = -\frac{\partial F}{\partial x_i}\Big|_{T,V,N}. \tag{5.1.4}$$

Уравнения (5.1.2) позволяют преобразовать (5.1.1) к дифференциальным соотношениям между термодинамическими потенциалами. Эти соотношения называются уравнениями Гиббса — Гельмгольца. Приведем некоторые из них:

$$\begin{aligned} U &= F - T\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N,x}, \\ F &= U - S\frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{N,V,x}, \\ G &= F - V\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{V,T,x}. \end{aligned} \tag{5.1.5}$$

§ 2. Вычисление средних величин в статистической физике

Состояние системы определяется координатами частиц, которые ее образуют, и скоростями или импульсами этих частиц в заданный момент времени. Совокупность координат $q(t)$ и импульсов $p_i(t)$ составляет фазовое пространство (p, q). Состояние макроскопической системы задается точкой в фазовом пространстве. При усреднении какой-либо характеристики макроскопической системы по времени наибольший вклад будут давать те точки фазового пространства, в которых система проводит большую часть времени. Понятно, что местоположение таких областей фазового пространства не должно зависеть от начальных условий.

Предположим, что мы знаем плотность распределения вероятности $\rho(p, q)$, с которой может встретиться данная точка фазового пространства для рассматриваемой системы в некотором равновесном состоянии. Тогда среднее значение искомой величины можно определить путем усреднения по фазовому пространству:

$$\langle f \rangle = \int dpdqf(p, q)\rho(p, q). \tag{5.2.1}$$

В случае применения выражения (5.2.1) необходимо знать вид функции $\rho(p, q)$. В принципе метод молекулярной динамики позволяет определить эту функцию. Другая возможность определения плотности распределения вероятности $\rho(p, q)$ основывается на постулате статистической физики, сформулированном Гиббсом, согласно которому $\rho(p, q)$ явно зависит от энергии системы $E(p, q)$:

$$\rho(p, q) = \rho(E(p, q)). \tag{5.2.2}$$

Именно свойство (5.2.1) позволяет определить характеристики макроскопической системы в рамках статистической физики, не прибегая к решению уравнений движения частиц.

Рассмотрим кратко конкретный вид плотности распределения вероятности $\rho(p, q)$. Поскольку эта функция является характеристикой макроскопической системы, она должна зависеть как от состава системы, так и от внешних ее параметров. Выбор этих условий определяет статистический ансамбль, вид функции $\rho(p, q)$ конкретизируется для каждого ансамбля.

В микроканоническом ансамбле полагается, что система изолирована, т. е. число частиц в ней постоянно, и заданы определенное значение энергии системы E_0 и ее объем V. Тогда

$$\rho = \rho_0 \delta(E - E_0). \tag{5.2.3}$$

Если в системе фиксируется не энергия, а температура, т. е. система может обмениваться энергией с окружающей средой, то такой ансамбль называют канонически (NVT-ансамбль). Для него

$$\rho = \rho_0 \exp(-E/kT). \tag{5.2.4}$$

В случае, когда система при заданных температуре и объеме может обмениваться с окружающей средой как энергией, так и частицами, функция распределения плотности имеет вид

$$\rho = \rho_0 \exp[-(E - \mu N)/kT], \tag{5.2.5}$$

где μ — химический потенциал; N — число частиц. Такой ансамбль называют большим каноническим (μVT-ансамбль). Отметим, что в большом каноническом ансамбле усреднение (5.2.1) должно также включать усреднение по числу частиц в системе.

Величина ρ_0 в (5.2.3) — (5.2.5) определяется из условия нормировки. При этом необходимо учесть неразличимость частиц в системе и то обстоятельство, что размерность в левой и правой частях (5.2.1) должна совпадать (p и q — размерные величины). Для этого в (5.2.1) достаточно сделать переход (см., например, [259]):

$$dpdq \to \frac{1}{\prod\limits_i N_i! \, h^{\sum\limits_i f_i N_i}} dpdq. \tag{5.2.6}$$

Здесь h — постоянная Планка; f_i — число степеней свободы частицы i-го сорта; N_i — число частиц i-го сорта. Для односортной системы частиц NVT-ансамбля запишем выражение

$$\rho_0 = \frac{1}{Z_N}, \quad Z_N = \frac{1}{N! \, h^{fN}} \int dpdq \exp(-E/kT), \tag{5.2.7}$$

где Z_N называют статистическим интегралом или интегралом по состояниям. В μVT-ансамбле для односортной системы

$$\rho_0 = \frac{1}{\Xi}, \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} \frac{1}{N! \, h^{fN}} \int dpdq e^{-E_N/kT}, \tag{5.2.8}$$

где Ξ называют большой статистической суммой. Из (5.2.7) и (5.2.8) следует, что большая статистическая сумма связана со статистическим интегралом системы из N-частиц при заданных значениях

объема и температуры:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\mu N/kT)\, Z_N. \qquad (5.2.9)$$

Кроме рассмотренных выше, при расчетах равновесных термодинамических функций используются и другие ансамбли. Например, при описании экспериментальных данных часто необходимо положить давление и температуру равными для изобаро-изотермического ансамбля (PVT-ансамбль):

$$\rho = \rho_0 \exp[(-E + PV)/kT]. \qquad (5.2.10)$$

Здесь константа ρ_0 связана со статистическим интегралом в NVT-ансамбле соотношением

$$1/\rho_0 = Z_{PVT} = \int_0^{\infty} \exp(-PV/kT)\, Z_N dV. \qquad (5.2.11)$$

Выбор того или иного ансамбля определяется, как правило, удобством вычислений, в некоторых случаях этот выбор связан с физической постановкой задачи. Так, химическое и фазовое равновесия в системе наиболее просто изучать в большом каноническом ансамбле.

Рассмотрим вычисления некоторых термодинамических функций на примере канонического ансамбля. В статистической физике доказывается, что свободная энергия F системы N-частиц связана со статистическим интегралом

$$F = -kT \ln Z_N. \qquad (5.2.12)$$

Энергия системы частиц одного сорта, не имеющих внутренних степеней свободы, представляется в виде

$$E_N = \frac{1}{2m} \sum_i^N p_i^2 + U_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N), \qquad (5.2.13)$$

где m — масса частицы. Подставляя (5.2.13) в (5.2.7), получаем

$$Z_N = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \left[\int d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)\right]^N \int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)}{kT}\right). \qquad (5.2.14)$$

Выполним интегрирование:

$$Z_N = \left(\frac{mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} Q_N/N! \qquad (5.2.15)$$

Величина

$$Q_N = \int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \exp(-U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)/kT) \qquad (5.2.16)$$

называется конфигурационным интегралом системы. В формулу (5.2.15) входит множитель, который соответствует длине волны де Бройля при энергии, равной kT: $\Lambda = h/\sqrt{mkT}$. Отметим, что следующее условие определяет применимость классического подхода к

описанию свойств макроскопических систем: $\rho\Lambda^3 < 1$. Здесь ρ — плотность (г/см^3); m — молекулярная масса. Результаты расчета величины $\rho\Lambda^3$ для ряда систем представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Результаты расчета величины $\rho\Lambda^3$

Система	T, К	$\rho\Lambda^3$
He	4,2	1,5
H_2	20,4	0,44
Ne	27,2	0,015
Ar	87,4	0,00054

Возвращаясь к определению свободной энергии, можем записать: $F/kT = N \ln \Lambda^3 + \ln N! - \ln Q_N$. Воспользовавшись формулой Стирлинга, перепишем это выражение в виде

$$F/NkT = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 - \ln(Q_N/V^N). \qquad (5.2.17)$$

Термодинамические соотношения позволяют определить давление P, энтропию S, химический потенциал μ и энергию системы E:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N},$$
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}, \quad E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}. \qquad (5.2.18)$$

Таким образом, как следует из выражений (5.2.17) и (5.2.18), можно определить характеристики макроскопической системы, используя канонический ансамбль в случае, если вычислен конфигурационный интеграл (5.2.16).

§ 3. Конфигурационный интеграл простых систем

Рассмотрим макроскопические характеристики идеального газа, т. е. системы, для которой

$$U_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \equiv 0. \qquad (5.3.1)$$

Согласно (5.2.16) конфигурационный интеграл в этом случае имеет вид

$$Q_N = \int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N = V^N.$$

Тогда по определению свободной энергии (5.2.17) для идеального газа

$$F/NkT = \ln \rho\Lambda^3 - 1. \qquad (5.3.2)$$

Дифференцирование (5.3.2) согласно (5.2.18) определяет основные термодинамические величины:

$$\frac{PV}{NkT} = 1, \quad \frac{S}{Nk} = -(\ln \rho\Lambda^3 - 1),$$
$$\mu/kT = \ln \rho\Lambda^3 - 1, \quad F/NkT = \frac{3}{2}. \qquad (5.3.3)$$

Очевидно, как следует из (5.2.17), для любой системы выражения для термодинамических величин будут включать в себя вклады (5.3.3), соответствующие идеальному газу. В случае, если потенциальная

энергия системы отлична от нуля, вычислить конфигурационный интеграл аналитическими методами, как правило, невозможно. Затруднения, которые при этом возникают, можно проиллюстрировать на примере одномерной односортной системы частиц [250, 279].

Статистический интеграл для такой системы согласно (5.2.15) представим в виде

$$Z_N = \frac{1}{\Lambda^N}\frac{Q_N}{N!},$$

$$Q_N = \int_0^L \dots \int_0^L dx_1 \dots dx_N \exp\left(-U_N(x_1 \dots x_N)/kT\right). \quad (5.3.4)$$

Если частицы взаимно непроницаемы, то порядок их остается неизменным и все частицы можно пронумеровать:

$$0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N \leqslant L. \quad (5.3.5)$$

В приближении парного потенциала взаимодействия будем считать, что взаимодействуют только соседние частицы. Частицы одномерной системы можно учесть, полагая, что в точках $x = 0$ и $x = L$ неподвижно закреплены частицы того же сорта. Тогда потенциальная энергия системы представима в виде

$$U_N(x_1 \dots x_N) = -\left\{\varphi(x_1) + \varphi(L - x_N) + \sum_{i=1}^{N-1} \varphi(x_{i+1} - x_i)\right\}. \quad (5.3.6)$$

Конфигурационный интеграл в этом случае

$$Q_N = N! \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \dots \int_0^{x_2} dx_1 e^{\frac{-\varphi(x_1)}{kT}} \dots e^{\frac{-\varphi(L-x_N)}{kT}}. \quad (5.3.7)$$

Отметим, что такая запись конфигурационного интеграла существенно зависит от условия (5.3.5).

Введем последовательность функций

$$\psi_n(x) = \int_0^x e^{-\varphi(y)/kT}\psi_{n-1}(x - y)\,dy,$$
$$\psi_1(x) = e^{-\varphi(x)/kT}, \quad (5.3.8)$$

с помощью которой конфигурационный интеграл можно представить в виде

$$\frac{Q_N}{N} = \psi_{N+1}(L) = \int_0^L e^{-\varphi(y)/kT}\psi_N(L - y)\,dy. \quad (5.3.9)$$

Обозначим через $f(s)$ отображение Лапласа функции $\psi_1(x)$:

$$f(s) = [\psi_1(s)]^* \equiv \int_0^\infty e^{-sx}\psi_1(x)\,dx. \quad (5.3.10)$$

Согласно теореме о свертке из теории преобразования Лапласа

$$[\psi_n(s)]^* \equiv \int_0^\infty e^{-sx}\psi_n(x)\,dx = [e^{\frac{-\varphi(s)}{kT}}]^*\,[\psi_{n-1}(s)]^*. \qquad (5.3.11)$$

Применяя ее последовательно для $[\psi_{n-1}(s)]^*$ и т. д., получаем

$$[\psi_n(s)]^* = \{f(s)\}^n = \left\{\int_0^\infty \exp\left(-sx - \frac{\varphi(x)}{kT}\,dx\right\}^n. \qquad (5.3.12)$$

Тогда из (5.3.3) и (5.3.12) имеем

$$\int_0^\infty e^{-s\Delta}\frac{Q_N(L)}{N!}\,dL = \int_0^\infty e^{-sL}\psi_{N+1}(L)\,dL = [\psi_{n+1}(s)]^* = \{f(s)\}^{N+1}. \qquad (5.3.13)$$

Поскольку для одномерного случая $V = L$, в соответствии с (5.3.4) и (5.2.11) запишем

$$\frac{1}{\Lambda^N N!}\left[Q_N\left(s = \frac{P}{kT}\right)\right]^* = Z_{PVT}. \qquad (5.3.14)$$

Применяя термодинамическое соотношение [279]

$$V = -\frac{\partial}{\partial P}(kT \ln Z_{PVT})_{T,N},$$

с учетом очевидного равенства

$$\frac{\partial}{\partial P}\ln Z_{PVT} = \frac{\partial}{\partial P}\ln\left[Q_n\left(s = \frac{P}{kT}\right)\right]^*$$

и выражений (5.3.12), (5.3.13) для одномерных систем имеем

$$\frac{L}{kT} = -\frac{\partial}{\partial P}\ln\left\{\int_0^\infty \exp\left(-(P_x + \varphi(x))/kT\right)dx\right\}^{N+1}. \qquad (5.3.15)$$

Для систем с жестким кором, используя свойства дельта-функции, получаем

$$\frac{L}{kT} = -\frac{\partial}{\partial P}\ln\left\{\frac{kT}{P}\exp\left(-P\sigma/kT\right)\right\}^{N+1}. \qquad (5.3.16)$$

Пренебрегая единицей по сравнению с N, находим уравнение состояния

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1}{1-\eta}. \qquad (5.3.17)$$

Здесь $\rho = N/L$ — плотность частиц; $\eta = N\sigma/L$ — безразмерная плотность, равная отношению объема, занимаемого частицами, к объему всей системы. Как видно, конфигурационный интеграл удается вычислить только благодаря тому, что согласно (5.3.5) в системе существует упорядоченность.

Отметим, что если потенциал межчастичного взаимодействия мал, как в случае реальных газов, то конфигурационный интеграл можно вычислить по теории возмущения [259].

§ 4. Статистический подход к описанию свойств жидких пленок

При рассмотрении жидкостей в ограниченных объемах интерес представляет, как правило, изменение свойств жидкости по отношению к объемной фазе, свойства которой предполагаются известными. Естественными переменными для таких неоднородных систем являются температура T и химический потенциал μ, которые при равновесии однородны во всей системе. Термодинамический потенциал, связанный с T и μ,— это большой потенциал Ω, пропорциональный логарифму большой статистической суммы Ξ:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi, \tag{5.4.1}$$

где $\beta = 1/kT$ — обратная температура; k — постоянная Больцмана.

Рассмотрим большую статистическую сумму Ξ двухфазной системы, состоящей из молекул жидкости и молекул мембраны, сосредоточенных в твердой фазе:

$$\Xi = \Xi_s \Xi_l. \tag{5.4.2}$$

Здесь Ξ_s — статистическая сумма твердого тела в отсутствие жидкости; Ξ_l — статистическая сумма жидкости во внешнем поле потенциала средней силы, возникающего из-за взаимодействия молекул, находящихся в разных фазах, и оказывающего влияние на движение частиц жидкости. Этим взаимодействием мы пренебрегли в (5.4.2) по сравнению с силами, действующими между молекулами мембраны. В дальнейшем будем рассматривать только такие системы, для которых можно пренебречь возмущающим влиянием жидкости на движение молекул твердого тела.

Потенциал средней силы $\psi(\mathbf{r})$ получается в результате усреднения $\exp(-\beta\psi_{sl})$ по невозмущенным движениям молекул твердого тела [279]:

$$\beta\psi(\mathbf{r}) = \ln[\langle \exp(-\beta\psi_{sl}(\mathbf{r}))\rangle_s. \tag{5.4.3}$$

Таким образом, рассматриваемая система представляет собой жидкость, находящуюся во внешнем поле $\psi(\mathbf{r})$, определяемом потенциалом средней силы (5.4.3).

В однородной системе объемом V имеем $\Omega = -PV$, где P — давление в жидкости. Однако если в системе имеются неоднородности простой геометрии, т. е. она содержит поверхность раздела постоянной кривизны — плоскую, цилиндрическую или сферическую, то Ω включает в себя поверхностный член Ω_s:

$$\Omega_s = \Omega + PV = \gamma s, \tag{5.4.4}$$

где γ — поверхностное натяжение на границе с площадью s.

Проблема разделения Ω на сумму двух членов — объемного и поверхностного — впервые исследована Беллемансом [10] для частного случая идеальной стенки, разделяющей пространство на две части, в одной из которых внешний потенциал $\psi(\mathbf{r}) = 0$, а в другой $\psi(\mathbf{r}) = \infty$. Беллеманс получил вириальные разложения для γ и

$\rho(\mathbf{r})$ — плотности в неоднородной системе по степеням активности λ и ρ_s — плотности однородной фазы вдали от разделяющей поверхности.

Большая статистическая сумма для неоднородной системы

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \exp(N\beta\mu) \int\int \exp[-\beta U_N - \psi(r)]\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N, \quad (5.4.5)$$

где $\Lambda = (\beta h^2/2\pi m)^{1/2}$ — длина волны де Бройля; $U_N = U_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ — конфигурационная энергия для системы N-частиц. Если ввести локальный химический потенциал $u(\mathbf{r})$, меняющийся в системе

$$u(\mathbf{r}) = \mu - \psi(\mathbf{r}), \quad (5.4.6)$$

то большая статистическая сумма (5.4.5) может быть переписана в альтернативной форме

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int \exp\left[\beta \int du(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) - \beta U_N\right] d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_{N_3} \quad (5.4.7)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — локальная плотность:

$$\rho(\mathbf{r}) = \Xi^{-1} \sum_{N=0}^{\infty}{}' \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \exp(N\beta\mu) \int \ldots \int \exp[-\beta U_N - \psi(\mathbf{r})]\, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N. \quad (5.4.8)$$

Плотность в неоднородной системе может быть найдена из решения первого уравнения цепочки зацепляющихся уравнений ББГКИ (см. гл. 7) [41]:

$$\nabla_1\rho(\mathbf{r}_1) + \rho(\mathbf{r}_1)\nabla_1\beta\psi(\mathbf{r}_1) + \int \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\nabla_1\beta U(\mathbf{r}_{12})\, d\mathbf{r}_2 = 0. \quad (5.4.9)$$

Здесь дифференцирование ведется по координатам первой частицы и предполагается, что U_N может быть представлена суммой парных потенциалов:

$$U_N = \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_{i,j}). \quad (5.4.10)$$

Для случая плоской идеальной поверхности внешнее поле

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & z > 0, \\ \infty, & z < 0, \end{cases} \quad (5.4.11)$$

где z — одна из координат вектора $\mathbf{r}$. Разделяющая поверхность описывается уравнением $z = 0$. В этом случае (5.4.9) несколько упрощается:

$$\frac{d\rho(z)}{dz_1} = 2\pi\beta \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 z_{12} \int_{|z_{12}|}^{\infty} dr_{12}\rho^{(2)}(r_{12}, z_1, z_2) \frac{dU(r_{12})}{dr_2}. \quad (5.4.12)$$

Уравнение (5.4.12) связывает микроплотность с двухчастичной функцией распределения $\rho^{(2)}(r_{12}, z_1, z_2)$. Для того чтобы получить явное решение этого уравнения, необходимо сделать дополнительные

упрощения. Как правило, для двухчастичной функции распределения используют суперпозиционное приближение

$$\rho_2^{(2)}(r_{12}, z_1, z_2) = \rho(z_1)\,\rho(z_2)\,g(r_{12}, z_1, z_2), \qquad (5.4.13)$$

где $g(r_{12}, z_1, z_2)$ — радиальная функция распределения. В работах [134, 204] рассмотрены различные приближения для функции распределения g. Другой подход, основанный на приближении экранированного распределения, приведен в [532]. Однако решения, описанные в этих работах, находились для случая, когда взаимным влиянием поверхностей можно пренебречь, т. е. сводились к выяснению профиля плотности вблизи единственной поверхности. В [291] найдено явное решение уравнения (5.4.12) в приближении (5.4.13) для жидкости, состоящей из твердых сфер, в случае малых расстояний между ограничивающими поверхностями.

В работе [313] получено решение для жидкости, описываемой потенциалом Леннарда — Джонса, которая помещена между двумя цилиндрами. В [204] рассматривалась структура жидкости вблизи поверхности раздела в рамках теории Ван-дер-Ваальса, являющейся обобщением варианта теории для однородной фазы с использованием приближения среднего поля [280]. В этой теории рассматривается возмущение базисной системы, уравнение состояния которой полагается известным. При этом предполагается, что возмущение — слабое и дальнодействующее, так что его влияние на уравнение состояния можно рассматривать в приближении среднего поля. Эта теория применима в основном к исследованию переходного слоя жидкость — газ, где градиент плотности мал, и им можно пренебречь.

В работе [633] Уидом показал, что химический потенциал жидкости может быть определен как среднее в каноническом ансамбле:

$$\beta\mu' = \beta(\mu - \mu_{\text{ид}}) = \ln\langle\exp(-\beta U_t)\rangle. \qquad (5.4.14)$$

При взятии среднего рассматривается молекула, фиксированная в точке $\mathbf{r}$ и окруженная молекулами жидкости. При этом молекулы жидкости перемещаются, согласно их собственному взаимодействию так, как будто взаимодействия с фиксированной (пробной) частицей нет. В (5.4.14) $U_t(\mathbf{r})$ — энергия взаимодействия пробной частицы с частицами жидкости. Данный подход позволяет определить, что подразумевается под химическим потенциалом в данной точке $\mathbf{r}$ в каноническом ансамбле. Как будет показано ниже, он оказывается полезным в методах вычислительного эксперимента.

Уравнение (5.4.14) можно преобразовать к другой форме, записав его для профиля плотности [204]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \lambda/\Lambda^3 \exp[-\beta\psi(\mathbf{r})]\,\langle\exp(-\beta U(\mathbf{r}))\rangle. \qquad (5.4.15)$$

В этом виде уравнение называется теоремой распределения потенциала.

В предыдущих подходах использовались функции, основанные на многочастичных потенциалах. Достаточно, однако, рассмотреть одночастичный потенциал, так как (см. [41]) локальная плот-

ность определяется одночастичным потенциалом единственным образом. В каноническом ансамбле

$$n(\mathbf{r}) = n([\psi(\mathbf{r})], T), \tag{5.4.16}$$

в большом каноническом ансамбле

$$n(\mathbf{r}) = n([\psi(\mathbf{r}) - \mu], T) = n([u(\mathbf{r})], T). \tag{5.4.17}$$

Таким образом, равновесные свойства системы формально описываются локальной плотностью и ее откликом на изменение внешнего поля.

Если постулировать существование термодинамических функций типа свободной энергии для значений своих аргументов, отличающихся от равновесных значений, можно перейти к функционалам различных функций распределения, в частности локальной плотности, обладающих следующими свойствами: во-первых, функционалы принимают экстремальные значения для функций распределения, соответствующих равновесному состоянию; во-вторых, это экстремальное значение представляет собой равновесное значение соответствующего термодинамического потенциала. Теория функционала плотности изложена в [280]. В этой теории вводятся две величины: $\mathcal{F}[\rho]$ и $\Omega[\rho]$, являющиеся функционалами от $\rho(\mathbf{r})$. Математическое обоснование существования функционала, который для заданного потенциала взаимодействия и фиксированного внешнего потенциала принимает минимальное значение при $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ — равновесной плотности, а значение $\Omega[\rho_0]$ является большим потенциалом, описано в [280]. В общем случае можно записать

$$\Omega[\rho] = \mathcal{F}[\rho] + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})[\psi(\mathbf{r}) - \mu] = \mathcal{F}[\rho] + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})u(\mathbf{r}), \tag{5.4.18}$$

где $\mathcal{F}[\rho]$ — функционал, не зависящий от внешнего потенциала.

Функции $\mathcal{F}[\rho]$ и $\Omega[\rho]$ выступают в качестве производящих функционалов для иерархии корреляционных функций. Например, функциональное дифференцирование $\mathcal{F}$ по $\rho(\mathbf{r})$ дает прямую корреляционную функцию, а Ω по внешнему потенциалу — одночастичную функцию распределения:

$$[\delta\mathcal{F}[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})]_\rho = \mathcal{F}_{\text{ид}}[\rho] - \beta^{-1}c(\mathbf{r}). \tag{5.4.19}$$

В (5.4.18) $\mathcal{F}[\rho]$ содержит вклады от взаимодействия частиц жидкости между собой и вклад, соответствующий энтропии идеального газа. При этом в первом вкладе можно выделить слагаемые, отвечающие за отталкивание — $\mathcal{F}_R[\rho]$ и притяжение — $\mathcal{F}_A[\rho]$:

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_A[\rho] + \mathcal{F}_R[\rho] + \mathcal{F}_{\text{ид}}[\rho], \tag{5.4.20}$$

где

$$\mathcal{F}_{\text{ид}}[\rho] = \beta^{-1}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})[\ln\Lambda^3\rho(\mathbf{r}) - 1]. \tag{5.4.21}$$

Для трехмерной жидкости явный вид $\mathcal{F}_A[\rho]$ и $\mathcal{F}_R[\rho]$ неизвестен, поэтому конкретный вид этих функционалов выбирают исходя из физических соображений и конкретной задачи. В последние годы появился ряд функционалов [280], каждый из которых применим к оп-

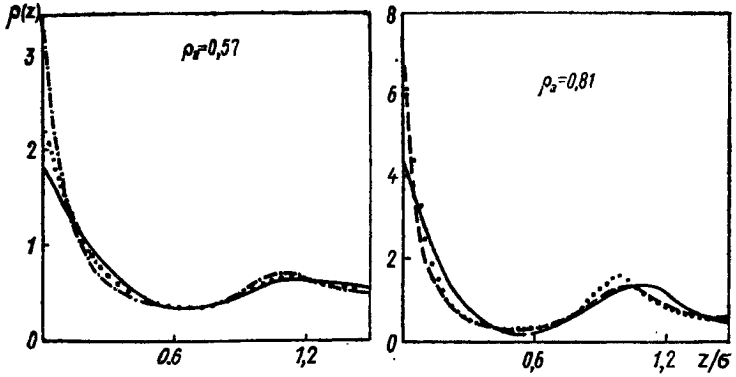


Рис. 5.1. Сравнение профилей микроплотности, полученных в различных приближениях.

Точки — расчет методом Монте-Карло; сплошная кривая — приближение Перкуса—Йевика; штрихпунктирная — гиперцепное приближение.

ределенному классу задач. В большинстве этих функционалов в качестве короткодействующей подсистемы, отвечающей за отталкивание, выбирают модель твердых сфер, а дальнодействующую часть учитывают в приближении среднего поля или случайных фаз:

$$\mathcal{F}_A[\rho] = \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r})\,\rho(\mathbf{r}')\,\Phi_A(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|). \qquad (5.4.22)$$

Рассмотрим подробнее функционалы для модели твердых сфер. В [134] приведена модель для $\mathcal{F}_{HS}[\rho]$ в приближении локальной плотности:

$$\mathcal{F}_{HS}[\rho] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\,\psi(\rho(\mathbf{r})), \qquad (5.4.23)$$

где $\psi(\rho)$ — плотность свободной энергии на частицу в однородной системе с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Это наиболее простое приближение, дающее разумные результаты для поверхностного натяжения и плотности на границе жидкость — газ, однако в области, где имеется ярко выраженная структура, например на границе раздела жидкость — твердое тело, это приближение дает неверные результаты. В [603] сделана попытка учесть нелокальность, заменив $\rho(\mathbf{r})$ в $\psi(\rho)$ сглаженной плотностью $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, которая в каждой точке является нелокальной функцией:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\,\omega(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|). \qquad (5.4.24)$$

Здесь $\omega(\mathbf{r})$ — нормализованная весовая функция, не зависящая от плотности, которая выбиралась в виде

$$\omega(r) = {}^3/_4\pi\sigma^3\theta(\sigma - r), \qquad (5.4.25)$$

где σ —диаметр твердых сфер; $\theta(x)$ — тэта-функция Хевисайда. В работе показано, что использование такой весовой функции приводит к качественно правильным результатам, но при этом завышены

расстояния между максимумами плотности и соответственно занижена средняя плотность вблизи поверхности раздела.

Существенно более точные результаты получены в работе [280]. В ней весовая функция полагается зависящей от плотности, и уравнение (5.4.24), которое в данном случае имеет вид

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \tilde{\rho}(\mathbf{r})), \tag{5.4.26}$$

рассматривается как интегральное уравнение для определения $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$. Разлагая $\omega(\mathbf{r}, \rho)$ в ряд по степеням ρ:

$$\omega(\mathbf{r}, \rho) = \omega_0(\mathbf{r}) + \omega_1(\mathbf{r})\rho + \omega_2(\mathbf{r})\rho^2 + \cdots, \tag{5.4.27}$$

Таразона показал, что $\omega_0(\mathbf{r})$ совпадает с (5.4.25), т. е. функционал соответствует нулевому члену разложения (5.4.27). Он нашел точное выражение для $\omega_1(\mathbf{r})$. Для $\omega_2(\mathbf{r})$ Таразона использовал эмпирическую формулу

$$\omega_2(\mathbf{r}) = {}^5/_4\pi \left[6 - 12\frac{r}{\sigma} + 5\left(\frac{r}{\sigma}\right)^2\right]\theta(\sigma - r). \tag{5.4.28}$$

В качестве выражения для $\psi(\rho)$ он использовал уравнение, получаемое из уравнения Карнахана — Старлинга для давления:

$$\beta\psi(\rho) = 2/(1-\eta) + 1/(1-\eta)^3 + 3, \tag{5.4.29}$$

где $\eta = \pi/6\rho\sigma^3$ — приведенная плотность. Первые члены разложения по степеням η дают

$$\beta\psi(\rho)_{\text{К—С}} = 4\eta + 5\eta^2 + 6\eta^3 + 7\eta^4 + \cdots, \tag{5.4.30}$$

что хорошо согласуется с точным разложением

$$\beta\psi(\rho)_{\text{точн}} = 4\eta + 5\eta^2 + 6{,}1216(6)\eta^3 + 7{,}06\eta^4 + \cdots. \tag{5.4.31}$$

Построенный таким образом функционал дает хорошее количественное согласие для межфазных свойств. На рис. 5.1 приведены результаты расчета плотности.

Глава 6

ПРОЦЕССЫ КОНДЕНСАЦИИ И СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

§ 1. Процессы гомогенной и гетерогенной нуклеации

Рассмотрим диаграмму состояния воды в области тройной точки (рис. 6.1). Области изменения термодинамических параметров для каждого агрегатного состояния разделены линиями сосуществования. При значениях термодинамических параметров, которые определяют состояние системы на линии сосуществования, химические потенциалы двух фаз равны между собой. Это означает, что они находятся в равновесии и существуют одновременно. В тройной точке, которая лежит на пересечении линий сосуществования, находятся в равновесии твердая, жидкая и газообразная фазы. Изменение термодинамических параметров системы происходит таким образом, что точка, соответствующая состоянию системы на диаграмме, пересекая линию сосуществования, приводит к изменению состояния.

Примером такого изменения параметров служит переход от точки *1*, которая относится к области пара, к точке *2*, соответствующей жидкому состоянию (см. рис. 6.1). Вместе с тем экспериментальные данные показывают, что такое пересечение линии сосуществования не всегда сопровождается фазовым переходом. При значениях термодинамических параметров, соответствующих точке *2*, может существовать пар, несмотря на то, что термодинамически более выгодно жидкое состояние. В этом случае говорят, что пар находится в метастабильном состоянии. Очевидно, что метастабильные состояния могут реализоваться при переходе линии сосуществования между всеми агрегатными состояниями, показанными на рис. 6.1. Отметим, что среди множества путей перехода от точки *1* к точке *2* выделяют два. В первом случае при постоянном давлении уменьшают температуру. Если в результате этого достигается метастабильное состояние, то говорят о переохлаждении системы. Другой путь заключается в увеличении давления пара при постоянной температуре. При этом о метастабильной системе в точке *2* говорят как о пересыщенной.

В данном параграфе рассмотрим процесс перехода пара в точке *2* в жидкое состояние. Для этого применим энергетические критерии образования жидкой капли в пересыщенном паре (т. е. в паре с давлением $P > P_0$, где P_0 — давление насыщенных паров на линии сосуществования пар — жидкость). Пусть капля жидкости содержит

n_l частиц, пар состоит из n_v-частиц. Поскольку между каплей и паром может происходить обмен частицами, естественно предположить, что их сумма постоянна: $n_l + n_v = N$. Тогда свободная энергия Гиббса для этой системы

$$G = \mu_v n_v + \mu_l n_l + 4\pi\gamma r^2. \quad (6.1.1)$$

Здесь μ_v и μ_l — химические потенциалы пара и жидкой капли; γ — поверхностное натяжение.

При записи (6.1.1) сделано достаточно сильное приближение, в котором полагаем, что поверхность натяжения границы жидкость — пар не зависит от ее кривизны. С учетом баланса частиц пара и жидкости (6.1.1) можно переписать в виде

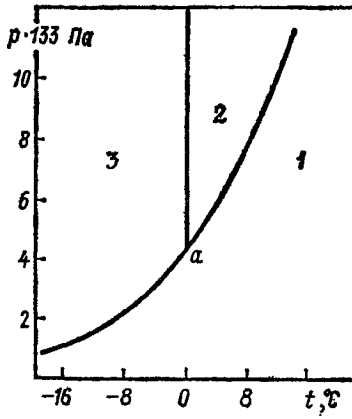


Рис. 6.1. Диаграмма состояния воды:
Области: *1* — пар; *2* — жидкая вода; *3* — лед; *a* — тройная точка.

$$G = \mu_v N + (\mu_l - \mu_v) n_l + 4\pi\gamma r^2. \quad (6.1.2)$$

Химический потенциал пара в этом случае

$$\mu_v = \mu_l + kT \ln r/r_0. \quad (6.1.3)$$

Подставляя (6.1.3) в (6.1.2), находим свободную энергию, связанную с образованием капли:

$$\Delta G = -kT \ln P/P_0 n_l + 4\pi\gamma r^2. \quad (6.1.4)$$

В соотношении (6.1.4) необходимо связать число частиц с радиусом капли. Для этого сделаем еще одно приближение, которое заключается в предположении однородности капли. Тогда плотность числа частиц

$$\rho(x) = \begin{cases} \rho_l, & x < r, \\ \rho_v, & x > r, \end{cases} \quad (6.1.5)$$

где x — расстояние от центра масс капли. С учетом (6.1.5) получим число частиц, образующих каплю:

$$n_l = {}^4/_3 \pi r^3 \rho_l. \quad (6.1.6)$$

Подставив (6.1.6) в (6.1.4), найдем

$$\Delta G = 4\pi r^2 \left[\gamma - \frac{kT}{3} \rho_l \ln (1 + s) r\right]. \quad (6.1.7)$$

Здесь s — пересыщение пара, которое определяется его давлением и давлением насыщенного пара при той же температуре:

$$s = \frac{P - P_0}{P_0}. \quad (6.1.8)$$

Зависимость свободной энергии от радиуса капли при различных пересыщениях показана на рис. 6.2. Как видно, для неограниченного

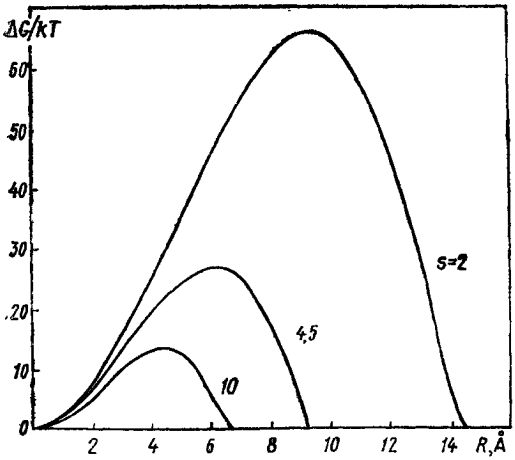


Рис. 6.2. Зависимость свободной энергии капли воды от ее радиуса.

роста капли (т. е. для фазового перехода пар — жидкость) необходимо преодолеть энергетический барьер, значение которого уменьшается с ростом пересыщения.

Условие экстремума (6.1.7) приводит к выражению для радиуса капли, при котором свободная энергия максимальна:

$$r_l = \frac{2\gamma}{\rho kT \ln(1+s)}. \qquad (6.1.9)$$

Полученное соотношение совпадает с уравнением Томсона для капли чистой жидкости. Поскольку уравнение Томсона определяет равновесное состояние капли и пара, точка максимума на рис. 6.2 является точкой неустойчивого равновесия. Капельку размером, соответствующим максимальному значению свободной энергии, называют зародышем (рис. 6.3). Подставляя (6.1.9) в (6.1.7), находим величину энергетического барьера образования капли

$$\Delta G_c = {}^4/_3 \pi \gamma r_l^2. \qquad (6.1.10)$$

На рис. 6.4 показана зависимость работы, затраченной на создание зародыша, от пересыщения.

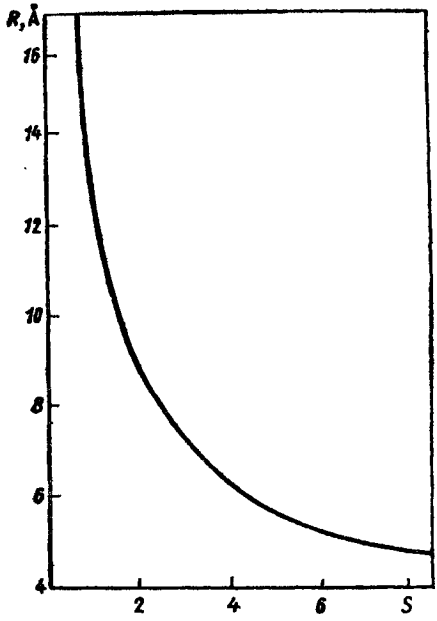
Рассмотренный процесс образования капель жидкости из пересыщенного пара называется гомогенной нуклеацией. Экспериментально гомогенная нуклеация наблюдается при переводе чистого насыщенного пара в перенасыщенное состояние при адиабатическом расширении. Степень пересыщения паров воды, которая при этом достигается, может быть оценена в интервале температур $(-20 < t < 60)$ °С по формуле [252]

$$s = \frac{1}{x^k} \exp\left(\frac{B(x^{k-1}-1)}{T}\right) - 1. \qquad (6.1.11)$$

Здесь $x = V_2/V_1$ — степень расширения (V_1 и V_2 — объемы газа до и после расширения); T — абсолютная температура газа до расширения; $k = 1{,}4$; $B = 5367$.

Приведем для оценки результаты зависимости числа образовавшихся капель воды n от степени пересыщения пара при $T = 300$ К:

s	n, см$^3 \cdot$с$^{-1}$	s	n, см$^3 \cdot$с$^{-1}$
1,0	10^{-69}	3,0	10
2,0	10^{-12}	4,0	10^8



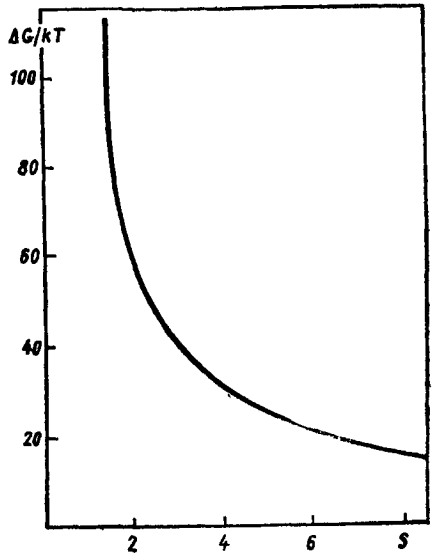


Рис. 6.3. Зависимость радиуса зародыша от степени пересыщения паров воды.

Рис. 6.4. Зависимость работы образования зародыша от степени пересыщения пара воды.

Из этих данных следует, что метастабильное состояние пара может удерживаться только до степеней пересыщения $s \leqslant 4$. Эта оценка соответствует «границе метастабильности».

Рассмотренный процесс гомогенной нуклеации с практической точки зрения в достаточной степени идеализирован. В реальной системе всегда присутствуют примеси, влияющие на процесс нуклеации. Рассмотрим, как сказываются на процессе нуклеации ионы.

В случае, когда молекулы пара конденсируются на ионе, часть свободной энергии, которая относится к капле, будет содержать дополнительно к (6.1.7) электрический член:

$$\frac{\Delta G}{kT} = -\frac{4}{3}\pi\rho_l \ln(1+s) r^3 + 4\pi \frac{\gamma}{kT} r^2 + \frac{\alpha q^2}{2kT}\frac{1}{r}. \quad (6.1.12)$$

Здесь q — заряд иона; $\alpha = 1 - \frac{1}{\varepsilon}$; ε — диэлектрическая проницаемость воды. Соотношение (6.1.12) справедливо при условии, что канал рассматривается как континуальная среда с диэлектрической проницаемостью объемной фазы. Введем обозначения:

$$r_0 = \frac{\alpha q^2}{2kT}, \quad \alpha = 4\pi\rho_l r_0^3, \quad (6.1.13)$$

$$b = 8\pi \frac{\gamma}{kT} r_0^2, \quad x_2 = \frac{r}{r_0}.$$

Используя эти обозначения, перепишем (6.1.12):

$$\frac{\Delta G}{kT} = -\frac{1}{3} a \ln(1+s) x^3 + \frac{1}{2} bx^2 + \frac{1}{x}. \qquad (6.1.14)$$

График зависимости (6.1.14) приведен на рис. 6.5. Из рисунка следует, что в отличие от гомогенной нуклеации присутствие иона приводит к тому, что на нем конденсируется устойчивая капля. Барьер нуклеации в этом случае определяется разницей энергий в точках минимума и максимума. Определим эти точки, для чего продифференцируем (6.1.14):

$$-a \ln(1+s) x^2 + bx - \frac{1}{x^2} = 0. \qquad (6.1.15)$$

Рассмотрим качественно зависимость корней уравнения (6.1.15) от степени пересыщения. Для этого построим графики функций (рис. 6.6)

$$y_1 = bx, \qquad (6.1.16)$$

$$y_2 = a \ln(1+s) x^2 + \frac{1}{x^2}.$$

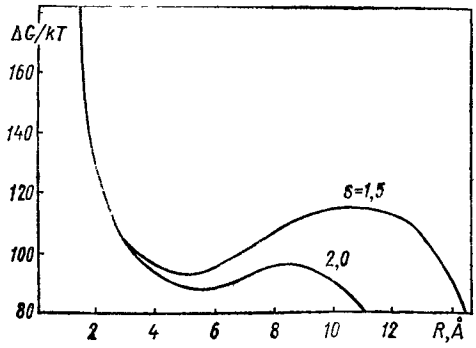
Из рис. 6.6 видно, что радиусы, при которых достигаются минимальное и максимальное значения свободной энергии, удовлетворяют условиям

$$0 < x_1 < x_0, \quad x_0 < x_2, \qquad (6.1.17)$$

где, как легко убедиться,

$$x_0 = [a \ln(1+s)]^{-\frac{1}{4}}. \qquad (6.1.18)$$

Из (6.1.17) и (6.1.18) следует, что при стремлении степени пересыщения к нулю $x_0 \to \infty$ и уравнение (6.1.5) имеет только один корень. Это означает, что на линии сосуществования зависимость (6.1.14) имеет минимум при $x = x_1$. Легко убедиться, что этот минимум сохраня-



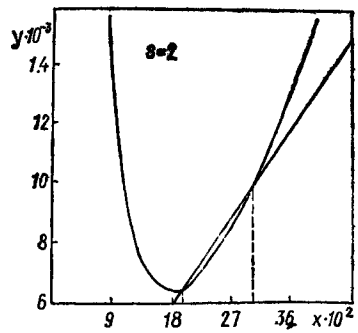


Рис. 6.5. Зависимость свободной энергии заряженной капли от ее радиуса.

Рис. 6.6. Корни уравнения (6.1.15).

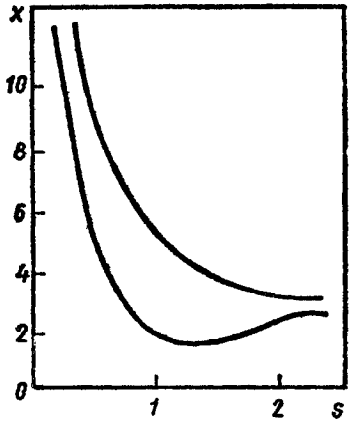


Рис. 6.7. Зависимость корней уравнения (6.1.15) от степени пересыщения.

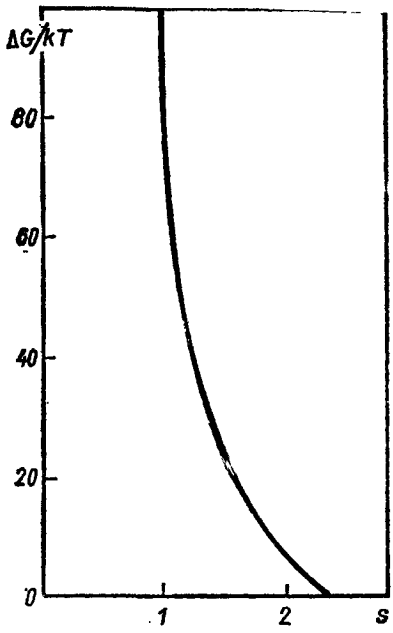


Рис. 6.8. Зависимость энергетического барьера гетерогенной нуклеации на ионе от степени пересыщения.

ется даже при отрицательном значении степени пересыщения, что соответствует области пара *1* на рис. 6.1. Таким образом, в отличие от чистых паров жидкости присутствие иона приводит к тому, что на нем всегда конденсируются капли малого размера.

Из рис. 6.6 следует, что условием существования хотя бы одного корня уравнения (6.1.15) является

$$bx_0 \geqslant y_2(x_0). \tag{6.1.19}$$

Подставляя (6.1.19) в (6.1.16), находим, что из (6.1.19) вытекает

$$\ln(1+s) \leqslant \frac{1}{a}\left(\frac{1}{2}b\right)^{4/3}. \tag{6.1.20}$$

Если степень пересыщения настолько велика, что условие (6.1.19) не выполняется, зависимость (6.1.14) минимума не имеет. Свободная энергия капли уменьшается по мере ее увеличения, поэтому происходит неограниченный рост капли при высоких степенях пересыщения (рис. 6.7 и 6.8).

§ 2. Угол смачивания

Пусть на поверхность твердого тела помещена капля жидкости. Рассмотрим связь между ее геометрическими и термодинамическими характеристиками. Как следует из рис. 6.9, при решении этой задачи необходимо учитывать три поверхности раздела. Одна из них, уже рассмотренная в § 1,— поверхность на границе жидкость — пар

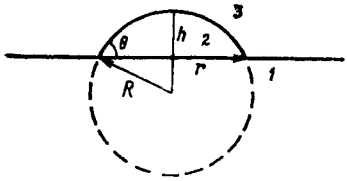


Рис. 6.9. Капля жидкости на поверхности твердого тела:
1 — твердое тело; *2* — жидкость; *3* — пар.

имеет поверхностное натяжение γ. Кроме того, для поверхности раздела твердое тело — жидкость определим поверхностное натяжение γ_{sl}, а для границы твердое тело — пар γ_{sv}. Используем снова допущение об однородности капли, тогда ее поверхностная энергия

$$U = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})\,\pi r^2 + \gamma 2\pi R h. \tag{6.2.1}$$

Рассмотрим, какие геометрические параметры характерны для капли в равновесном состоянии, т. е. когда ее энергия минимальна. Для этого необходимо найти минимум (6.2.1) при условии, что объем жидкости постоянен при изменении ее геометрических параметров:

$$V = \frac{\pi}{6} h\,(3R^2 + h^2) = \text{const}. \tag{6.2.2}$$

В качестве свободных геометрических параметров выберем величину и радиус кривизны капли R. Тогда

$$h = R\,(1 - \cos\theta), \quad R = R\sin\theta. \tag{6.2.3}$$

Для удобства вычислений перейдем к координате

$$x = 1 - \cos\theta. \tag{6.2.4}$$

Тогда из (6.2.1), (6.2.2), (6.2.4) и (6.2.3) следует

$$\begin{aligned} U &= \pi R^2 x\,[2\,(\Delta\gamma + \gamma) - \Delta\gamma x], \\ V &= \frac{\pi}{3} R^3 x^2\,(3 - x). \end{aligned} \tag{6.2.5}$$

Здесь $\Delta\gamma = \gamma_{sl} - \gamma_{sv}$.

Для того чтобы определить геометрические характеристики капли при условии постоянства ее объема, воспользуемся методом множителей Лагранжа. Введем функцию

$$\varphi(x, R, \lambda) = \pi R^2 x\,[2\,(\Delta\gamma + \gamma) - \Delta\gamma x] + \lambda \frac{\pi}{3} R^3 x^2\,(3 - x) - \lambda V. \tag{6.2.6}$$

Условия ее экстремума имеют вид

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial R} = 0, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial\lambda} = 0. \tag{6.2.7}$$

Первые два равенства (6.2.7) приводят к уравнениям

$$\begin{aligned} 2\,[(\Delta\gamma + \gamma) - \Delta\gamma x] &= -\lambda R x\,(2 - x), \\ 2\,[2\,(\Delta\gamma + \gamma) - \Delta\gamma x] &= -\lambda R x\,(3 - x). \end{aligned} \tag{6.2.8}$$

Последнее из уравнений (6.2.7) совпадает с определением объема (6.2.5). Разделим уравнения (6.2.8):

$$\frac{2\,(\Delta\gamma + \gamma) - \Delta\gamma}{(\Delta\gamma + \gamma) + \Delta\gamma x} = \frac{3 - x}{2 - x}. \tag{6.2.9}$$

Из (6.2.9) следует, что угол смачивания θ определяется только поверхностной энергией системы и не связан с объемом капли. Решая уравнение (6.2.9) относительно x, находим $x = 1 + \Delta\gamma/\gamma$. Перейдя к углу смачивания θ, перепишем (6.2.9) в виде

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + r\cos\theta. \qquad (6.2.10)$$

Равенство (6.2.10) известно как уравнение Юнга для определения угла смачивания.

В случае, когда угол смачивания меняется в пределах $\pi/2 < \theta < \pi$, говорят о смачивании подложки жидкости (рис. 6.10, *а*). Если $0 < \theta < \pi/2$, то происходит частичное смачивание подложки (рис. 6.10, *б*). При $\theta = \pi$ жидкость не смачивает подложку.

Приведем значения углов смачивания некоторых поверхностей водой в контакте с воздухом:

Твердое тело	θ, °
Кварц	0
Малахит	17
Графит	55—60
Парафин	106

Условие $|\cos\theta| \leqslant 1$ накладывает ограничения на значения коэффициентов поверхностного натяжения, которые входят в равенство (6.2.10). Поэтому введем величину, которая связана с характеристиками поверхностей раздела различных фаз:

$$k = \Delta\gamma/\gamma. \qquad (6.2.11)$$

Эта величина называется коэффициентом смачивания, и при $|\Delta\gamma| \leqslant \gamma$ справедливо равенство $k = \cos\theta$. Рассмотрим случай, когда угол смачивания $\theta = \pi$, т. е. поверхность не смачивается. Тогда из (6.2.3) следует, что $h = 2R$ и площадь соприкосновения жидкой капли с поверхностью $s = \pi r^2$ равна нулю. Это означает, что при $k \leqslant -1$ капле термодинамически более выгодно образовать только поверхность жидкость — пар, т. е. конденсация капли идет при условиях, рассмотренных в § 1.

Перейдем к случаю, когда коэффициент смачивания $k \geqslant 1$. При $\theta \approx 0$ из (6.2.3) следует, что $x > 0$. Тогда радиус кривизны капли связан с углом смачивания:

$$R = \sqrt[3]{V/\pi}\, x^{-2/3}. \qquad (6.2.12)$$

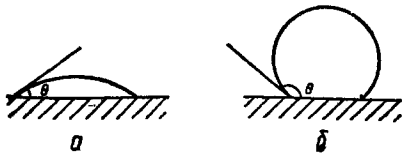


Рис. 6.10. Капля жидкости на поверхности твердого тела:
а — смачивание поверхности; *б* — частичное смачивание.

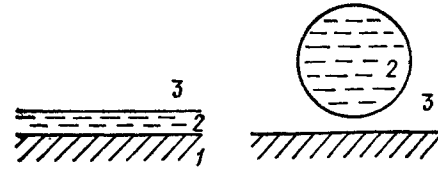


Рис. 6.11. Смачивание поверхности твердого тела:
а — $k > 1$; *б* — $n < -1$; *1—3* — см. рис. 6.9.

Подставляя (6.2.12) в (6.2.2), находим $h = \theta^{1/3}$, и площадь контакта капли с подложкой $s = 2\pi (V/\pi)^{2/3}\theta^{-1/3}$. При полном смачивании $k \to 0$ и $s \to \infty$, т. е. капля полностью растекается по подложке. Из уравнения Юнга следует, что при этом

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma. \tag{6.2.13}$$

В случае полного смачивания остаются только две поверхности раздела: твердое тело — жидкость и жидкость — пар. Поэтому поверхностное натяжение границы твердого тела с паром определяется выражением (6.2.13) (рис. 6.11). Это соотношение справедливо и при $k > 1$.

Таким образом, при условии $k > 1$ поверхность твердого тела покрыта пленкой жидкости. Вместе с тем представляет интерес случай, когда система еще не пришла в равновесие и капля жидкости взаимодействует с сухой поверхностью. При этом удобно ввести отклонение коэффициента смачивания от единицы (см. [29]). Часто в этом случае пользуются не коэффициентом смачивания, а коэффициентом растекания

$$s = \gamma_{sv} - (\gamma_{lv} + \gamma_{sl}). \tag{6.2.14}$$

При условии $0 < \theta < \pi$ из (6.2.14) и (6.2.9) следует

$$s = -\gamma x. \tag{6.2.15}$$

Значит, в равновесной системе коэффициент растекания всегда отрицателен.

Если поверхность сухая, то в определении (6.2.1) под γ_{sv} следует понимать коэффициент поверхностного натяжения на границе твердое тело — вакуум, и коэффициент растекания может превышать нулевое значение.

Приведенный анализ показывает, что определение поверхностного натяжения на границе твердого тела связано не только с техническими затруднениями, но и зависит от внешних условий. В первую очередь его величина обусловлена адсорбирующей способностью. Поэтому уравнение Юнга (6.2.10) обычно используется для оценки поверхностного натяжения, так как угол смачивания достаточно просто определяется экспериментально.

§ 3. Адсорбция на поверхности твердого тела

Если молекулы вещества связываются с поверхностью при взаимодействии, то говорят, что они адсорбируются. Адсорбированные молекулы образуют адсорбент. В случае, когда адсорбированная молекула при взаимодействии с поверхностью образует химическую связь, процесс называется химической адсорбцией. При физической адсорбции качественный характер взаимодействия атомов и молекул с поверхностью не отличается от межчастичного взаимодействия.

Рассмотрим адсорбцию пара на поверхности твердого тела. В процессе адсорбции поверхностное натяжение границы поверхность

твердого тела — пар изменяется. При условии постоянства температуры однокомпонентной системы характер этого изменения определяется уравнением Гиббса

$$-d\gamma = \Gamma d\mu. \tag{6.3.1}$$

Здесь γ — поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело — пар; μ — химический потенциал; $\Gamma = n/A$ — адсорбция (n — число адсорбированных молекул; A — площадь адсорбирующей поверхности).

Для определения изменения поверхностного натяжения с помощью (6.3.1) необходимо знать зависимость адсорбции от химического потенциала. Поскольку адсорбент находится в равновесии с паром, то химический потенциал определяется формулой (6.1.3) и достаточно знать, как связана адсорбция с давлением пара. Такая зависимость носит название изотермы адсорбции.

Рассмотрим модель адсорбции, предложенную Ленгмюром. В рамках этой модели полагается, что адсорбент образует мономолекулярный слой на поверхности. Тогда адсорбированные молекулы образуют двухмерную систему, причем давление π в этой системе связано с изменением поверхностного натяжения вследствие адсорбции:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma, \tag{6.3.2}$$

где γ_0 — поверхностное натяжение границы твердое тело — вакуум. Из (6.3.2) следует, что $d\pi = -d\gamma$. Тогда, используя (6.1.3), из (6.3.1) получаем

$$d\pi = \Gamma kT d \ln P. \tag{6.3.3}$$

Пусть максимальное число молекул, которое может адсорбировать поверхность с площадью A, равно n_0. Определим величину адсорбции:

$$\Gamma = n/A, \quad \theta/A, \quad \Gamma_\infty\theta. \tag{6.3.4}$$

Здесь $A_0 = A/n_0$ — поверхность, которая приходится на одну молекулу адсорбента при полностью заполненном монослое; $\theta = n/n_0$ — безразмерная плотность числа частиц двухмерной системы или степень заполнения монослоя; Γ_∞ — адсорбция полностью заполненного монослоя. С учетом (6.3.4) преобразуем (6.3.3) к виду

$$d \ln P = \frac{1}{\theta}\, d\frac{\pi A_0}{kT}. \tag{6.3.5}$$

Интегрируя (6.3.5), получаем зависимость между числом заполнения θ и давлением пара, т. е. изотерму адсорбции

$$P = k \exp\left(\int_0^\theta \frac{1}{\theta}\, d\frac{\pi A_0}{kT}\right). \tag{6.3.6}$$

Для того чтобы определить изотерму адсорбции с помощью (6.3.6) и зависимость поверхностного натяжения на границе твердого тела согласно (6.3.2), необходимо знать уравнение состояния двухмерной системы, которую образует адсорбент. Изотерма Ленгмюра получа-

ется, если воспользоваться феноменологическим уравнением Шишковского

$$\pi = a \ln (1 + \alpha\theta). \tag{6.3.7}$$

Подставляя (6.3.7) в (6.3.6), получаем

$$P = k\theta/(1 - \theta). \tag{6.3.8}$$

Приближения, которые лежат в основе статистического вывода (6.3.7), рассмотрены в гл. 8.

Если использовать точное уравнение для одномерной системы частиц с жестким кором (см. гл. 5 и 8), то из (6.3.6) последует уравнение Фольмера

$$P = k\theta/(1 - \theta) \exp (1/(1 - \theta)), \tag{6.3.9}$$

которое обычно записывают в виде

$$P = k' \frac{\theta}{1 - \theta} \exp (\theta/(1 - \theta)). \tag{6.3.10}$$

Если воспользоваться уравнением состояния для жестких дисков, полученным в рамках метода масштабной частицы (см. [419]), то из (6.3.6) следует

$$P = k \frac{\theta}{1 - \theta} \exp (\theta/(1 - \theta)^2). \tag{6.3.11}$$

В уравнениях (6.3.8), (6.3.10) и (6.3.11) учтены только короткодействующие силы отталкивания. Если принять во внимание дальнодействующие силы притяжения, то необходимо эти уравнения умножить на функцию [93]

$$f(\theta, T) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\theta\right), \tag{6.3.12}$$

где ε — постоянная, характеризующая силу дальнодействия.

Из (6.3.2) получаем, что адсорбция пара на поверхности твердого тела приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Это в свою очередь, как следует из (6.2.14), приводит к уменьшению коэффициента растекания.

Модель адсорбции в монослое достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные при малом давлении пара ($P/P_0 \leqslant 0{,}1$). При большом давлении, особенно вблизи значения давления насыщенных паров, для смачивания поверхностей необходимо учитывать возможность образования тонких пленок, превосходящих по толщине размер монослоя. Один из подходов, открывших полислойную адсорбцию, был развит Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ). Рассмотрим кратко этот подход.

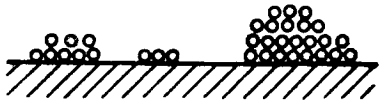


Рис. 6.12. Модель адсорбции БЭТ.

Пусть поверхность твердого тела покрыта молекулами адсорбента (рис. 6.12). Положим, что площадь поверхности твердого тела равна s_0, мономолекулярный слой занимает

площадь s_1 и т. д., на площади s_i находится i слоев адсорбента. Тогда получим общую площадь, на которой происходит адсорбция:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i. \tag{6.3.13}$$

Если объем адсорбированного монослоя, который приходится на единицу поверхности, равен V_0, то общий объем адсорбента

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i. \tag{6.3.14}$$

Из (6.3.13) и (6.3.14) находим связь между объемом адсорбента V и объемом полностью заполненного монослоя V_0:

$$\frac{V}{V_0 A} = \sum_{i=0}^{\infty} i s_i / \sum_{i=0}^{\infty} s_i. \tag{6.3.15}$$

Рассмотрим кластер из i слоев адсорбента. Если из него удалить молекулу, то увеличивается площадь s_{i-1} и соответственно уменьшается площадь s_i. Число молекул, конденсирующихся на поверхности s_i, пропорционально давлению пара:

$$N_{\text{конд},i} = a_i s_i P. \tag{6.3.16}$$

Число испарившихся молекул

$$N_{\text{исп},i} = b_i s_i. \tag{6.3.17}$$

Здесь b_i — параметр, зависящий от энергии связи молекулы.

Предположим, что энергия связи молекулы с адсорбированным слоем не зависит от параметра b_i. Тогда условие равновесия принимает согласно (6.3.16) и (6.3.17) вид

$$s_{i+1} = x s_i, \quad i \neq 0, \quad s_i = y s_0, \tag{6.3.18}$$

где $x = \alpha P$; $y = \beta P$. Из (6.3.18) получим площадь адсорбционного слоя с поверхностью

$$s_i = \alpha\beta s_0 p^i, \quad i > 0. \tag{6.3.19}$$

Подставляя (6.3.19) в (6.3.15), находим

$$\frac{V}{V_0 A} = \alpha\beta \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i P^i}{1 + \alpha\beta \sum_{i=1}^{\infty} P^i}. \tag{6.3.20}$$

Учитывая, что

$$\sum_{i=1}^{\infty} i P^i = P \frac{\partial}{\partial P} \sum_{i=1}^{\infty} P^i,$$

перепишем (6.3.20) в виде

$$\frac{V}{V_0 A} = \alpha\beta \frac{\frac{\partial}{\partial P} \sum_{i=1}^{\infty} P^i}{1 + \alpha\beta \sum_{i=1}^{\infty} P^i}. \tag{6.3.21}$$

Вычисляя сумму

$$\sum_{i=1}^{\infty} P^i = P/(1-P) \tag{6.3.22}$$

и подставляя (6.3.22) в (6.3.21), определяем зависимость адсорбции от давления паров:

$$\frac{V}{V_0 A} = \frac{C_1 P}{(1-P/P_0)(1+CP/P_0)}. \tag{6.3.23}$$

Из (6.3.23) следует, что при давлении насыщенных паров объем адсорбента стремится к бесконечности. Этот случай соответствует полному смачиванию, когда поверхностное натяжение определяется формулой (6.2.13). Учитывая данный предельный случай, находим зависимость поверхностного натяжения на поверхности твердое тело — пар от давления пара с помощью (6.3.1):

$$\gamma_{sv}(P) = \gamma_{sl} + \gamma + \int_{P}^{P_0} \Gamma(P)\, d\ln P. \tag{6.3.24}$$

Уравнение (6.3.24) и условие Юнга (6.2.10) дают возможность определить угол смачивания на основе изотермы адсорбции:

$$\cos\theta = 1 + \frac{1}{\gamma}\int_{P}^{P_0} \Gamma(P)\, d\ln P. \tag{6.3.25}$$

Вместе с тем уравнение (6.3.24), как и (6.3.25), справедливо только при условии идеально гладкой поверхности. В реальном же случае на ней имеются поры и микротрещины, на поверхности которых также происходит адсорбция.

§ 4. Капли на жидких поверхностях и линейное натяжение

На рис. 6.13 показана капля на поверхности жидкости другой природы. Очевидно, что капля жидкости на твердой подложке является частным случаем, когда фаза *1* не деформируется и $\gamma = \pi$ (см. § 2, рис. 6.9). Минимизация поверхностной энергии линзы при постоянном ее объеме (зона *2* на рис. 6.13) приводит к уравнениям, которые определяют краевые углы:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}\cos\beta + \gamma_{13}\cos\alpha + \gamma_{23} &= 0, \\ \gamma_{23}\cos\beta = \gamma_{13}\cos\gamma + \gamma_{12} &= 0, \\ \gamma_{23}\cos\alpha + \gamma_{12}\cos\gamma + \gamma_{13} &= 0. \end{aligned} \tag{6.4.1}$$

Сумма краевых углов

$$\alpha + \beta + \gamma = 2\pi. \tag{6.4.2}$$

Из (6.4.2) следует, что детерминант системы уравнений (6.4.1) равен нулю и из этих соотношений только два линейно независимы:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}\cos\beta + \gamma_{13}\cos\alpha &= -\gamma_{23}, \\ \gamma_{12} + \gamma_{13}\cos(\alpha+\beta) &= -\gamma_{23}\cos\beta. \end{aligned} \tag{6.4.3}$$

Решая эту систему, находим

$$\gamma_{12} = \frac{\sin\alpha}{\sin\gamma}\gamma_{23}, \quad \gamma_{13} = \frac{\sin\beta}{\sin\gamma}\gamma_{23}. \tag{6.4.4}$$

Аналогично можно получить соотношения между остальными коэффициентами поверхностного натяжения. Возведя первое уравнение (6.4.1) в квадрат, получим

$$2\gamma_{12}\gamma_{23}\cos\beta = \gamma_{13}^2 - \gamma_{23}^2 - \gamma_{12}^2\cos^2\beta - \gamma_{13}^2\sin^2\alpha. \tag{6.4.5}$$

Используя выражения (6.4.4), находим из (6.4.5) соотношение для краевого угла β:

$$\cos\beta = (\gamma_{13}^2 - \gamma_{23}^2 - \gamma_{12}^2)/2\gamma_{12}\gamma_{23}. \tag{6.4.6}$$

Соотношения для определения оставшихся краевых углов можно получить из (6.4.1) аналогично.

Соотношения типа (6.4.4) и (6.4.5) — известные теоремы синусов и косинусов для треугольника Неймана (рис. 6.14). При переходе к жесткой подложке в системе (6.4.1) только одно независимое уравнение и соотношения (6.4.4) и (6.4.6) заменяются уравнением Юнга.

Из рис. 6.14 следует, что система устойчива только в том случае, когда наибольшее по величине поверхностное натяжение меньше или равно сумме остальных поверхностных натяжений. В случае их равенства треугольник Неймана вырождается в линию и величины поверхностных натяжений связаны условием вида (6.2.13). Очевидно, этот случай напоминает полностью смачиваемую поверхность, и на поверхности жидкости образуется пленка другой жидкости. Поэтому можно ввести коэффициент растекания аналогично (6.2.14). Приведем значения коэффициента растекания на воде некоторых веществ при 20 °С [93]:

Вещество	s, мН/м
1-октанол	36,8
Октан	0,2
Гексадекан	—5,3

Отсюда видно, что только гексадекан образует линзу на поверхности воды, остальные вещества образуют пленку.

Из соотношений (6.2.10) и (6.4.6) вытекает, что значения краевых углов определяются только величинами поверхностных натяжений на межфазных границах и не зависят от геометрических параметров капли. Однако этот вывод справедлив только для достаточно больших капель. Аналогично тому, что для описания термодинамики граничащих двух фаз вводят поверхностное натяжение, так и в случае трехфазного контакта (см. рис. 6.13) в термодинамическое описание необходимо ввести линейное натяжение

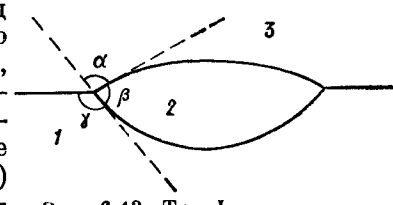


Рис. 6.13. Трехфазная система.

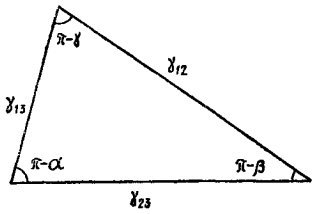


Рис. 6.14. Треугольник Неймана.

$\varkappa$. Это приводит к замене в (6.4.1) поверхностного натяжения γ_1 на $\gamma_{13} - \varkappa/r$, где $\varkappa$ — линейное натяжение; r — радиус периметра смачивания (см. рис. 6.13).

В отличие от поверхностного линейное натяжение может быть как положительным, так и отрицательным. Вкладом линейного натяжения при рассмотрении макроскопических капель можно пренебречь, в то же время вклад линейного натяжения необходимо учитывать при исследовании процесса конденсации на твердой или жидкой подложке.

§ 5. Конденсация паров на поверхности твердого тела

С учетом линейного натяжения уравнение Юнга (6.2.10) модифицируется следующим образом:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma \cos\theta + \frac{\varkappa}{r}. \qquad (6.5.1)$$

Вычитая из (6.2.10) уравнение (6.5.1), получаем

$$\gamma(\cos\theta_\infty - \cos\theta) = \varkappa/r. \qquad (6.5.2)$$

Здесь θ — краевой угол макроскопической капли, переход к которой осуществляется при $r \to \infty$. На рис. 6.15 показано изменение краевого угла капли по мере ее роста на твердой подложке.

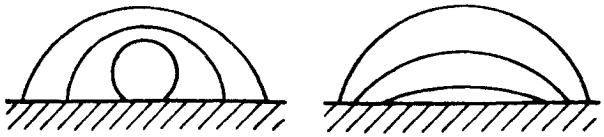
Запишем формулу работы образования зародыша с учетом линейного натяжения [272, 273]:

$$W = \frac{4}{12}\pi R^2\gamma(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) + \varkappa L/2. \qquad (6.5.3)$$

Здесь θ — краевой угол, который определяется уравнением (6.5.2); L — периметр смачивания. Зависимость работы, определяемой этим уравнением, от значения, полученного без учета линейного натяжения:

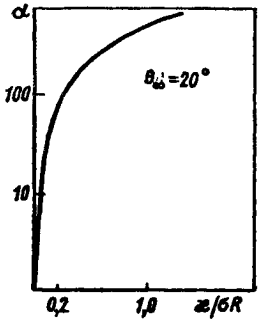
$$\alpha = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta + 3\varkappa \sin\theta/\sigma r}{2 - 3\cos\theta_\infty + \cos^3\theta_\infty}, \qquad (6.5.4)$$

приведена на рис. 6.16. Из рисунка видно, что положительное линейное натяжение приводит к значительному увеличению барьера об-



а *б*

Рис. 6.15. Изменение формы капли по мере ее роста.



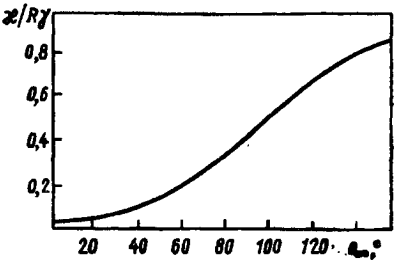


Рис. 6.16. Влияние учета линейного натяжения на работу образования зародыша на твердой подложке.

Рис. 6.17. Условие исчезновения барьера образования зародыша.

разования зародыша, что необходимо учитывать при исследовании процесса конденсации. В случае отрицательного линейного натяжения величина этого барьера уменьшается. Из (6.5.3) следует, что величина барьера может обращаться в нуль при условии

$$\frac{\varkappa}{k\gamma} = -\frac{2}{3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta). \qquad (6.5.5)$$

На основании (6.5.5) и условия (6.5.2) построена зависимость вклада линейного натяжения, при котором барьер образования зародыша капли равен нулю, от краевого угла бесконечно большой капли (рис. 6.17).

Глава 7

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

§ 1. Макроскопические системы

Одна и та же макроскопическая система может находиться в твердом, жидком, газообразном или плазменном состояниях. Причем количество вещества в системе не влияет на характеристики перехода из одного состояния в другое. Это подтверждает факт независимости наиболее общих свойств макроскопических систем от точного числа образующих их частиц. Однако различия макроскопических свойств конкретных веществ должны определяться в конечном итоге отличием индивидуальных свойств этих частиц. Поэтому полное описание свойств макроскопических систем возможно только в том случае, если удается связать характеристики всей системы с индивидуальными характеристиками одной — нескольких частиц.

Плотность является одной из основных характеристик вещества (табл. 7.1). Зная плотность, можно определить число частиц, содержащихся в единице объема (плотность числа частиц). Из табл. 7.1 видно, что в твердом и жидком состояниях плотность числа частиц примерно одинакова для различных веществ. В газообразном состоянии в том же объеме частиц содержится в 10^3 раз меньше.

Отсюда можно сделать вывод, что свойства вещества в жидком и твердом состояниях должны быть близки. В связи с этим часто используется понятие конденсированного состояния вещества, под которым понимают твердую и жидкую фазы. Первые попытки описать свойства жидкости основывались на представлениях, справедливых для твердых тел (см., например, [66]). Однако, как будет показано в дальнейшем, такой подход недостаточно обоснован.

Из табл. 7.1 следует, что в газообразном состоянии число частиц в одинаковых объемах практически постоянно для различных веществ. Это означает, что взаимодействием между частицами в газообразном состоянии можно пренебречь. Расстояние между ними составляет в этом случае 3—5 нм. Если мы выберем в жидкости объем с таким характерным линейным размером, то он будет содержать 10^3 частиц. Причем взаимодействие между частицами, расположенными на противоположных границах этого объема, можно не учитывать. Движение каждой частицы (для сферически симметричного потенциала взаимодействия) в классической механике описывается уравне-

Таблица 7.1. **Плотность и число частиц в 1 см³ для газообразной, жидкой и твердой фаз**

Вещество	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см³	Число частиц в 1 см³
Метан CH_4	16,04	$0{,}71\cdot10^{-3}$	$2{,}69\cdot10^{19}$
Аммиак NH_3	17,03	$0{,}77\cdot10^{-3}$	$73\cdot10^{19}$
Этилен C_2H_4	28,05	$1{,}26\cdot10^{-3}$	$2{,}71\cdot10^{19}$
Хлористый водород HCl	36,47	$1{,}64\cdot10^{-3}$	$2{,}71\cdot10^{19}$
Метиловый спирт CH_3OH	32,04	0,79	$1{,}5\cdot10^{22}$
Бензол C_6H_{12}	84,16	0,88	$0{,}63\cdot10^{22}$
Вода H_2O	18,06	0,99	$3{,}34\cdot10^{22}$
Четыреххлористый углерод CCl_4	153,84	1,59	$0{,}62\cdot10^{22}$
Ртуть Hg	200,61	13,55	$4{,}07\cdot10^{22}$
Железо Fe	55,85	7,9	$8{,}5\cdot10^{22}$
Серебро Ag	107,88	10,5	$9{,}86\cdot10^{22}$
Золото Au	137,0	19,3	$5{,}9\cdot10^{22}$

Примечание. Для газов данные приведены при нормальных условиях, для жидкой и твердой фаз — при температуре 20 °С и давлении 133 Па (760 мм рт. ст.).

нием

$$m\frac{d^2\mathbf{R}_i}{dt^2}=\mathbf{F}_i,\quad 1\leqslant i\leqslant N, \tag{7.1.1}$$

где m — масса частицы; $\mathbf{R}_i$ — вектор, определяющий ее положение; t — время; $\mathbf{F}_i$ — сила, с которой действуют остальные частицы, заключенные в этот объем. Системы из числа порядка 10^3 уравнений движения можно в принципе решить численными методами с помощью ЭВМ. Таким образом, решая (7.1.1), мы могли бы проследить за эволюцией системы. Однако в макроскопической системе нельзя выделить малый объем для расчета, так как при этом будут сказываться граничные эффекты. Тем не менее разработан специальный метод — периодические граничные условия, который позволяет изучить свойства макроскопической системы, рассматривая малый объем и, следовательно, вводя обрезание потенциалов в пределах этого объема.

§ 2. Периодические граничные условия

Современная вычислительная техника позволяет решать системы дифференциальных уравнений, число которых не превышает даже в простейших случаях несколько тысяч. Поэтому для исследования свойств макроскопической системы можно воспользоваться следующим приемом. Весь объем системы разбивается на элементарные ячейки, форма которых позволяет заполнить все пространство. В простейшем и наиболее распространенном случае элементарная ячейка имеет форму куба (квадрата в двухмерном случае и отрезка в одномерном). В каждую элементарную ячейку помещается N частиц. При этом положение всех частиц и значения их скоростей повторяются в

каждой ячейке. Если ребро куба равно L, то положение каждой частицы определяется вектором

$$\mathbf{R}_{i\nu} = \mathbf{R}_i + L\boldsymbol{\nu}, \quad 1 \leqslant i \leqslant N, \tag{7.2.1}$$

где $\boldsymbol{\nu}$ — вектор с целочисленными компонентами; $\mathbf{R}_i$ задает положение i-й частицы в основной ячейке ($\boldsymbol{\nu} = 0$).

При наложении периодических граничных условий (7.2.1) выход частицы из ячейки в какой-либо точке границы связан с входом частицы в ячейку с противоположной стороны с той же скоростью. Поэтому обмен частицами между ячейками не приводит к изменению их числа и кинетической энергии.

Основное преимущество использования периодических граничных условий связано с трансляционной инвариантностью всех свойств такой системы, что позволяет избежать влияния поверхностных эффектов. Поэтому можно ожидать, что выбранное приближение, в котором явно учитывается только N частиц, позволит с большей точностью оценить свойства макроскопической системы, чем модельная система N частиц, ограниченных жесткими стенками. Вместе с тем необходимо помнить, что, хотя периодические граничные условия исключают поверхностные эффекты, часть возможных конфигураций, которые могут быть реализованы в макроскопической системе, не учитывается. Тем самым из рассмотрения исключаются крупномасштабные флуктуации. Однако анализ ряда частных примеров (газ, одномерная конденсированная система) показал, что эффект влияния периодических граничных условий убывает как N^{-1}, так как большие флуктуации имеют малый статистический вес.

Отметим также, что периодические граничные условия приводят к ограничению скорости частиц: $\sqrt{N\langle v^2\rangle}$ ($\langle v^2\rangle$ — средняя квадратичная скорость). Поэтому в таком приближении нельзя обнаружить эффекты, обусловленные существованием очень быстрых («горячих») частиц.

Рассмотрим взаимодействие частиц в системе с периодическими граничными условиями. Каждая частица в данной ячейке может взаимодействовать с частицами во всех ячейках, включая ее собственную. Поэтому с учетом (7.2.1) потенциал взаимодействия i-й частицы с остальными имеет вид

$$U(\mathbf{R}_i) = \sum_{\boldsymbol{\nu}} \varphi(\mathbf{R}_{ij} + L\boldsymbol{\nu}), \quad i \neq j \text{ при } \boldsymbol{\nu} = 0, \tag{7.2.2}$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал двухчастичного взаимодействия; $\mathbf{R}_{ij}$ — вектор, соединяющий i-ю и j-ю частицы; суммирование по $\boldsymbol{\nu}$ подразумевает суммирование по всем ячейкам.

При конкретных вычислениях возникает вопрос о количестве ячеек, которые необходимо учитывать в (7.2.2). Периодические граничные условия позволяют эффективно моделировать макроскопическую систему только в том случае, если можно пренебречь в пределах одной ячейки взаимодействием между частицами, расположенными у противоположных границ. Обычно для выполнения этого условия достаточно рассматривать в элементарной ячейке $10^2 \div 10^3$ частиц.

Тогда расчет потенциальной энергии согласно (7.2.2) выполняют следующим образом. Положение i-й частицы связывают с центром замкнутого объема, который имеет параметры элементарной ячейки, как показано на рис. 7.1. Суммирование в (7.2.2) ведется только по тем частицам, которые попадают в границы данного объема. В этом случае говорят об использовании периодических граничных условий в приближении ближайших соседей. Для кубической ячейки такой подход соответствует обрезанию потенциала двухчастичного взаимодействия на расстоянии $L/2$. При этом, естественно, вносится дополнительная погрешность в вычисления. Если потенциалы — дальнодействующие типа кулоновского или диполь-дипольного, то необходимо использовать процедуру суммирования по Эвальду, описание которой можно найти в учебниках по физике твердого тела.

§ 3. Метод молекулярной динамики и разностные схемы в молекулярно-динамических расчетах

Метод молекулярной динамики основан на математическом моделировании движения большого числа частиц с заданным законом взаимодействия, и его появление связано с развитием вычислительной техники. Основным достоинством метода молекулярной динамики является возможность изучения эволюции системы во времени и наблюдения за траекториями частиц. Это позволяет получить транспортные характеристики системы — коэффициенты самодиффузии, объемной и сдвиговой вязкости, теплопроводности. Кроме того, можно исследовать неравновесные системы, если создать искусственные возмущения и наблюдать за релаксацией системы к равновесному состоянию.

В зависимости от поставленной задачи и вычислительных возможностей выбираются модель системы (число частиц и граничные условия) и межчастичный потенциал взаимодействия. При решении уравнений движения находят микроскопические характеристики системы — траектории и скорости частиц. Использование усреднения позволяет оценить макроскопические свойства — температуру, давление, среднюю потенциальную энергию частицы, коэффициенты переноса.

Итак, в методе молекулярной динамики существенно выделить два аспекта: получение информации об индивидуальном поведении частиц; процедура статистического усреденения и получение на ее основе структурных, термодинамических и транспортных характеристик системы.

Уравнения движения частиц в методе молекулярной динамики представляют собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений. Для их численного интегрирования применяется метод конечных разностей, основанный на разложении координат частиц и их производных в момент времени $t + \Delta t$ в ряд Тейлора с точностью до членов какого-то порядка по приращению аргумента Δt. Порядок последнего из учитываемых членов разложения называется порядком разностной схемы. Следует отметить, что пригодность той или

иной разностной схемы для молекулярно-динамических расчетов в зависимости от выбора шага по времени можно оценить по степени выполнения законов сохранения полной энергии и стремления локальных средних значений температуры к среднему значению за траекторию.

Рассмотрим разностные алгоритмы, обычно применяемые в молекулярно-динамических расчетах, на примере уравнения движения для одной из координат, определяющих местоположение частицы:

$$\ddot{x}(t) = F(t)/m, \tag{7.3.1}$$

где $x(t)$ — координата частицы по оси x в момент времени t; $F(t)$ — сила, действующая на частицу; m — масса частицы. Разложим $x(t + \Delta t)$ в момент времени t в ряд Тейлора с точностью до членов третьего порядка малости по Δt:

$$x(t \pm \Delta t) \simeq x(t) \pm \dot{x}(t)\,\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\,\Delta t^2 \pm \frac{1}{6}\dddot{x}(t)\,\Delta t^3. \tag{7.3.2}$$

Просуммировав разложение (7.3.2) и воспользовавшись (7.3.1), получим

$$x(t + \Delta t) = -x(t - \Delta t) + 2x(t) + \frac{1}{m}F(t)\,\Delta t^2. \tag{7.3.3}$$

Для постоянного шага интегрирования по времени Δt разностная схема (7.3.3) третьего порядка точности является дискретным аналогом дифференциального уравнения (7.1.1). Для ее реализации на ЭВМ необходимо задать местоположение частиц на первых двух шагах и на каждом шаге расчета хранить координаты частиц в двух предыдущих точках траектории. Для вычисления кинетической энергии скорости частиц определялись с помощью разностной схемы

$$\dot{x}(t) = v_x(t) = \frac{1}{2\Delta t}(x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)). \tag{7.3.4}$$

Для одновременного определения в момент времени $t + \Delta t$ местоположения и скорости частицы используют схемы типа предиктор-корректор. Вычитая разложения (7.3.2), получаем предиктор-схему второго порядка

$$x(t + \Delta t) = x(t - \Delta t) + 2\Delta t v_x(t). \tag{7.3.5}$$

Затем проводим разложение $x(t)$ в момент времени $t + \Delta t$:

$$x(t) = x(t + \Delta t) - \dot{x}(t + \Delta t)\,\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t + \Delta t)\,\Delta t^2. \tag{7.3.6}$$

Складывая и вычитая (7.3.6) с разложением (7.3.2), находим корректор-схему второго порядка

$$v_x(t) + \Delta t) = v_x(t) + (F(t + \Delta t) + F(t))\,\Delta t/2m, \tag{7.3.7}$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + (v_x(t + \Delta t) + v_x(t))\,\Delta t/2. \tag{7.3.8}$$

Используя эту схему, сначала с помощью (7.3.5) грубо рассчитывают новые положения частиц $x(t + \Delta t)$, а затем вычисляют силы, действующие на частицы в их новых положениях. По формулам (7.3.7)

и (7.3.8) определяют скорости частиц и скорректированные значения их местоположения в момент времени $t + \Delta t$. Скорректированные значения координат частиц являются вторым приближением, с помощью которого вновь вычисляются силы. Обычно в молекулярно-динамических расчетах две-три итерации дают хорошее сохранение полной энергии системы. При реализации этого алгоритма необходимо резервирование шести массивов для хранения координат, скоростей и сил частиц. Остановимся кратко на достоинствах и недостатках рассматриваемых схем и возможности их модификации.

Схема, описываемая выражениями (7.3.3) и (7.3.4), позволяет с высокой точностью получать местоположения частиц для шага интегрирования по времени $\Delta t \sim 10^{-14}$ с. Для этой схемы свойственны относительно большие (порядка 5 %) флуктуации полной и кинетической энергии системы частиц, которые связаны с малым порядком точности разностной схемы (7.3.4), используемой для определения скоростей частиц. Однако, поскольку скорости в явном виде не используются в (7.3.3), это не влияет на точность определения траектории частиц. Разностная схема типа предиктор-корректор (формулы (7.3.5), (7.3.7), (7.3.8)) имеет второй порядок точности, и для ее устойчивой работы необходимо выбирать шаг интегрирования $\Delta t \sim 10^{-15}$ с, т. е. на порядок меньше, чем в прямой разностной схеме. Кроме того, на каждой итерации необходимо заново вычислять ускорения, действующие на частицы системы. Эти обстоятельства ведут к увеличению затрат машинного времени для нахождения траектории системы одной и той же длины по сравнению с использованием прямой разностной схемы. Отметим, что при этом местоположение и скорости частиц определяются с одинаковой точностью, а относительные флуктуации полной энергии порядка 0,5—1 %. Тестовые расчеты с использованием разностных схем вплоть до пятого порядка точности, проведенные для систем частиц с потенциалом взаимодействия типа Леннарда — Джона, показали, что наиболее эффективна разностная схема третьего порядка

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v_x(t)\,\Delta t + \frac{1}{6m}(4F(t) - F(t - \Delta t))\,\Delta t^2, \quad (7.3.9)$$

$$v_x(t + \Delta t) = (x(t + \Delta t) - x(t))\,\Delta t + \frac{1}{6m}(2F(t + \Delta t) + F(t))\,\Delta t. \quad (7.3.10)$$

С помощью выражения (7.3.4) можно найти местоположение частиц с той же точностью, что и по прямой схеме (7.3.3) при принятом шаге интегрирования по времени. Вычисление скоростей частиц в соответствии с (7.3.10) обеспечивает уменьшение флуктуаций полной энергии по сравнению с использованием (7.3.4).

До сих пор мы рассматривали численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка (7.3.1). Однако при рассмотрении системы частиц, взаимодействие между которыми зависит от их ориентации в пространстве, для определения угловых переменных и скоростей необходимо решить систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Каждое из

них имеет вид

$$\dot{y}(t) = g(t). \tag{7.3.11}$$

Для решения подобных уравнений обычно применяется разностная схема, в которой $y(t + \Delta t)$ вычисляется по значениям производных $y^{(1)}(t + \Delta t)$, $y^{(2)}(t + \Delta t)$, ..., $y^{(q)}(t + \Delta t)$ на этом же шаге в отличие от рассмотренных выше, где используются значения самих величин, но на q предыдущих шагах (q — порядок разностной схемы). Рассмотрим разностную схему четвертого порядка, используемую для решения уравнений (7.3.1), (7.3.4), определяющих угловые переменные и угловые скорости. Введем вспомогательные переменные:

$$y_n = \frac{(\Delta t)^n}{n!} \frac{d^{(n)}y}{dt^n}, \quad n = 0, 1, \ldots, 4.$$

По известным значениям $y_n(t)$ с помощью разложения в ряд Тейлора можно сделать оценку этих величин в момент времени $t + \Delta t$:

$$\begin{aligned}
y_0(t + \Delta t) &= y_0(t) + y_1(t) + y_2(t) + y_3(t) + y_4(t),\\
y_1(t + \Delta t) &= y_1(t) + 2y_2(t) + 3y_3(t) + 4y_4(t),\\
y_2(t + \Delta t) &= y_2(t) + 3y_3(t) + 6y_4(t),\\
y_3(t + \Delta t) &= y_3(t) + 4y_4(t),\\
y_4(t + \Delta t) &= y_4(t).
\end{aligned} \tag{7.3.12}$$

Рассчитав правую часть (7.3.11), найдем разность

$$D = \Delta t g(y(t + \Delta t)) - y_1(t + \Delta t). \tag{7.3.13}$$

Корректировка значений величин в момент времени $t + \Delta t$ производится в соответствии с выражением

$$\begin{gathered}
y_n(t + \Delta t) = y_n(t + \Delta t) + \lambda_n D,\\
\lambda_0 = 251/270, \quad \lambda_1 = 1, \quad \lambda_2 = 11/12,\\
\lambda_3 = 1/3, \quad \lambda_4 = 1/24.
\end{gathered} \tag{7.3.14}$$

Начальные значения производных принимаются равными нулю. Высокий порядок точности разностной схемы (7.3.12), (7.3.14) позволяет использовать большой шаг интегрирования Δt, что определяет выбор данной разностной схемы для молекулярно-динамических исследований систем частиц, имеющих внутреннюю структуру.

§ 4. Транспортные характеристики и коэффициенты переноса

Коэффициенты переноса, такие, как D (коэффициент самодиффузии), η и ζ (коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости), $\varkappa$ (коэффициент теплопроводности), вводятся в уравнения гидродинамики реальной жидкости при использовании для соответствующих потоков выражений, которые даются эмпирическими, экспериментальными законами. Например, закон Фика для процессов диффузии (переноса

массы) определяет поток массы ρv (ρ — плотность; v — скорость течения жидкости) следующим образом:

$$\rho \mathbf{v} = -D\nabla\rho. \tag{7.4.1}$$

Аналогично закон Фурье описывает тепловой поток j_Q, порождаемый градиентом температуры:

$$j_Q = -\varkappa\nabla T. \tag{7.4.2}$$

Для определения коэффициентов переноса в молекулярно-динамических расчетах необходимо знать, как эти коэффициенты выражаются через микроскопические величины, получаемые в численном эксперименте. Нахождение таких выражений для коэффициентов переноса в рамках различных подходов — задача теории кинетических уравнений статистической физики [41]. В силу относительной простоты и наглядности явления переноса массы исторически первыми такие выражения были найдены для коэффициента самодиффузии.

В качестве примера рассмотрим результаты, полученные для процессов переноса массы в теории броуновского движения. В этом параграфе будем использовать необходимые понятия и аппарат теории случайных процессов.

Предположим, что под действием окружения частица движется случайным образом, т. е. местоположения частиц и их скорости подчиняются некоторым законам распределения.

Для одномерного случая рассмотрим плотность вероятности $\rho(x, t)$ найти частицу в момент времени t в точке x, которая удовлетворяет уравнению сохранения для вероятностей:

$$\frac{\partial\rho(x, t)}{\partial t} + \nabla J(x, t) = 0. \tag{7.4.3}$$

Предполагая, что для тока вероятности J верно выражение, аналогичное закону Фика, и коэффициент пропорциональности равен макроскопическому коэффициенту самодиффузии, получаем

$$\frac{\partial\rho(x, t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2\rho(x, t)}{\partial x^2}. \tag{7.4.4}$$

Пусть в начальный момент частица находилась в точке $x = 0$, т. е. $\rho(x, 0) = \delta(x)$, тогда решение уравнения (7.4.4) известно:

$$\rho(x, t) = \frac{1}{2\pi Dt}\exp(-x^2/4Dt). \tag{7.4.5}$$

Найдем среднее значение квадрата смещения частицы из точки $x = 0$ за время t:

$$\langle x(t)^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2\rho(x, t)\,dx = 2Dt. \tag{7.4.6}$$

Отметим, что среднеквадратичное смещение частицы может определять макроскопическую величину D только в пределе $t \to \infty$, т. е. для достаточно больших «гидродинамических» времен:

$$D = \lim_{t\to\infty}\frac{\langle x(t)^2\rangle}{2t}. \tag{7.4.7}$$

Этот результат (соотношение Эйнштейна) для времен, больших среднего времени между столкновениями, позволяет оценивать коэффициент самодиффузии по углу наклона зависимости среднего квадрата смещения от времени, найденного в расчетах методом молекулярной динамики.

Средний квадрат смещения частицы можно связать с автокорреляционной функцией соответствующего потока. Для переноса массы это автокорреляционная функция скорости

$$\Psi(t', t'') = \langle v_x(t')\, v_x(t'')\rangle.$$

Угловые скобки указывают на усреднение по всем значениям скоростей. Действительно, смещение выражается следующим образом:

$$\Delta x(t) = \int_0^t v_x(t')\, dt'.$$

Следовательно,

$$\langle \Delta x(t)^2\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v_x(t')\, v_x(t'')\rangle = \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \Psi(t', t''). \qquad (7.4.8)$$

Поскольку мы изучаем свойства равновесной жидкости, рассматриваемый процесс случайного блуждания является стационарным. Тогда статистические характеристики зависят только от разности времен:

$$\Psi(t', t'') = \Psi(t' - t'') = \Psi(t'' - t'),$$
$$\Psi(\tau) = \langle v_x(0)\, v_x(\tau)\rangle. \qquad (7.4.9)$$

Перепишем (7.4.8), разбивая область интегрирования на две подобласти $t' < t''$ и $t' > t''$:

$$\langle \Delta x(t)^2\rangle = 2\int_0^t dt \int_0^{t'} \Psi(t' - t'')\, dt''.$$

Введем новые переменные интегрирования t'' и $\tau = t' - t''$ и получим

$$\langle \Delta x(t)^2\rangle = 2\int_0^t (t - \tau)\, \Psi(\tau)\, d\tau.$$

Разделим полученное выражение на $2t$ и перейдем к пределу

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\langle \Delta x(t)^2\rangle}{2t} = \lim_{t\to\infty} \int_0^t \Psi(\tau)\, d\tau - \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\int_0^t \frac{\tau}{t}\, \Psi(\tau) d\tau.$$

Поскольку предел слева существует, что $\Psi(\tau)$ должно стремиться к нулю быстрее, чем $1/\tau$. Тогда

$$D = \lim_{t\to\infty} \int_0^t \Psi(\tau)\, d\tau = \int_0^\infty \langle v_x(0)\, v_x(\tau)\rangle\, d\tau. \qquad (7.4.10)$$

Выражения (7.4.7) и (7.4.10), математически более строгий вывод которых дается в статистической механике жидкостей [134], связывают макроскопическую величину D (коэффициент самодиффузии) со средними значениями микроскопических величин. В соответствии с вероятностным смыслом операции усреднения средние значения находятся из большого числа независимых экспериментов, т. е. требуется провести много экспериментов для выработанной системы частиц при различных значениях скоростей и местоположений частиц. Однако физика процессов, реальные и численные эксперименты обосновывают предположение об эргодичности исследуемых систем. Свойство эргодичности свидетельствует о том, что для системы средние по распределению равны средним по времени для некоторого единственного события.

Для молекулярно-динамических исследований это позволяет находить средние величины как средние по времени за расчет:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t \alpha(\tau)\, d\tau. \tag{7.4.11}$$

Например, автокорреляционная функция скорости может быть получена в соответствии с выражением

$$\langle v_x(0)\, v_x(\tau) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^{L} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{ix}(\tau + t_l)\, v_{ix}(t_l) \right], \tag{7.4.12}$$

где последовательность времен t_1, t_2, ..., t_L выбирается достаточно удаленной от начального момента времени, т. е. если система перешла в равновесное состояние, на ее свойства не влияют выбранные в нулевой момент времени начальные условия.

В заключение приведем формулы для коэффициентов переноса K (сдвиговой, объемной вязкости и теплопроводности), выразив их через средние квадраты смещения некоторых величин:

$$K = \lim_{t \to \infty} \frac{\rho}{2tkT} \frac{1}{N} \left\langle \left[\sum_{i=1}^{N} (Q_i(t) - Q_i(0)) \right]^2 \right\rangle \tag{7.4.13}$$

либо через интервалы от автокорреляционных функций некоторых потоков $\mathcal{J}$:

$$K = \frac{\rho}{kT} \int_0^\infty \langle \mathcal{J}(0)\, \mathcal{J}(\tau) \rangle\, d\tau. \tag{7.4.14}$$

Здесь ρ — плотность числа частиц; N — число частиц в системе; k — константа Больцмана; T — температура.

Отметим, что для ряда моделей жидкости можно получить аналитические выражения для автокорреляционной функции потоков. Так, с целью получения оценки автокорреляционной функции скорости предполагают, что хаотическое зигзагообразное движение частицы жидкости в условиях столкновений с соседями эквивалентно броуновскому движению. Рассмотрим феноменологическое уравнение

Ланжевена (см., например, [134])

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -m\gamma\mathbf{v}(t) + \mathbf{S}(t). \qquad (7.4.15)$$

Здесь сила, действующая со стороны частиц жидкости на рассматриваемую частицу, состоит из силы трения, постоянно направленной в сторону, противоположную движению, и случайной составляющей $\mathbf{S}(t)$, в среднем равной нулю и некоррелирующей со скоростью частицы:

$$\langle \mathbf{S}(t)\rangle = 0, \quad \langle \mathbf{v}(t')\,\mathbf{S}(t)\rangle = 0. \qquad (7.4.16)$$

Тогда с учетом определения автокорреляционной функции скорости из (7.4.15) и (7.4.16) следует уравнение

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{v}(0)\,\mathbf{v}(t)\rangle = -\gamma\langle \mathbf{v}(0)\,\mathbf{v}(t)\rangle,$$

$$\langle \mathbf{v}(0)\,\mathbf{v}(t)\rangle \xrightarrow[t\to\infty]{} 0,$$

откуда

$$\langle \mathbf{v}(0)\,\mathbf{v}(t)\rangle = \langle v^2\rangle \exp[-\gamma|t|]. \qquad (7.4.17)$$

В соответствии с (7.4.10) константа трения γ связана с коэффициентом самодиффузии D соотношением

$$\gamma = \langle v_x^2\rangle / D. \qquad (7.4.18)$$

Для потенциала твердых сфер в предположении экспоненциального поведения автокорреляционной функции скорости возможно получение конечных выражений для транспортных характеристик и коэффициентов переноса.

§ 5. Метод молекулярной динамики для систем частиц с жестким кором

Известно, что такое наиболее общее свойство жидкостей, как ближний порядок, может быть описано в рамках систем частиц с жестким кором [279]. Как было показано в работе [10], эта модель воспроизводит также основные эффекты изменения характеристик жидкостей в ограниченных объемах. Кроме того, при описании свойств частиц с жестким кором могут быть получены аналитические решения для ряда уравнений статистической физики. Поэтому, естественно, в качестве базисной модели жидкости следует выбрать систему частиц с жестким кором и проводить более детальное описание характеристик конкретной жидкости, учитывая дальнодействующую часть потенциала взаимодействия.

Уравнения движения частиц с потенциалом твердых сфер легко интегрируются, и положение частиц в основной элементарной ячейке (см. § 2) между двумя столкновениями определяется по формуле

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{v}_i\Delta t, \quad 1 \leqslant i \leqslant N, \qquad (7.5.1)$$

где N — число частиц; $\mathbf{v}_i$ — скорость i-й частицы; $\mathbf{R}_i(t)$ — положе-

ние центра масс i-й частицы в момент предыдущего столкновения; Δt — время, прошедшее от этого момента.

Момент столкновения между частицами с номерами i и j определяется условием

$$|\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_i(t)| = \sigma, \tag{7.5.2}$$

где σ — диаметр частицы. Считая столкновение центральным и абсолютно упругим, находим приращения скоростей частиц, полученные в результате столкновения.

В принятой модели столкновения частицы обмениваются импульсами в направлении, проходящем через их центры масс. Проекции импульса каждой частицы на перпендикулярное направление остаются неизменными. Тогда новые импульсы частиц имеют вид

$$\begin{aligned} m_i \mathbf{v}_i' &= m_i (\mathbf{v}_i' \mathbf{e})\, \mathbf{e} + m_i (\mathbf{v}_i \mathbf{n})\, \mathbf{n}, \\ m_j \mathbf{v}_j' &= m_j (\mathbf{v}_j' \mathbf{e})\, \mathbf{e} + m_j (\mathbf{v}_j \mathbf{n})\, \mathbf{n}. \end{aligned} \tag{7.5.3}$$

Здесь единичный вектор $\mathbf{e} = (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)/|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$; единичный вектор $\mathbf{n}$ перпендикулярен вектору $\mathbf{e}$; $\mathbf{v}_i$, $\mathbf{v}_j$ — скорости частиц до столкновения; $\mathbf{v}_i'$ и $\mathbf{v}_j'$ — то же после столкновения; m_i, m_j — массы частиц. Из закона сохранения импульса при столкновении получим

$$m_i ((\mathbf{v}_i' - \mathbf{v}_i)\, \mathbf{e})\, \mathbf{e} = m_i ((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_j')\, \mathbf{e})\, \mathbf{e}$$

или, возведя обе части в квадрат и извлекая корень, имеем

$$m_i ((\mathbf{v}_i' - \mathbf{v}_i)\, \mathbf{e}) = m_i ((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_j')\, \mathbf{e}). \tag{7.5.4}$$

Из разложения вектора скорости по направлениям векторов $\mathbf{e}$ и $\mathbf{n}$ и условия неизменности проекции скорости на направление $\mathbf{n}$ получим следующее выражение для закона сохранения энергии при столкновении:

$$m_i [(\mathbf{v}_i' \mathbf{e})^2 - (\mathbf{v}_i \mathbf{e})^2] = m_j [(\mathbf{v}_j \mathbf{e})^2 - (\mathbf{v}_j' \mathbf{e})^2].$$

Воспользовавшись условием $|\mathbf{e}| = 1$, запишем

$$m_i ((\mathbf{v}_i' - \mathbf{v}_i)\, \mathbf{e})\, ((\mathbf{v}_i' + \mathbf{v}_i)\, \mathbf{e}) = m_j ((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_j')\, \mathbf{e})\, ((\mathbf{v}_j + \mathbf{v}_j')\, \mathbf{e}). \tag{7.5.5}$$

Разделив почленно (7.5.5) на (7.5.4), имеем

$$((\mathbf{v}_i' + \mathbf{v}_i)\, \mathbf{e}) = ((\mathbf{v}_j + \mathbf{v}_j')\, \mathbf{e}). \tag{7.5.6}$$

Из уравнений (7.5.4) и (7.5.6) можно найти выражения для проекций скоростей частиц после столкновения на направление $\mathbf{e}$:

$$(\mathbf{v}_i' \mathbf{e}) = (\mathbf{v}_i \mathbf{e}) + \frac{2m_j}{m_i + m_j} ((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)\, \mathbf{e}),$$

$$(\mathbf{v}_j' \mathbf{e}) = (\mathbf{v}_j \mathbf{e}) - \frac{2m_i}{m_i + m_j} ((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)\, \mathbf{e}).$$

Добавляя неизменную проекцию скорости на направление n, окончательно получаем

$$\mathbf{v}_i' = \mathbf{v}_i + \frac{2m_j}{m_i + m_j}((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)\,\mathbf{e})\,\mathbf{e},$$
$$\mathbf{v}_j' = \mathbf{v}_j - \frac{2m_i}{m_i + m_j}((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)\,\mathbf{e})\,\mathbf{e}. \qquad (7.5.7)$$

Обычно используемый алгоритм расчета методом молекулярной динамики свойств частиц с потенциалом твердых сфер состоит в следующем. Из условия (7.5.2) определяется время столкновения всех пар частиц в элементарной ячейке. Затем выбирается минимальная величина из времен столкновений и рассчитывается положение всех частиц по формуле (7.5.1), после чего изменяют скорости сталкивающихся частиц согласно (7.5.7). Снова выбирается интервал времени до следующего столкновения и процедура повторяется. Процесс расчета свойств коллективных движений частиц в системе с потенциалом твердых сфер можно ускорить, введя постоянный шаг по времени Δt. Переход к постоянному шагу по времени необходим в случае, когда потенциал межчастичного взаимодействия включает дальнодействующую часть, а короткодействующая моделируется потенциалом твердых сфер.

В этом случае условие столкновения между частицами изменяется:

$$|\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_i(t)| \leqslant \sigma. \qquad (7.5.8)$$

В отличие от (1.8.2) это условие не определяет однозначно акт столкновения, так как при перекрытии частиц необходимо рассматривать взаимное направление движения.

При такой постановке задачи не нарушаются, как это следует из (7.5.7), законы сохранения импульса и энергии, но несколько искажаются условия распределения скоростей частиц после столкновения. Однако анализ результатов расчетов показывает, что вследствие случайного характера этих погрешностей они не приводят к бо́льшим ошибкам, чем статистическое усреднение. Ясно, что при $\Delta t \to 0$ результаты в обоих подходах должны совпадать.

Расчеты систем твердых сфер одинакового размера и равной массы удобно выполнять, пользуясь безразмерными переменными. Для этого все геометрические размеры будем относить к диаметру частицы, а реальное время t свяжем со следующей безразмерной величиной:

$$\tau = \frac{1}{\sigma}\sqrt{2kT/m}\,t, \qquad (7.5.9)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; m — масса частицы. Тогда среднеквадратичная скорость частиц в системе не зависит от температуры и параметров частиц:

$$\langle v^2 \rangle = \nu/2, \qquad (7.5.10)$$

где ν — размерность рассматриваемой системы.

При использовании алгоритма с постоянным шагом по времени Δt встает вопрос о выборе шага. С точки зрения физики ясно, что Δt должно соответствовать среднему времени столкновения в системе t. Критерием выбора шага является совпадение в пределах статистических ошибок усреднения средних значений величин, например фактора сжимаемости $Z = PV/NkT$, времени столкновения для нескольких последовательно уменьшающихся значений Δt.

§ 6. Особенности расчета свойств систем частиц с жестким кором

В однородных системах уравнение состояния определяется потенциалом межчастичного взаимодействия $U(r)$ и радиальной функцией распределения $g(r)$:

$$Z = \frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi}{3kT}\rho \int_0^\infty \frac{\partial U(r)}{\partial r} g(r) r^3 dr,$$

где Z — фактор сжимаемости; P, V — давление и объем; $\rho = N/V$ — плотность числа частиц в системе. Поэтому, чтобы определить уравнение состояния для систем с мягким потенциалом, необходимо в процессе вычислительного эксперимента достаточно точно находить радиальную функцию распределения. Для систем частиц с потенциалом взаимодействия твердых сфер уравнение состояния можно определить более простым путем.

Рассмотрим теорему вириала для систем с одинаковой массой частиц

$$\frac{m}{2} N \langle v^2 \rangle = -\frac{1}{2} \Sigma \langle \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i \rangle = W. \qquad (7.6.1)$$

Здесь $\langle v^2 \rangle$ — среднеквадратичная скорость; $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i-й частицы; $\mathbf{F}_i$ — сила, действующая на i-ю частицу:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{Si} + \mathbf{F}_{Pi},$$

где $\mathbf{F}_{Si}$ — сила, с которой действует на частицу поверхность, ограничивающая систему; $\mathbf{F}_{Pi}$ — сила, действующая со стороны остальных частиц. Используя выражение для вириала внешних сил, записываем

$$\frac{3}{2} PV = \frac{m}{2} N \langle v^2 \rangle + \frac{1}{2} \Sigma \langle \mathbf{r}_i \mathbf{F}_{Pi} \rangle. \qquad (7.6.2)$$

Вклад сил межчастичного взаимодействия представим в виде

$$\frac{1}{2} \sum \langle \mathbf{r}_i \mathbf{F}_{Pi} \rangle = \frac{m}{2} \lim_{t \to \infty} \sum_i \frac{1}{t} \int_0^t \mathbf{r}_i d\mathbf{V}_i. \qquad (7.6.3)$$

Уравнения движения частиц с потенциалом взаимодействия интегрируются для промежутков времени Δt между столкновениями. Решая уравнение (7.5.1) в процессе вычислительного эксперимента, определяем времена t_1, t_2, ..., t_n, ..., в течение которых происходят столкновения между частицами. Пусть в момент времени t_n произошло

столкновение i-й и j-й частиц, тогда соответствующий вклад в (7.6.3) определяется выражением

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\int_{t_n-\varepsilon}^{t_n+\varepsilon}\mathbf{r}_i d\mathbf{V}_i+\int_{t_n-\varepsilon}^{t_n+\varepsilon}\mathbf{r}_j d\mathbf{V}_j\right\}=$$

$$=\lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\mathbf{r}_i^*\int_{t_n-\varepsilon}^{t_n+\varepsilon}d\mathbf{v}_j+\mathbf{r}_j^*\int_{t_n-\varepsilon}^{t_n+\varepsilon}d\mathbf{v}_j\right\}=\sigma\,(\mathbf{e}_c\Delta\mathbf{v}_c)z, \tag{7.6.4}$$

$$\Delta\mathbf{v}_c=\Delta\mathbf{v}_i=\Delta\mathbf{v}_j,\ \lim|\mathbf{r}_i^*-\mathbf{r}_j^*|=\sigma.$$

Здесь σ — диаметр частиц; $\Delta\mathbf{v}_c$ — изменение скорости частицы в процессе столкновения; $\mathbf{e}_c$ — единичный вектор в направлении между центрами масс частиц. Проводя суммирование по столкновениям за время t_s перепишем (7.6.2):

$$Z=1+\frac{\sigma}{N\langle v^2\rangle t}\Sigma\,(\mathbf{e}_c\Delta\mathbf{v}_c). \tag{7.6.5}$$

Фактор сжимаемости можно связать с числом столкновений в системе:

$$Z=1+\frac{\sigma\langle(\mathbf{e}_i\Delta\mathbf{v}_c)\rangle}{N\langle v^2\rangle}\frac{N_c}{t}. \tag{7.6.6}$$

Последнее выражение указывает на линейную зависимость числа столкновений от времени, которая при моделировании систем частиц с жестким кором может служить одним из критериев перехода системы в состояние равновесия. Выражение (7.6.5) позволяет определить фактор сжимаемости Z по углу наклона зависимости $\Sigma_c\,(\mathbf{e}_c\Delta\mathbf{v}_c)$ от времени на равновесном участке. Для ряда характеристик системы частиц с жестким кором имеются аналитические оценки, которые можно использовать при тестировании результатов численного эксперимента. В теории Энскога [134] получены выражения, связывающие среднее время столкновения и коэффициенты переноса с термодинамическими величинами. Среднее время между столкновениями определяется как

$$t=\frac{\sigma}{N-1}\sqrt{\frac{\pi}{\nu\langle v^2\rangle}}\frac{1}{Z-1}, \tag{7.6.7}$$

где ν — размерность системы. Значения этих величин позволяют выбрать нулевое приближение для шага интегрирования по времени Δt при численном моделировании таких систем.

Уравнение Ланжевена, рассмотренное в § 5 гл. 7, получено в предположении, что сила трения определяется только мгновенным значением скорости, т. е. в любой момент времени, когда частица имеет скорость $\mathbf{v}\,(t)$, жидкость должна мгновенно восстанавливать свое равновесное состояние. Это условие реализуется, например, в системах частиц с жестким кором, так как на протяжении времени до следующего столкновения частица «не чувствует», как ее предыдущее движение изменило свойства окружающих частиц. Следовательно,

специфичность потенциала твердых сфер позволяет использовать экспоненциальное приближение для автокорреляционной функции скорости при малых временах, сравнимых со средним временем столкновения на частицу $t_c = (N-1)\,\bar{t}/2$.

В экспоненциальном приближении для автокорреляционной функции скорости системы твердых сфер константа трения в (7.5.17) определяется выражением [134]

$$\gamma = \frac{4}{\sigma}\sqrt{\frac{\langle v^2\rangle}{3\pi}}\,(Z-1). \tag{7.6.8}$$

Величина t^3, обратная γ, имеет смысл времени затухания, причем для системы частиц с жестким кором

$$t^3/t_c = \nu/2. \tag{7.6.9}$$

Выражение для коэффициента самодиффузии совпадает с полученным в первом приближении теории Энскога для плотных газов [134]:

$$D = \frac{\sigma}{4}\sqrt{\frac{\pi}{3}\langle v^2\rangle}\,(Z-1)^{-1}. \tag{7.6.10}$$

Отметим, что решение ряда проблем физики поверхностных явлений связано с исследованием свойств жидкости в капиллярных системах, поперечные размеры которых сравнимы с эффективным диаметром частицы жидкости [10]. При плотностях, характерных для жидкости, доминирующее влияние на функции распределения частиц вдоль ограниченных направлений оказывают короткодействующие силы отталкивания [10]. Поэтому моделью, которая позволяет обнаружить основные эффекты, связанные с ограничением объема, является система частиц с жестким кором, ограниченная двумя плоскопараллельными идеальными поверхностями. В двухмерном случае аналогом этой модели будет система твердых дисков, ограниченная параллельными линиями. Потенциал взаимодействия с границами имеет вид

$$\Psi(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0,\ x > L, \\ 0, & 0 \leqslant x \leqslant L, \end{cases} \tag{7.6.11}$$

где L — расстояние между границами; x — координата центра масс частицы вдоль ограниченного направления.

В методе молекулярной динамики для описания взаимодействия частиц с границами необходимо определить закон изменения скоростей при столкновении. Обычно в подобных случаях используют закон зеркального отражения. При моделировании таких систем для расчетов применяется метод молекулярной динамики с постоянным шагом по времени и допускается попадание центров масс частиц за границы. Однако это не приводит к бóльшим погрешностям, чем в случае неограниченных систем.

Зная закон изменения скоростей частиц при столкновении со стенкой, можно найти выражение для давления на ограничивающую

поверхность:

$$P = \frac{\langle F \rangle}{S}, \tag{7.6.12}$$

где $\langle F \rangle = m\left\langle \frac{dv}{dt} \right\rangle$ — средняя сила, с которой частицы действуют на границу; S — площадь ограничивающей поверхности.

Для частиц с жестким кором и принятого закона зеркального отражения

$$\left\langle \frac{dv}{dt} \right\rangle = \frac{1}{t}\int_0^t dv = \frac{1}{t}\sum_n^{NW} 2v^W(t_n).$$

Здесь N — число столкновений с поверхностью за время t; v^W — компонента скорости сталкивающейся частицы в направлении, перпендикулярном поверхности.

Разделив обе части (7.6.12) на среднюю кинетическую энергию и воспользовавшись определением температуры в системе частиц с жестким кором, запишем

$$\frac{P}{kT} = \frac{2v}{S\langle v^2 \rangle}\frac{1}{t}\sum_n^{NW} V^W(t_n). \tag{7.6.13}$$

Из условия (7.6.11) ясно, что частицы по отношению к границам ведут себя как идеальный газ. Поэтому если вблизи границы рассмотреть слой, толщина которого меньше длины свободного пробега, то давление на стенку будет определяться уравнением состояния идеального газа, но плотность числа частиц $\rho = N/v$ должна выбираться также в этом слое. Очевидно, уравнение состояния идеального газа дает тем более точную оценку, чем меньше толщина рассматриваемого слоя, так как при этом уменьшается вероятность столкновения частиц между собой. В пределе слоя нулевой толщины должно выполняться точное равенство

$$\frac{P}{kT} = \rho_1(0) = \rho_1(L), \tag{7.6.14}$$

где $\rho_1(x)$ — микроплотность. Это равенство не зависит от размеров ограниченной системы при отсутствии взаимного влияния границ и наряду с выражением (7.6.13) может быть использовано для оценки давления на ограничивающую поверхность в рассматриваемых системах. Микроплотность вдоль ограниченного направления может быть получена подсчетом среднего числа частиц в объемах между плоскостями, параллельными ограничивающим поверхностям и расположенными друг от друга на равных расстояниях.

Число столкновений частиц с границей на единицу площади поверхности в единицу времени в случае идеального газа определяется выражением [134]

$$\omega_{\text{ид}} = \rho\sqrt{\langle v^2 \rangle/2\pi v}, \tag{7.6.15}$$

где плотность частиц у стенки ρ связана с давлением (7.6.14). Тогда для систем частиц с жестким кором из $Z = P/\rho kT$ следует

$$\omega = Z\omega_{\text{ид}}. \qquad (7.6.16)$$

§ 7. Метод Монте-Карло в теории жидкостей

Как отмечалось выше, характеристики макроскопической системы могут быть связаны со статистическим интегралом. Однако любая характеристика макроскопической системы может быть найдена прямым усреднением, если известна плотность распределения вероятности $\rho(p, q)$. Трудоемкость вычисления статистического интеграла практически та же, что и интегралов типа (5.2.1). В § 6 гл. 7 было показано, что аналитическое вычисление статистического интеграла возможно только в простейших случаях. Поэтому необходима разработка численной процедуры вычисления статистических интегралов.

Кратко остановимся на вычислении интегралов в одномерном случае. Интеграл от произвольной функции $f(x)$ заменяется суммой

$$\int_a^b f(x)\,dx = \sum_{i=1}^{n} W_i f(x_i), \qquad (7.7.1)$$

где n — порядок квадратурной формулы; W_i — веса; x_i — узловые точки. Для того чтобы квадратурной формулой можно было пользоваться, необходимо, естественно, определить численные значения W_i и x_i для заданного n. В одномерном случае это довольно простая задача, подробно изложенная в специальной литературе. Рассмотрим теперь интеграл вида

$$\int_a^b \psi(x)\, g(x)\,dx. \qquad (7.7.2)$$

При вычислении таких интегралов логично воспользоваться формулой (7.7.1), однако в случае, если $g(x)$ не изменяется для достаточно широкого класса функций $\Psi(x)$, такой подход не будет оптимальным. Более рационально использовать при вычислениях (7.7.2) квадратурную формулу

$$\int_a^b \psi(x)\, g(x)\,dx = \sum_{i=1}^{N} W_i \psi(x_i). \qquad (7.7.3)$$

Вклад весовой функции $g(x)$ учитывается при определении значений узлов и весов (7.7.3). Интеграл (5.2.1) совпадает по виду с (7.7.2), причем весовой функцией является плотность распределения вероятности. Однако существенное различие заключается в том, что размерность интеграла очень большая. Отметим, что в этом случае вычисление значений узлов и весов практически невозможно, но если бы это и удалось сделать, то новые затруднения возникнут в связи

с необходимостью хранения большой по объему численной информации. Кроме того, при вычислении значений узлов и весов возникли бы дополнительные осложнения при расчете нормировочного множителя $b/\rho\ (p,\ q)$, связанного со статистическим интегралом.

Следовательно, практический, работоспособный метод должен предусматривать алгоритм нахождения узловых точек и весов в процессе вычисления интеграла (7.7.2) и должен, вообще говоря, не учитывать условия нормировки плотности распределения вероятности $\rho\ (p,\ q)$. Таковым является метод Монте-Карло. Рассмотрим его, следуя [10].

Для функций f, не зависящих от импульсов, проведем интегрирование по импульсам в (5.2.1) и перейдем к интегральным суммам по микросостояниям системы, определяемым как совокупность конкретных значений теперь уже дискретных координат:

$$\langle f\rangle_\alpha = \sum_i f(i)\,\omega_\alpha(i),\quad \sum_i \omega_\alpha(i) = 1. \tag{7.7.4}$$

Индекс α обозначает набор параметров, характеризующих ансамбль. Например, для канонического ансамбля

$$\omega_{NVT}(i) = Q_N^{-1}\exp\left[-U(i)/kT\right]\Delta r_N, \tag{7.7.5}$$

где Δr_N — произведение шагов интегрирования по каждой координате. Шаг интегрирования — порядка точности представления чисел на ЭВМ, так что такая замена интеграла не может внести дополнительных погрешностей.

Поскольку в сумму (7.7.4) для статистического среднего существенный вклад дает только относительно малая часть пространства микросостояний, для эффективного расчета этой суммы применяют существенную выборку. Это означает, что состояния, по которым проводится суммирование, должны выбираться из полного пространства микросостояний не с равными вероятностями, а по распределению $\omega_\alpha\ (i)$ так, что в первую очередь будут учитываться состояния с большими $\omega_\alpha\ (i)$.

С физической точки зрения сущность метода Монте-Карло состоит в образовании модельного ансамбля, в котором распределение систем аппроксимирует правильный ансамбль в статистической механике. Этот модельный ансамбль используется для вычисления средних значений искомых термодинамических величин.

Заметим, что выборка макросостояний i из распределения $\omega_\alpha\ (i)$ путем повторных независимых испытаний в данном случае не может быть реализована, так как для этого необходимо знать нормировочную константу распределения вероятностей, т. е. статистическую сумму. Отмеченной трудности можно избежать, если построить цепь Маркова [10] в пространстве микросостояний так, чтобы распределение $\omega_\alpha\ (i)$ было ее финальным распределением и матрица переходов этой марковской цепи зависела бы только от отношения вероятностей $\omega_\alpha\ (i)$. Разумеется, в этом случае последовательные испытания будут коррелировать.

Конечной однородной цепью Маркова называется случайное блуждание по конечному множеству состояний $\varepsilon = \{E_i \mid i = 1, n\}$ с вероятностями p_{ij} переходов $E_i \to E_j$, не зависящими от времени. Существенно, что условная вероятность $p_{i_{t-1}i_t}$ перехода системы в некоторое состояние i_t в момент времени t ($i = 1, 2, \ldots$) зависит только от состояния системы i_{t-1} в момент времени $t - 1$. Конкретный процесс

$$E_{i_0} \to E_{i_1} \to E_{i_2} \to \cdots \to E_{i_n} \to \cdots \tag{7.7.6}$$

называется реализацией цепи Маркова. Вероятности переходов удовлетворяют условиям

$$p_{ij} \geqslant 0 \quad \forall i,\ j, \tag{7.7.7}$$

$$\sum_{j=1}^{n} p_{ij} = 1 \quad \forall i, \tag{7.7.8}$$

т. е. являются элементами некоторой марковской матрицы p. Обозначим вероятность перехода из E_i в состояние E_j за m шагов через $p_{ij}^{(m)}$, тогда

$$p_{ij}^{(m)} = \sum_{j_1, j_2, \ldots, j_{m-1}} p_{ij_1} p_{j_1 j_2} \cdots p_{j_{m-1} j}, \tag{7.7.9}$$

причем суммирование проводится по всем возможным промежуточным реализациям. Отметим, что $p_{ij}^{(m)}$ является элементом матрицы p^m. Два состояния E_i и E_j называются сообщающимися, если для некоторых конечных m и k справедливы соотношения

$$p_{ij}^{(m)} \neq 0, \tag{7.7.10}$$

$$p_{ij}^{(k)} \neq 0. \tag{7.7.11}$$

Если любые два состояния из множества ε сообщаются между собой, то состояния из ε образуют эргодический класс, и цепь Маркова является эргодической.

Рассмотрим какое-либо состояние E_i, принадлежащее эргодическому классу ε. Пусть M_i есть множество тех k, для которых $p_{ij}^{(k)} > 0$, а α_i — наибольший общий делитель всех чисел из M_i, называемый периодом состояния E_i. Доказывается, что все состояния из одного эргодического класса ε имеют один и тот же период $\alpha(\varepsilon)$. Если $\alpha > 1$, то цепь Маркова называется периодической.

Достаточным условием непериодичности (регулярности) эргодической цепи Маркова является отличие от нуля хотя бы одного диагонального элемента соответствующей марковской матрицы p.

Поведение случайного блуждания по пространству ε можно описать с помощью вероятностного вектора $\Psi(k)$. Компоненты $(\Psi_k)_i$ этого вектора — вероятности для каждого из возможных состояний в начале k-го шага реализации марковской цепи:

$$\sum_i (\Psi_k)_i = 1. \tag{7.7.12}$$

Преобразование $\Psi_t \to \Psi_{t+1}$, совершаемое на одном шаге, описывается уравнением

$$\Psi_t p = \Psi_{t+1}, \tag{7.7.13}$$

решение которого

$$\Psi_t = \sum_i \Phi_i \lambda_i^t, \tag{7.7.14}$$

где Φ_i — левый собственный вектор матрицы p, принадлежащий собственному значению λ_i:

$$\Phi_i p = \lambda_i \Phi_i. \tag{7.7.15}$$

Для марковских матриц (см. (7.7.7) и (7.7.8)) можно показать, что: 1) $|\lambda_i| = 1$; 2) по крайней мере одно собственное значение равно единице: $\lambda_1 = 1$. Если марковская цепь является эргодической и регулярной, то 3) собственное значение $\lambda = 1$ не вырождено, а все остальные собственные значения по модулю меньше единицы.

При выполнении названных условий из (7.7.14) следует, что

$$\lim_{t\to\infty} \Psi_t = \Phi_i, \tag{7.7.16}$$

т. е. для любого состояния $E_i \in \varepsilon$ существует финальная вероятность $(\Phi_1)_i$ попадания рассматриваемого случайного блуждания в это состояние, не зависящая от начального распределения Ψ_0. Это значит, что за достаточно большой промежуток времени T число M_i случаев, когда система окажется в состоянии E_i, удовлетворяет условию

$$\frac{M_i}{T} \simeq (\Phi_1)_i \tag{7.7.17}$$

независимо от начального состояния системы Ψ_0. Соотношение (7.7.17) служит основой для практического применения метода Монте-Карло и более строго формулируется в виде усиленного закона больших чисел для цепи Маркова. Именно: пусть $f(\varepsilon)$ — произвольная функция на множестве состояний ε; $\langle f\rangle$ — среднее по финальному распределению (7.7.16):

$$\langle f\rangle = \sum_{i=1}^{n} f(E_i)(\Phi_1)_i; \tag{7.7.18}$$

$\bar{f}_m$ — среднее по участку реализации (7.7.6) цепи Маркова:

$$\bar{f}_m = \frac{1}{m} \sum_{t=0}^{m-1} f(E_{it}). \tag{7.7.19}$$

Тогда имеет место равенство

$$\mathcal{P}\left\{\lim_{m\to\infty} \bar{f}_m - \langle f\rangle\right\} = 1, \tag{7.7.20}$$

где $\mathcal{P}(\xi)$ — вероятность события $\{\xi\}$. Таким образом, для оценки среднего $\langle f\rangle$ достаточно построить одну реализацию большой длины.

На вопрос о характере распределения случайной величины $\bar{f}_m$ при $m \to \infty$ отвечает центральная предельная теорема для цепей Маркова, справедливая для тех же условий, что и теорема (7.7.20):

$$\lim_{m\to\infty} \mathcal{P}\left\{\varepsilon_1 < \frac{\bar{f}_m - \langle f\rangle}{\sqrt{\sigma^2/m}} < \varepsilon_2\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} e^{-\frac{t^2}{2}}\, dt. \qquad (7.7.21)$$

Суть теоремы (7.7.21) заключается в том, что f_m имеет асимптотически нормальное распределение со средним, равным $\langle f\rangle$, и с дисперсией σ^2/m. Значение величины $\sigma > 0$ вытекает из формулы

$$\sigma^2 = \lim_{m\to\infty} M\left\{\left[\frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{i=0}^{m-1} (f(E_{it}) - \langle f\rangle)\right]^2\right\}, \qquad (7.7.22)$$

где $M\{x\}$ — математическое ожидание величины x для заданного случайного процесса.

Таким образом, для расчета статистического среднего (7.7.4) достаточно построить матрицу переходов p в пространстве физических микросостояний системы, удовлетворяющую условиям (7.7.7), (7.7.8) и соотношению

$$\Sigma \omega_\alpha(i)\, p_{ij} = \omega_\alpha(j). \qquad (7.7.23)$$

Все микросостояния модельных систем, как правило, не образуют единого эргодического класса. Однако для справедливости основных теорем (7.7.16), (7.7.20) и (7.7.21) достаточно принадлежности одному эргодическому классу всех допустимых микросостояний, т. е. тех, для которых $\omega_\alpha(i) = 0$.

Если матрица p выбрана таким образом, то среднее (7.7.4) может быть выражено приближенно — как среднее по так называемому стационарному участку реализации (7.7.6):

$$\langle f\rangle_\alpha = \langle f\rangle_{\text{approx}} = \frac{1}{M} \sum_{r=\delta}^{\delta+M-1} f(E_{it}). \qquad (7.7.24)$$

На практике δ и M порядка 10^6, что позволяет проводить расчеты на ЭВМ за умеренное время. Вопрос об оптимальном (о наиболее быстрой сходимости в (7.7.16) и наименьшей дисперсии в (7.7.19)) выборе матрицы p неоднократно обсуждался [10, 168], однако до сих пор не решен. Большинство авторов на основе эмпирического сравнения различных способов выбора матрицы p отдают предпочтение так называемому асимметричному построению вероятностей p_{ij}, которое заключается в следующем. Пусть p^*_{ij} — некоторая заданная условная вероятность выбора нового микросостояния j при определенном старом микросостоянии i, причем

$$\Sigma p^*_{ij} = 1 \quad \forall\, i, \qquad (7.7.25)$$

и если

$$p^*_{ij} \neq 0, \qquad (7.7.26)$$

то необходимо, чтобы

$$p^*_{ji} \neq 0. \qquad (7.7.27)$$

Вероятности p^*_{ij} образуют так называемую основную марковскую матрицу p^*. Микросостояние j включается в реализацию цепи Маркова в качестве следующего за микросостоянием с вероятностью

$$a_{ij} = \min(1,\ q_{ij}), \tag{7.7.28}$$

где

$$q_{ij} = p^*_{ji}\omega_\alpha(j)/p^*_{ij}\omega_\alpha(i). \tag{7.7.29}$$

Разыгрывание вероятности (7.7.28) осуществляется сравнением a_{ij} со случайным числом $\xi \in (0, 1)$; если $a_{ij} \geqslant \xi$, то микросостояние j принимается, в противном случае ($a_{ij} < \xi$) в качестве следующего за микросостоянием i в реализации (7.7.6) берется само состояние i.

Таким образом, вероятность перехода p_{ij} в пространстве микросостояний определена как

$$p_{ij} = p^*_{ij}a_{ij}, \quad i \neq j, \tag{7.7.30}$$

$$p_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} p_{ij}. \tag{7.7.31}$$

Легко показать, что эта форма p_{ij} удовлетворяет всем необходимым условиям (7.7.7), (7.7.8) и (7.7.23). Используя (7.7.28) — (7.7.30), выражение (7.7.31) можно переписать в виде

$$p_{ii} = p^*_{ii} + \sum_{j \neq i,\, q_{ij} < 1} p^*_{ij}(1 - q_{ij}), \tag{7.7.32}$$

чем гарантируется корректность определения p_{ij}:

$$p_{ii} > 0. \tag{7.7.33}$$

Второе слагаемое в (7.7.32) соответствует тем случаям, когда в качестве следующего микросостояния в реализации цепи Маркова берется предыдущее микросостояние.

Форма основной марковской матрицы p^* может быть выбрана произвольно. Необходимо только выполнение условий (7.7.23), (7.7.26) и (7.7.27). Наиболее часто встречающийся способ определения p^*_{ij} состоит в равномерной выборке микросостояний из некоторой области $\eta(i)$, состоящей из самого микросостояния i и некоторого числа $z(\omega) - 1$ соседних состояний:

$$p^*_{ij} = \begin{cases} \dfrac{1}{z(i)}, & j \in \eta(i), \\ 0, & j \notin \eta(i). \end{cases} \tag{7.7.34}$$

Для канонического ансамбля Гиббса обычно полагают, что размер области $\eta(i)$ постоянен для всех микросостояний i. Тогда подстановка (7.7.34) в (7.7.29) и (7.7.30) дает вероятности переходов в оригинальном методе Монте-Карло [168]:

$$p_{ij} = \begin{cases} 0, & j \notin \eta(i), \\ \dfrac{1}{z(i)} \min\left[1,\ \dfrac{\omega_\alpha(i)}{\omega_\alpha(j)}\right], & j \in \eta(t), \quad j \neq i. \end{cases} \tag{7.7.35}$$

Размер области $\eta(i)$, т. е. число состояний $z(i)$, выбирается по эмпирическому правилу так, чтобы число переходов $i \to j$ $(j \neq i)$ в реализации цепи Маркова составляло приблизительно 50 % общего числа пробных движений. В работе [168] подчеркивается, что использование эмпирического правила «пятидесяти процентов» не связано с каким-либо теоретическим обоснованием оптимизации реализации марковского процесса.

В связи с этим в [528] на примере канонического ансамбля предлагается другой вид основной марковской матрицы, элементы которой могут быть записаны так:

$$p_{ij} = \begin{cases} \exp\left[-\dfrac{\lambda \sum\limits_{n}^{N} F_n(i)\,(\mathbf{r}_n^j - \mathbf{r}_n^i)}{kT}\right], & j \in \eta(i), \\ 0, & j \notin \eta(i), \end{cases} \qquad (7.7.36)$$

где c — нормирующий множитель, зависящий от λ и $F_n(i)$; λ — произвольный параметр; $F_n(i)$ — сила, соответствующая координате $\mathbf{r}_n$ системы. Заметим, что при $\lambda = 0$ определение (7.7.36) переходит в (7.7.34). Авторы работы [528] отмечают, что обобщение (7.7.36), заключающееся в учете вторых производных от потенциала, приводит к более эффективной цепи Маркова. В связи с этим, однако, необходимо учитывать, что эффективность реализации марковской цепи определяется в конечном счете не уменьшением числа шагов в реализации, а общим временем, которое требуется для ее построения. Поэтому не всякое усложнение (оптимизация) вида p_{ij} обязательно приводит к эффективным, в указанном смысле, реализациям. Для выбора оптимальных p_{ij}^* в качестве альтернативы правилу «пятидесяти процентов» предлагается критерий максимального смещения частиц из начальных положений в конце реализации марковской цепи.

Способы ускорения выхода на стационарный участок цепи Маркова обсуждались также в работах [10, 168]. Этот вопрос имеет важное значение для молекулярных жидкостей из-за трудностей, связанных с вычислением громоздких межмолекулярных потенциалов.

Введение периодических граничных условий дает возможность моделировать свойства макросистем, рассчитывая величины, отнесенные к одной ячейке и зависящие от шести переменных. Наиболее часто рассчитываются следующие термодинамические величины:

внутренняя энергия системы

$$E = \frac{3}{2}kT + \langle U_N \rangle,$$

$$U_N = \frac{1}{2}\sum_{\nu}\sum_{i,j} U(|L\nu + \mathbf{r}_{ij}|); \qquad (7.7.37)$$

теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{3}{2}nk + \frac{1}{kT^2}[\langle U_N^2 \rangle - \langle U_N \rangle^2], \qquad (7.7.38)$$

давление

$$P = \frac{nkT}{V} - \frac{\langle W_n \rangle}{V}, \quad W_n = -\frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{i,j} r_{ij} U'(r_{ij}), \tag{7.7.39}$$

где U и W — энергия и вириал, приходящиеся на одну ячейку объемом $v = L^3$; ν — вектор с целочисленными компонентами, определяющий положение произвольной ячейки относительно основной ячейки с $\nu = (0, 0, 0)$, а угловые скобки означают усреднение согласно (7.7.24). Для простоты соотношения (7.7.37) и (7.7.39) записаны для одноатомных частиц в приближении парного потенциала взаимодействия $U(r)$, где r — расстояние между частицами.

Информация о структуре жидкости может быть получена из так называемых функций распределения вероятностей для величин $f(i)$:

$$p_f(\xi) = \langle \delta[f(i) - \xi] \rangle, \tag{7.7.40}$$

которые обладают следующими свойствами:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_f(\xi)\, d\xi = 1, \quad \langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \xi p_f(\xi)\, d\xi. \tag{7.7.41}$$

(В (7.7.40) $\delta[x]$ — δ-функция Дирака.)

Частными примерами этих функций являются атом-атомные корреляционные функции в жидкости, функции распределения по числу и энергиям водородных связей и др.

Энтропию S в методе Монте-Карло для большого канонического ансамбля можно получить из термодинамического соотношения

$$S = (E + PV - \langle n \rangle \mu)/T. \tag{7.7.42}$$

Прямой расчет свободной энергии F в каноническом ансамбле по соотношению

$$F = F^0 + kT \ln \langle \exp(U_n/kT) \rangle, \tag{7.7.43}$$

где F^0 относится к идеальному газу, судя по всему, невозможен методом Монте-Карло, так как он недостаточно точно позволяет рассчитывать величину $\langle \exp(U_n/kT) \rangle$. Дело в том, что метод Монте-Карло для канонического ансамбля генерирует последовательность состояний (7.7.6), распределенных по энергиям в том интервале, который практически не дает вклада во второе слагаемое (7.7.43). Это можно понять, если учесть, что область конфигурационного пространства с высокой энергией соответствует малым значениям плотности вероятности $g(U_n) = \Omega(U_n) \exp(-U_n/kT)$ ($\Omega(U_n)$ — элемент объема конфигурационного пространства, соответствующий энергиям от U_n до $U_n + dU_n$).

Численные расчеты распределения и оценка границ области энергий, дающих главный вклад в энтропию, подтверждают эти общие рассуждения.

Необходимо сделать еще одно общее замечание относительно расчета интеграла (5.2.1). Трудности, возникающие при расчете свободной энергии системы по соотношению (7.7.43), являются харак-

терными для общего случая, когда необходимо оценить среднее (5.2.1) для быстро меняющихся функций $f(p, q)$. Достоверность оценки для $\langle f \rangle$ будет зависеть от адекватной выборки тех конфигураций, для которых произведение $f(p, q)\,\rho(p, q)$ относительно велико. Для функций $f(p, q)$, которые меняются значительно медленнее, чем $\rho(p, q)$, выборка узлов интегрирования из распределения $\rho(p, q)$ практически пригодна. Однако для функций $f(p, q)$, которые изменяются так же быстро, как и функция плотности вероятности, необходимо провести существенную выборку в области пространства микросостояний, лежащего далеко в стороне от области, где $\rho(p, q)$ максимальна.

Для этого предлагается [168] проводить выборку из модифицированного распределения

$$\pi(p, q) = \omega(q)\,\rho(p, q), \tag{7.7.44}$$

где функция $\omega(q)$ должна выбираться так, чтобы обогатить выборку микросостояний большими значениями произведения $f(p, q) \times \rho(p, q)$. Легко показать, что среднее $\langle f \rangle$ по распределению $\rho(p, q)$ выражается через среднее по распределению (7.7.44) следующим образом:

$$\langle f \rangle = \frac{\langle f/\omega \rangle_\pi}{\langle 1/\omega \rangle_\pi}. \tag{7.7.45}$$

Конкретный вид $\omega(q)$ для заданной системы выбирается методом проб и ошибок [168].

Для исследования свойств неоднородных систем наиболее подходящим является метод Монте-Карло для большого канонического ансамбля.

В теории равновесных статистических ансамблей наблюдаемое значение некоторой механической величины F отождествляется со средним по ансамблю значением $\langle F \rangle$ величины $F(q)$ как функции координат $\{q_i\}$. В μVT-ансамбле среднее определяется так:

$$\langle F \rangle = \Xi^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z^N}{N!} \int \cdots \int_{V^N} F_N(q) \exp[-\beta U_N]\, dq, \tag{7.7.46}$$

$$Z = \Lambda^{-3} \exp(\beta\mu),$$

где Ξ — большая статистическая сумма.

При моделировании объемной жидкости метод реализуется следующим образом. Генерируется начальная конфигурация для некоторого числа частиц в объеме V, в качестве которого обычно выбирают куб с ребром L ($L = V^{1/3}$). Число частиц в начальной конфигурации, как и их расположение, не имеет значения. Обычно начинают с одной или двух частиц. Новые состояния получают в результате выполнения одного из трех типов шага: изменения положения одной из частиц, включающего в себя в общем случае смещение частицы как целого и вращение ее на некоторый угол вокруг выбранной случайным образом оси, добавления или удаления частицы.

Новая конфигурация, полученная в результате выполнения каждого шага, принимается с вероятностью

$$p_{\text{acc}} = \begin{cases} \min\{1,\ \exp[-\beta\delta U_{ji}]\}, \\ \min\left\{1,\ \frac{ZV}{N_j}\exp[-\beta\delta U_{ji}]\right\}, \\ \min\left\{1,\ \frac{N_j}{ZV}\exp[-\beta\delta U_{ji}]\right\} \end{cases} \tag{7.7.47}$$

для каждого из трех типов шага соответственно. Здесь δU_{ji} — изменение потенциальной энергии системы; N_j и N_i — числа частиц в новом и старом состояниях соответственно. Если новое состояние принимается, то оно включается в реализацию цепи Маркова в качестве последующего, если нет — выбирается в качестве последующего старое состояние.

В изотермически-изобарическом ансамбле среднее определяется так:

$$\langle F\rangle = \\ = Z^{-1}(N,\ P,\ T)\int_0^\infty \exp(-\beta PV)\,dV\int_V \dots \int F_N(q)\exp(-\beta U_N(q))\,dq, \tag{7.7.48}$$

где $Z(N,\ P,\ T)$ — конфигурационный интеграл для NPT-ансамбля:

$$Z(N,\ P,\ T) = \int_0^\infty \exp(-\beta PV)\int_V \dots \int \exp[-\beta U_N(q)]\,dq; \tag{7.7.49}$$

$U_N(q)$ — энергия взаимодействия N частиц между собой. Таким образом можно определить, например, потенциальную энергию системы $\langle U_N\rangle$ или средний объем $\langle V\rangle$, найти энтальпию

$$\langle H_N\rangle = \langle T_N\rangle + \langle U_N\rangle + P\langle V\rangle = \\ = 3NkT + Z^{-1}(N,\ P,\ T)\int_0^\infty \exp(-\beta PV)\int_V \dots \int (U_N + PV)\times \\ \times \exp[-\beta U_N(q)]\,dq,$$

где T_N — кинетическая энергия.

Флуктуации энтальпии и объема приводят к следующим соотношениям:

$$C_P = \frac{1}{N}\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial T}\bigg|_{P,N} = \frac{\langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2}{NkT},$$

$$\varkappa = -\frac{1}{\langle V\rangle}\frac{\partial\langle V\rangle}{\partial P}\bigg|_{T,N} = \frac{\langle V^2\rangle - \langle V\rangle^2}{kT^2\langle V\rangle},$$

$$\alpha = -\frac{1}{\langle V\rangle}\frac{\partial\langle V\rangle}{\partial T}\bigg|_{P,V} = \frac{\langle VH\rangle - \langle V\rangle\langle H\rangle}{kT^2\langle V\rangle},$$

где C_P — теплоемкость; $\varkappa$ — изотермическая сжимаемость; α — коэффициент температурного расширения.

Практически метод реализуется следующим образом. Генерируется произвольная начальная конфигурация N молекул в объеме V, в качестве которого обычно выбирают куб. Новые состояния получают в результате выполнения одного из двух типов шага: изменения положения одной частицы и изменения объема. Для молекул воды изменение положения можно представить в виде

$$\delta(q_m) = \{\delta x,\ \delta y,\ \delta z,\ \delta\omega,\ \eta\}.$$

Здесь δx, δy, δz — смещение центра масс молекулы; $\delta\omega$ — вращение вокруг выбранной оси $\delta(q_m)$, проходящей через центр масс. Компоненты вектора смещения получают производную равномерную выборку из области D, совмещенной с центром масс молекулы и определенной параметрами максимального смещения $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ и $\Delta\omega$. При изменении объема V также выбирают равномерно из интервала $-\Delta V \leqslant \delta V \leqslant \Delta V$.

Практически удобно выразить координаты центров масс всех частиц в безразмерных величинах q_i/L. Тогда изменение объема осуществляется масштабным преобразованием всех межмолекулярных преобразований с фактором $\delta V^{1/3}$ и интегрирование по координатам в (7.7.48) производится в единичном гиперкубе с появлением множителя V_N. Следует отметить, что объем изменяется не после каждого смещения, а после выполнения серии смещений — обычно порядка 10^2, относительная частота изменения объема определяется эмпирически. Частые изменения объема приведут к дополнительным затратам машинного времени, слишком редкие — к замедлению сходимости величин, связанных с V.

Новая конфигурация, полученная в результате выполнения каждого шага, принимается с вероятностью

$$p_{\text{acc}} = \min\{1,\ \exp[-\beta(\delta U_N + P\delta V) + N\ln(V_1/V)]\}, \quad (7.7.50)$$

где δU_N — изменение потенциальной энергии; $V_1 = V + \delta V$.

Так как начальная конфигурация выбирается произвольным образом и реально может находиться далеко от равновесной, начальный участок реализации цепи Маркова необходимо отбросить и накопление усредняемых величин производить по достижении системой равновесия.

Метод Монте-Карло легко обобщается на ограниченные системы [10], в качестве которых рассматривается прослойка жидкости, ограниченная по одному измерению двумя поверхностями, находящимися на расстоянии H друг от друга, а по другим измерениям накладываются периодические граничные условия. Объем системы при этом $V = L^2H$. Выбирая пробную конфигурацию, проверяют, пересекает ли частица стенку. При положительном результате такая пробная конфигурация, обладая бесконечной энергией, не должна давать вклад в средние. Поэтому она отвергается и в качестве последующей в накопление средних включается предыдущая конфигурация. Если взаимодействие частиц со стенкой включает в себя мягкую часть потенциала, то в вычисление конфигурационной энергии включается дополнительный член.

§ 8. Интегральные уравнения в теории жидкостей

Рассмотренные выше методы вычислительного эксперимента (метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло) являются наиболее мощным подходом к исследованиям свойств жидкостей. Их развитие обязано резкому увеличению в последнее время возможностей и ресурсов вычислительной техники. Тем не менее существенные результаты в теории жидкого состояния получены в настоящее время с использованием метода интегральных уравнений теории жидкостей, развитие которого началось значительно раньше вероятности распределения.

Плотность распределения положения всех частиц имеет вид

$$D_N(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_N) = \exp(-U(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_N)/kT)\, Q_N^{-1}. \qquad (7.8.1)$$

В дальнейшем будем полагать, что потенциальная энергия системы определяется парными взаимодействиями частиц. Для выбранной произвольно группы S частиц системы введем плотность вероятности нахождения частиц в точках $\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s$ при произвольных положениях остальных $N - S$ частиц системы $1/V^s F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s)$. F_s называют коррелятивной функцией. Ясно, что $F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s) = V^N D_N(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_N)$, а из вероятностного смысла следует

$$\frac{1}{V_s}\int F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s)\, d\mathbf{q}_1, \ldots, d\mathbf{q}_s = 1, \qquad (7.8.2)$$

$$F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s) = V^s \int D_N(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_N)\, d\mathbf{q}_{s+1}, \ldots, d\mathbf{q}_N. \qquad (7.8.3)$$

Дифференцируя (7.8.3) по координатам одной из частиц, например первой, в приближении парного потенциала взаимодействия, переходя к пределу N, $V \to \infty$ при постоянной плотности частиц ρ, получаем

$$\nabla_1 F_s + \frac{F_s}{kT}\nabla_1 U_s + \frac{\rho}{kT}\int F_{s+1}\nabla_1 U(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_{s+1}|)\, d\mathbf{q}_{s+1} = 0. \qquad (7.8.4)$$

где $U_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s) = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant s} U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$; $U(\xi)$ — потенциал парного взаимодействия. Интегро-дифференциальные уравнения (7.8.4) называют уравнениями Боголюбова для коррелятивных функций F_s.

В случае однородных систем, когда все положения одной частицы равновероятны, из условия нормировки (7.8.2) для унарной функции F_1

$$\frac{1}{V}\int F_1(\mathbf{q})\, d\mathbf{q} = 1$$

следует, что $F_1(q) \equiv 1$. В этом случае распределение частиц относительно любой выбранной сферически симметрично, тогда бинарная функция $F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ зависит только от расстояния между частицами

$$F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = g(r) \qquad (7.8.5)$$

и определяет вероятность встретить на расстоянии r от заданной частицы другую частицу.

Ценность рассматриваемого подхода заключается в том, что характеристики макроскопической системы могут быть связаны не со статистическим интегралом системы, а с коррелятивными функциями.

Рассмотрим величину

$$A_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_N) = \Sigma a(\mathbf{q}_{i_1}, \mathbf{q}_{i_2}, \ldots, \mathbf{q}_{i_s}). \tag{7.8.6}$$

Подставим (7.8.6) в (7.8.1), проинтегрируем по импульсам и, используя определение коррелятивной функции, запишем для среднего значения выражение

$$\langle A_s \rangle = \frac{N(N-1)\ldots(N-s+1)}{V^s s!} \int a(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s). \tag{7.8.7}$$

Например, из (7.8.7) в приближении парного взаимодействия следуют выражения для давления и энергии однородной системы со сферически симметричным парным потенциалом

$$\frac{P}{\rho kT} = 1 - \frac{2\pi}{3kT}\rho \int_0^\infty r \frac{\partial U(r)}{\partial r} g(r) r^2 dr, \tag{7.8.8}$$

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{2\pi}{kT}\rho \int_0^\infty U(r) g(r) r^2 dr. \tag{7.8.9}$$

Таким образом, характеристики макроскопических систем могут быть определены согласно (7.8.7) при условии, что известны коррелятивные функции. Отметим, что обычно используются представления для усредненных величин унарного и бинарного типов. В этом случае задача вычисления интеграла (7.8.7) намного проще, чем выражение (5.2.1), поскольку необходимо знать только унарную и бинарную коррелятивные функции. Однако для их определения необходимо решать систему зацепляющихся интегро-дифференциальных уравнений (7.8.4). Очевидно, что в такой постановке эта задача по сложности не уступает вычислению конфигурационного интеграла. Тем не менее существуют подходы к приближенному решению уравнения (7.8.4), на которых мы остановимся в следующем параграфе.

§ 9. Приближения в интегральных уравнениях теории жидкостей

Запишем s-частичную коррелятивную функцию для систем со сферически симметричным парным потенциалом в виде

$$F_s = \exp\left(-\frac{\psi_s}{kT} + \Omega_s\right), \tag{7.9.1}$$

где $\psi_s = \sum_i^s \Phi(r_i) + \sum_{i<j}^s U(r_{ij})$; $\Phi(r_i)$ — одночастичная энергия взаимодействия с внешним полем. Подставляя (7.9.1) в (7.8.4), находим

уравнения, связывающие функцию Ω_s с коррелятивными функциями:

$$kT\nabla_1\Omega_s + \rho \int \nabla_1 U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{s+1}|) \frac{F_{s+1}}{F_s} d\mathbf{r}_{s+1}. \tag{7.9.2}$$

Функции Ω_s, которые назовем потенциалом средней силы, определим следующим образом:

$$\begin{gathered}
\Omega_1(\mathbf{r}_1) = \omega_1(\mathbf{r}_1), \\
\Omega_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \omega_1(\mathbf{r}_1) + \omega_1(\mathbf{r}_2) + \omega_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \\
\Omega_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \omega_1(\mathbf{r}_1) + \omega_1(\mathbf{r}_2) + \omega_1(\mathbf{r}_3) + \omega_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\
+ \omega_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + \omega_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \omega_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3). \\
\ldots\ldots\ldots

функций второго и третьего порядка. Однако, поскольку структура уравнений типа (7.9.8) довольно сложна, в последнем случае технические трудности, связанные с решением уравнений, не оправдывают дальнейшее уточнение суперпозиционного приближения, тем более что невозможно априори оценить точность решения.

Как было показано в § 8 гл. 7, средние величины бинарного типа определяются парной коррелятивной функцией. Поэтому в системах, для которых справедливо представление энергии в виде суммы только парных вкладов, в случае определения макроскопических характеристик необходимо знать, вообще говоря, только эту коррелятивную функцию. Для ее отыскания можно воспользоваться уравнением (7.9.8), полученным в суперпозиционном приближении. Однако лучшее количественное описание свойств однородных жидкостей может быть получено в рамках несколько другого подхода. В работе [280] показано, что для однородной системы в приближении парного потенциала взаимодействия цепочку уравнений (2.5.6) можно привести к известному уравнению Орнштейна — Цернике

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})\, h(r_{23})\, d\mathbf{r}_3, \tag{7.9.9}$$

$$h(r) = F_2(r) - 1, \quad c(r) = h(r) - \omega_2(r) + \chi(r). \tag{7.9.10}$$

Здесь $h(r)$ — парная корреляционная функция; $c(r)$ — прямая корреляционная функция. Все функции в (7.9.9) определены, за исключением $\chi(r)$, поиск которой технически затруднен, как и прямое решение системы зацепленных уравнений (7.9.6). Поэтому с целью упрощения (7.9.9) $\chi(r) \equiv 0$. В рамках этого подхода, который назван гиперцепным приближением, уравнение Орнштейна — Цернике имеет вид

$$\omega_2(r_{12}) = \rho \int [h(r_{13}) - \omega_2(r_{13})]\, h(r_{23})\, d\mathbf{r}_3. \tag{7.9.11}$$

Отметим, что, введя гиперцепное приближение, мы также не в состоянии оценить вносимую погрешность.

Рассмотрим прямую корреляционную функцию в гиперцепном приближении, подставив в выражение (7.9.11) $h(r)$ в явном виде согласно (7.9.1); с учетом равенства нулю $\omega_1(r)$ для однородных систем имеем

$$c(r) = \exp[-U(r)/kT] \exp[\omega_2(r)] = f(r) \exp[\omega_2(r)]. \tag{7.9.12}$$

Заменим $1 + \omega_2(r)$ в (7.9.12) на экспоненту $\exp[\omega_2(r)]$:

$$c(r) = (\exp[-U(r)/kT] - 1) \exp[\omega_2(r)] = f(r) \exp[\omega_2(r)]. \tag{7.9.13}$$

Представление прямой корреляционной функции в виде (7.9.13) называется приближением Перкуса — Йевика.

Преобразуем суперпозиционное уравнение (7.9.8) к более простому виду, вводя функцию $c(r)$ следующим образом:

$$\nabla_1 c(r_{13}) = \exp[\omega_2(r_{13})]\, \nabla_1 f(r_{13}), \tag{7.9.14}$$

$$\nabla_1 \left\{ \omega_2(r_{12}) = \rho \int h(r_{23})\, c(r_{23})\, d\mathbf{r}_3 \right\} \equiv 0. \tag{7.9.15}$$

В соответствии с (7.9.14)

$$c(r) = \int_r^\infty e^{\omega_2(s)} \frac{\partial f}{\partial s}\, ds. \qquad (7.9.16)$$

Учитывая, что $\omega_2(r) \to 0$ при $r \to \infty$, можно проинтегрировать уравнение (7.9.15):

$$\omega_2(r_{12}) = \rho \int c(r_{13})\, h(r_{23})\, d\mathbf{r}_3. \qquad (7.9.17)$$

По своему виду оно совпадает с гиперцепным уравнением (7.9.11), различно в них лишь определение прямой корреляционной функции.

Рассмотренный в этом параграфе вывод приближенных интегральных уравнений теории жидкостей носит упрощенный характер. Подробно с этим вопросом можно познакомиться в работе [134].

Сравнение приближенных интегральных уравнений теории жидкостей показывает, что структура их одинакова, все они нелинейны. Различные подходы отличаются только видом ядра интегрального уравнения. Поскольку оценку погрешности каждого приближения сделать невозможно, критерием применимости какого-либо из них может служить лишь сравнение с результатами вычислительного эксперимента. Решать интегральные уравнения теории жидкостей можно, используя только численные методы; исключением являются системы частиц с жестким кором, для которых найдено аналитическое решение в приближении Перкуса — Йевика.

§ 10. Статистическая модель растворов электролитов *

Электролитами называются жидкие или твердые вещества, растворы которых проводят электрический ток. Например, электропроводность растворов солей могут обеспечивать ионы, образующиеся в результате диссоциации (распада) молекул этих веществ.

Важной характеристикой растворов электролитов является степень их диссоциации (мера расщепления молекул растворенного вещества), определяющаяся отношением числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. В этой связи различают сильные и слабые электролиты. В сильных молекулы диссоциированы больше чем на половину. К сильным электролитам принадлежит большинство нейтральных солей в водных растворах; к слабым — бо́льшая часть органических кислот. Поскольку степень диссоциации зависит от температуры, давления, концентрации и других параметров, определяющих состояние растворов, разделение электролитов на сильные и слабые относительно. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что классификация электролитов должна рассматриваться с точки зрения их взаимодействия с растворителем — определяющим фактором диссоциации. Действительно, опыт показывает, что одно и то же вещество в воде, например, может быть сильным электролитом, а в бензоле — слабым. В феноменологической

* В изложении этого параграфа мы в основном следуем работе [280].

теории (рассматривающей растворитель как бесструктурную среду) такое поведение электролита объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость воды ($\varepsilon \simeq 80$) намного превышает таковую бензола ($\varepsilon \simeq 2$), т. е. сила связи между ионами в молекуле растворенного вещества в первом случае значительно меньше (в 40 раз), чем во втором. Однако одно лишь это обстоятельство не может объяснить сложного механизма диссоциации, обусловленного взаимодействием электролита с растворителем на микроскопическом уровне.

По степени разбавления растворы электролитов условно разделяются на три группы: бесконечно разбавленные (идеальные, когда ионная подсистема практически не влияет на взаимодействие ион — молекула растворителя, т. е. свойства и структура раствора не зависят от взаимодействий между ионами); умеренно разбавленные и концентрированные (свойства раствора определяются всеми межчастичными взаимодействиями).

В наиболее простой модели раствора электролита явным образом рассматривается ионная подсистема. Полярная среда растворителя предполагается бесструктурной и описывается одним параметром — диэлектрической проницаемостью ε, показывающей, во сколько раз сила взаимодействия между ионами в вакууме больше силы их взаимодействия в среде. Такое описание растворов электролитов называют феноменологическим, и первой такой теорией была теория Дебая и Хюккеля, которая содержит следующие предположения. Каждый ион в растворе окружен преимущественно ионами с противоположным знаком (противоионами), которые находятся с ним в состоянии динамического равновесия. Усредненное во времени сферическое облако противоионов называется ионной атмосферой. Электростатическая энергия центрального иона понижена (или экранирована) за счет компенсирующего действия поля ионной атмосферы.

Рассмотрим изменение электростатического потенциала иона с расстоянием. Кулоновский потенциал в вакууме на расстоянии R от центра масс изолированного иона с зарядом Z имеет вид

$$\varphi_a(R) = \frac{Z_a e}{R}. \qquad (7.10.1)$$

В растворе этот потенциал уменьшается вследствие эффектов экранирования со стороны растворителя и ионной атмосферы. Первое экранирование, учитываемое феноменологически, приводит к появлению в знаменателе диэлектрической проницаемости ε, а второе — к множителю e^{-R/R_D}, где R_D — радиус Дебая, характеризующий расстояния эффективного взаимодействия иона с ионной атмосферой (иногда его называют радиусом ионной атмосферы). В результате потенциал (7.10.1) заменяется следующим:

$$\varphi(R) = \frac{Z_a e}{\varepsilon R} e^{-R/R_D}. \qquad (7.10.2)$$

Для определения экранированного потенциала (7.10.2) необходимо знать величину R_D. Расчеты показывают, что R_D находится в прямой зависимости от величины заряда ионов, их концентрации и темпера-

туры:

$$R_D = \left(\sum_a \frac{Z_a^2 e^2 n_a}{\varepsilon kT} \right)^{-1/2}.$$

Радиус Дебая определяет область существенного отклонения экранированного потенциала от чисто кулоновского (7.10.1). Так, при больших значениях R_D ($R/R_D \to 0$) потенциал (7.10.2) стремится к кулоновскому; если R_D мал, то экранированный потенциал даже на близких расстояниях намного меньше кулоновского.

Таким образом, взаимодействие между ионами в растворе

$$U_{ab}(R) = \frac{Z_a Z_b e^2}{\varepsilon R}$$

в результате заменяется экранированным

$$U_{ab}(R) = \frac{Z_a Z_b e^2}{\varepsilon R} e^{-R/R_D}.$$

В настоящее время существует много различных модификаций теории Дебая и Хюккеля, в которых, например, учитываются конечный размер ионов, эмпирические зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации раствора и т. д. Однако пренебрежение структурой растворителя, а следовательно, неучет ионных и межмолекулярных взаимодействий делают эти теории полуэмпирическими, с большим числом параметров, самосогласованность между которыми часто нарушается. Описание растворов электролитов должно основываться на равноправном учете всех частиц растворителя и растворенного вещества (микроскопический подход в классической теории). Именно явный учет всех межчастичных взаимодействий [279] может обеспечить успех теоретических исследований термодинамических и структурных свойств растворов.

В то время как термодинамика описывает общие закономерности поведения многочастичных систем, статистическая физика предоставляет возможность определять конкретную форму термодинамических функций. В результате можно получить количественные соотношения, описывающие поведение термодинамических систем. Статистическое описание растворов электролитов обычно ведется на классическом уровне. При этом считается, что задан раствор определенного состава и концентрации, а каждая частица в нем (в каждый момент времени) движется с некоторой скоростью и взаимодействует по определенному закону со всеми остальными частицами.

В многочастичных системах дальнодействующий кулоновский характер взаимодействий приводит к межчастичным корреляциям, вследствие чего система приобретает особые коллективные свойства. Они проявляются прежде всего в экранировании межчастичных взаимодействий. Частицы в ионно-молекулярной системе характеризуются зарядами, дипольным, квадрупольным и высшими мультипольными моментами.

Заряд и мультипольные моменты можно описать единым образом, вводя так называемый оператор обобщенного заряда:

$$q_\alpha = Z_\alpha e + d_\alpha \nabla + D_\alpha : \nabla\nabla + \ \cdots, \quad \alpha = a, b, c, \ \ldots, s,$$

где $Z_\alpha e$ — заряд иона; $d_\alpha \nabla$ — оператор дипольного заряда, представляющий собой скалярное произведение вектора дипольного момента и вектора градиента ∇:

$$d_\alpha \nabla = d_\alpha^x \frac{\partial}{\partial x} + d_\alpha^y \frac{\partial}{\partial y} + d_\alpha^z \frac{\partial}{\partial z};$$

$D_\alpha : \nabla\nabla$ — операторный квадрупольный заряд, равный произведению

$$D_{xx} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x}, \; D_{xy} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y}, \; \ldots, \; D_{zz} \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z}.$$

С помощью операторов обобщенного заряда потенциальная энергия межчастичного взаимодействия запишется в виде

$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = q_\alpha q_\beta \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}.$$

Формально это выражение записано в виде закона Кулона. Однако если выполнить операции дифференцирования, заложенные в операторах дипольного, квадрупольного и других обобщенных зарядов, то получим

$$U_{\alpha\beta} = \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R} + \frac{Z_\alpha e\,(d_\beta R)}{R^3} + \frac{(d_\alpha R)\, Z_\beta e}{R^3} + \ldots,$$

$$|R| = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|.$$

Отметим, что межчастичное взаимодействие в ионно-молекулярных системах определяется посредством как электростатических, так и неэлектростатических сил, имеющих короткодействующий характер. Характерные особенности этих взаимодействий заключаются в том, что на больших расстояниях они соответствуют межчастичному притяжению, а на очень малых — сильному отталкиванию. Таким образом, потенциал межчастичного взаимодействия состоит из «интенсивного» взаимодействия электростатического типа и сравнительно «слабого» короткодействующего. При увеличении концентрации частиц вклад короткодействующей составляющей в потенциальную энергию межчастичных взаимодействий резко возрастает; влияние электростатической составляющей при этом уменьшается.

Стремление системы к состоянию локальной электронейтральности выражается в том, что в окрестности положительного иона предпочтительнее двигаться отрицательному иону. Усредненный эффект таких перемещений приводит к образованию тонкой атмосферы, «толщина» которой характеризуется радиусом Дебая (R_D). В результате образования ионной атмосферы электростатическое поле заряда экранируется, становится короткодействующим и убывает с расстоянием (R) по закону e^{-R/R_D}.

Экранирование электростатических взаимодействий является коллективным эффектом всей системы. Поэтому для того, чтобы статистически корректно описать короткодействующие и дальнодействующие кулоновские и другие составляющие, был разработан так называемый метод коллективных переменных [279], в котором удалось просуммировать коллективные эффекты электростатических

сил, а затем (когда все взаимодействия становятся короткодействующими) учесть их влияние в рамках единого математического подхода.

Электростатические взаимодействия, вызывающие взаимное перемещение зарядов, приводят систему в состояние некоторого уравновешенного континиума. Представим себе «замороженную» объемную решетку, в узлах которой размещены положительные и отрицательные заряды, в состоянии динамического равновесия. Система характеризуется локальной электронейтральностью. Спонтанное смещение зарядовой плотности в произвольной точке приведет к образованию в системе волн колебаний этой величины. Если же снять состояние «замороженности» и учесть стремление к локальной электронейтральности, то рассматриваемая система будет представлять собой совокупность непрерывно протекающих колебаний плотности электрического заряда. Речь идет о пространстве волн колебаний плотности обобщенного электростатического заряда q_α. Состояние равновесной системы заряженных частиц образуется как результат усреднения за бесконечно большой промежуток времени этих колебаний. Такое усреднение способствует статистическому рассмотрению в каноническом распределении Гиббса волн колебаний плотности заряда с частотой, равной нулю.

Обычная монохроматическая волна описывается выражением $Ae^{i(\mathbf{kR}-\omega t)}$, где A — амплитуда волны; $\mathbf{k}$ — волновой вектор; $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda)\,\mathbf{n}$; λ — длина волны; $\mathbf{n}$ — единичный вектор, определяющий направление распространения фронта волны; ω — частота. Здесь речь пойдет о модах этой волны, т. е. величине $Ae^{i\mathbf{kR}}$, соответствующей частоте $\omega = 0$.

Сумму электростатических взаимодействий для мгновенного размещения зарядов q_α в точках R_1, R_2, ..., R_N, равную

$$U_N = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j=1}^{N_\alpha N_\beta} q_\alpha q_\beta \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|},$$

можно представить как энергию совокупности гармонических колебаний

$$U_N = \frac{1}{2}\sum \frac{N}{V}\frac{4\pi}{k^2}(\rho_k^2 + \eta_k^2)$$

для мгновенных значений мод ρ_k и η_k:

$$\rho_k = \sum_{\alpha,i} q_\alpha \cos(\mathbf{kR}_i), \quad \eta_k = \sum_{\alpha,i} q_\alpha \sin(\mathbf{kR}_i).$$

Каждая косинусоидальная и синусоидальная мода соответствует колебанию с длиной волны λ. При изменении координат R_1, R_2, ..., R_N изменяются также величины мод ρ_k и η_k для всех k.

Статистической сумме Z_N, заданной в пространстве декартовых координат

$$Z_N = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N}\int dR_1 \ldots dR_N e^{-\frac{1}{2kT}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j} q_\alpha q_\beta \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}},$$

может соответствовать точное выражение, заданное на множестве

мод ρ_k и η_k:

$$Z_N = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \int \prod_k d\rho_k d\eta_k e^{-\frac{1}{kT}\sum_k \frac{N}{V}\frac{4\pi}{k^2}(\rho_k^2+\eta_k^2)} J(\rho_k, \eta_k),$$

где $\prod_k d\rho_k d\eta_k = d\rho_{k_1} \ldots d\rho_{k_N} d\eta_{k_1} \ldots d\eta_{k_N}$.

Переменные ρ_k и η_k можно рассматривать как новые независимые переменные, известные в научной литературе как коллективные переменные. Величина $J(\rho_k, \eta_k)$ — якобиан перехода от множества переменных $R_1, R_2, \ldots, R_N$ к множеству коллективных переменных (ρ_k, η_k).

Пусть раствор находится в объеме V при температуре T и состоит из N_s частиц растворителя, N_a ионов сорта a, N_b ионов сорта b и т. д. Число сортов ионов обозначим через M. Мгновенное состояние системы равно сумме кинетической и потенциальной энергии всех частиц:

$$\mathcal{H} = k_s + k_i = \frac{1}{2}\sum_{a,b=1}^{M}\sum_{i,j=1}^{N_a,N_b} U_{ab}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_a\sum_{i=1}^{N_s}\sum_{j=1}^{N_a} U_{as}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N_s} U_{ss}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|),$$

где первое слагаемое описывает кинетическую энергию молекул растворителя; второе — ионов; третье — потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия.

Статистическая теория растворов электролитов, явным образом учитывающая частицы растворителя и растворенного вещества, впервые была предложена в работе [279].

Пусть в системе имеется определенное число положительных и отрицательных ионов, молекул растворителя и других веществ, тогда для ее описания используются такие параметры, как температура, объем, плотность или концентрация. Следовательно, такая система полностью описывается свободной энергией F.

Задача статистической физики электролитов состоит в том, чтобы найти явные выражения для F и функций распределения и на основе полученных результатов вычислить другие термодинамические величины.

В настоящее время численные методы Монте-Карло и молекулярной динамики сталкиваются с рядом серьезных трудностей при исследовании структурных и термодинамических свойств растворов электролитов. Наиболее важные из них связаны с невозможностью корректного учета дальнодействующей составляющей потенциальной энергии межчастичных взаимодействий, а в этой связи — и коллективных эффектов в системе, таких, например, как экранирование. В силу дальнодействующего характера электростатических взаимодействий в растворах электролитов возникает необходимость в изучении поведения макроскопической системы. Но поскольку для моделирования сегодня доступны системы частиц с $N \sim 10^4$—10^6, возникает сложный вопрос экстраполяции результатов машинных расчетов на описание характеристик больших систем.

Глава 8

СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ОБЪЕМЕ И ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ПО ДАННЫМ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

§ 1. Основные свойства жидкого состояния вещества

Рассмотрим систему, включающую N частиц. Тогда средняя величина переменной A_s, которая зависит от взаимного расположения s-частиц, равна [250]

$$\langle A\rangle = \binom{n}{s} \int\limits_V \dots \int\limits_V A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)\, \rho_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (8.1.1)$$

Здесь $\mathbf{r}_i$ — вектор, определяющий положение центра масс i-й частицы; V — объем системы; $\rho_N(r_1, \dots, r_N)$ — плотность распределения вероятности. Биномиальный коэффициент перед интегралом в (8.1.1) учитывает усреднение по тождественным частицам. В гл. 5 было показано, что

$$\rho_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{\exp\left[-\dfrac{U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT}\right]}{Q}, \quad (8.1.2)$$

где $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, r_N)$ — потенциальная энергия системы; T — температура; k — постоянная Больцмана; Q — нормировочный множитель, называемый конфигурационным интегралом системы:

$$Q = \int\limits_V \dots \int\limits_V e^{-\frac{U_N(r_1, \dots, r_N)}{kT}}\, dr_1 \dots dr_N. \quad (8.1.3)$$

Расчет средних величин типа (8.1.1) при плотности распределения вероятности (8.1.2) является основной задачей статистической физики. Из (8.1.1) следует, что среднюю величину можно представить в виде (см. также гл. 7)

$$\langle A\rangle = \binom{N}{s} \frac{1}{V^s} \int\limits_V \dots \int\limits_V A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)\, F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)\, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_s. \quad (8.1.4)$$

Запишем функцию распределения F_s с учетом (8.1.1) и (8.1.4):

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}) = V^s \int\limits_V \dots \int\limits_V \rho_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\, d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N. \quad (8.1.5)$$

Переопределение (8.1.4) не уменьшает, естественно, сложности вычисления многомерного интеграла (8.1.1), который удается точно рассчитать только для простейших случаев. Подход, основанный на введении функции распределения, эффективен при исследовании свойств систем с парным потенциалом взаимодействия. В этом случае

$$U_N(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s) = \sum_{i<j} U_2(r_{ij}) + \sum_i v(\mathbf{r}_i). \tag{8.1.6}$$

Здесь $U_2(r_{ij})$ — потенциал взаимодействия между i-й и j-й частицами; $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — расстояние между ними: $v(\mathbf{r}_i)$ — одночастичная энергия взаимодействия с внешними полями. Подставив (8.1.6) в (8.1.2) и продифференцировав (8.1.5) по координатам одной из частиц, получим систему интегро-дифференциальных уравнений Боголюбова [41, 280], которые определяют функции распределения:

$$\nabla_1 F_s + F_s \nabla_1 \frac{U_s}{kT} + \rho \int F_{s+1} \nabla_1 \frac{U_2(\mathbf{r}_{1,s+1})}{kT} d\mathbf{r}_{s+1} = 0, \tag{8.1.7}$$

где $\rho = N/V$ — плотность числа частиц.

Решения зацепляющейся системы уравнений (8.1.7) должны быть симметричными по отношению к своим аргументам. Кроме того, должно выполняться асимптотическое условие ослабления корреляций

$$F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s) \to \prod_{1 \leqslant i \leqslant s} F_1(\mathbf{r}_i). \tag{8.1.8}$$
$$r_{ij} \to \infty$$

Введем в качестве единицы линейного размера эффективный молекулярный диаметр σ. Тогда (8.1.7) можно записать полностью в безразмерном виде и множитель перед интегралом заменить безразмерным параметром, характеризующим плотность системы $\rho\sigma^3$. Для разреженных газов $\rho\sigma^3 \ll 1$ и решения системы (8.1.7) можно найти методами теории возмущений (см., например, [259]). Для жидкости это условие не выполняется, и решить систему интегро-дифференциальных уравнений можно, используя допущения, которые позволяют оборвать эту цепочку уравнений.

Наибольший интерес при исследовании свойств многочастичных систем представляют средние значения величины унарного и бинарного типов. Согласно (8.1.4) средние этих величин в пределе $N/V \underset{V\to\infty}{\overset{N\to\infty}{\longrightarrow}} \rho$ имеют вид

$$\langle A_1 \rangle = \rho \int A_1(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}, \tag{8.1.9}$$

$$\langle A_2 \rangle = \frac{1}{2}\rho^2 \int A_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Для преобразования системы (8.1.7) так, чтобы она позволяла определять унарную и бинарную функции распределения, необходимо ввести условие, которое связывает $F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ с этими функциями. С этой целью Кирквуд ввел допущение, которое позволяет замкнуть

систему уравнений (8.1.7):

$$F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) F_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{F_1(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{r}_2) F_1(\mathbf{r}_3)}. \qquad (8.1.10)$$

Представление (8.1.10), известное, как суперпозиционное приближение, не имеет обоснования в рамках статистической физики. Вместе с тем оно удовлетворяет асимптотическому условию (8.1.8) и условию симметрии. В суперпозиционном приближении замкнутая система уравнений (8.1.7) имеет вид

$$\nabla_1 \left[\ln F_1(\mathbf{r}_1) + \frac{V(\mathbf{r}_1)}{kT} \right] + \rho \int \frac{F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{F_1(\mathbf{r}_1)} \nabla_1 \frac{U_2(r_{12})}{kT} d\mathbf{r}_2 = 0,$$

$$\nabla_1 \left[\ln F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \frac{U_2(r_{12}) + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2)}{kT} + \right.$$

$$\left. + \rho \int \frac{F_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)}{F_1(\mathbf{r}_1) F_2(\mathbf{r}_2) F_3(\mathbf{r}_3)} \nabla_1 \frac{U_2(r_{12})}{kT} d\mathbf{r}_2 = 0. \right. \qquad (8.1.11)$$

Несмотря на более простой вид (8.1.11) по сравнению с исходной системой (8.1.7), ее решение в общем случае связано со значительными математическими трудностями.

Рассмотрим характерные свойства унарной и бинарной функций распределения. Из первого уравнения системы (8.1.11) следует, что при отсутствии внешних полей ($V(\mathbf{r}) \equiv 0$) его решение описывает однородную и изотропную систему

$$F_1(\mathbf{r}_1) = 1, \quad F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(r). \qquad (8.1.12)$$

С учетом (8.1.12) нелинейное интегро-дифференциальное уравнение для определения бинарной функции принимает вид

$$\nabla \left[\ln g(r_{12}) + \frac{U_2(\mathbf{r}_{12})}{kT} \right] + \rho \int g(r_{13}) g(r_{23}) \nabla_1 \frac{U_2(\mathbf{r}_{13})}{kT} d\mathbf{r}_3 = 0. \qquad (8.1.13)$$

В случае, если взаимодействие между частицами отсутствует, из (8.1.13) следует решение $g(r) = 1$, что указывает на полную неупорядоченность идеального газа.

Рассмотрим более сложную систему частиц с жестким кором, для которой потенциал межчастичного взаимодействия определяется таким образом:

$$e^{-\frac{U_2(\mathbf{r}_{12})}{kT}} = \begin{cases} 1, & r_{12} > \sigma, \\ 0, & r_{12} < \sigma, \end{cases} \qquad (8.1.14)$$

где σ — минимальное расстояние между центрами масс частиц, на которое они могут сблизиться. Если плотность системы мала ($\rho\sigma^3 \ll 1$) и вкладом интеграла в (8.1.13) можно пренебречь, то бинарная функция будет

$$g(r) = \begin{cases} 1, & r > \sigma, \\ 0, & r < \sigma. \end{cases} \qquad (8.1.15)$$

Рассмотрим область применимости приближенного решения (8.1.15). Для этого остановимся на методах расчета давления в многочастичных системах.

Воспользуемся теоремой вириала для многочастичной системы. Пренебрегая вкладом внутренних степеней свободы, определяем связь между средним значением полной кинетической энергии системы и вириалом внешних и межмолекулярных сил:

$$\frac{1}{2}\sum_i \frac{mv_i^2}{2} = -\frac{1}{2}\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i \right\rangle + \frac{1}{2}\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \nabla_i U_N \right\rangle. \quad (8.1.16)$$

Здесь m — масса частицы; v_i — скорость i-й частицы; $\mathbf{r}_i$ — вектор, задающий положение центра масс частицы; $\mathbf{f}_i$ — внешняя действующая на нее сила.

Рассмотрим вириал внешних сил в случае, когда сила действует только со стороны граничной поверхности системы. Выделим малый участок поверхности с площадью ds, тогда вблизи этого участка вириал запишем в виде

$$dW_S = \frac{1}{2}\sum_i \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i dS = \frac{1}{2}\mathbf{r}_s \sum_i \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathbf{f}_i dS, \quad (8.1.17)$$

где τ — время, за которое выполняется усреднение; $\mathbf{r}_S$ — вектор, который определяется применением теоремы о среднем. Этот вектор задает положение элементарного участка поверхности в случае, когда граница идеальна, т. е. потенциал взаимодействия частицы с поверхностью удовлетворяет условию

$$e^{-\frac{V(\mathbf{r}_i)}{kT}} = \begin{cases} 1, & \mathbf{r}_i \in V, \\ 0 & \text{в противном случае,} \end{cases} \quad (8.1.18)$$

где V — объем системы, доступный центрам масс и частиц. Среднее значение силы в (8.1.17) определяет давление на границы системы, поэтому

$$dW_S = -\frac{1}{2}\mathbf{r}_S \mathbf{n} p dS. \quad (8.1.19)$$

Здесь $\mathbf{n}$ — нормаль к поверхности; p — давление. Так как поверхностные силы отталкивания короткодействующие, то вектор $\mathbf{r}_S$ в общем случае незначительно отличается от вектора, определяющего положение поверхности. Тогда, если объем системы велик, интегрирование (8.1.19) по поверхности и использование связи средней кинетической энергии системы с ее температурой позволяют преобразовать (8.1.16) к виду

$$z = \frac{p}{\rho kT} = 1 - \frac{1}{3N}\left\langle \sum \mathbf{r}_i \nabla_i \frac{U_N}{kT} \right\rangle. \quad (8.1.20)$$

Для однородной системы среднее значение вириала межмолекулярных сил определяется согласно (8.1.9) через бинарную функцию распределения (8.1.12). Тогда имеем

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{2}{3}\pi\rho^2 \int_0^\infty g(r) \frac{U_2'(r)}{kT} r^3 dr. \quad (8.1.21)$$

Уравнение состояния найти также можно, используя связь изотермической сжимаемости с бинарной функцией распределения:

$$kT\left.\frac{\partial\rho}{\partial p}\right|_T = 1 + 4\pi\rho\int_0^\infty [g(r) - 1]\, r^2 dr. \qquad (8.1.22)$$

Интегрируя (8.1.22), получаем

$$\frac{p}{kT} = \int_0^\rho \frac{dx}{1 + 4\pi x\int_0^\infty [g(r) - 1]\, r^2 dr}. \qquad (8.1.23)$$

Уравнение (8.1.23), связывающее давление в системе при заданной величине плотности с бинарной функцией распределения, иллюстрирует информативность этой функции. Из (8.1.13) следует, что бинарная функция распределения зависит от величины плотности числа частиц в системе, поэтому с вычислительной точки зрения вириальное уравнение состояния (8.1.21) имеет более простую структуру.

Применим уравнение (8.1.15) к выражениям (8.1.21) и (8.1.23). Из (8.1.21) вытекает, что

$$\frac{p}{kT}\sigma^3 = \rho\sigma^3 + \frac{2}{3}\pi(\rho\sigma^3)^2. \qquad (8.1.24)$$

Формула (8.1.23) приводит к зависимости

$$\frac{p}{kT}\sigma^3 = -\frac{3}{4\pi}\ln\left[1 - \frac{4}{3}\pi\rho\sigma^3\right] \approx$$

$$\approx \rho\sigma^3 + \frac{2}{3}\pi(\rho\sigma^3)^2 + \frac{16}{27}\pi^2(\rho\sigma^3)^3 + \cdots \qquad (8.1.25)$$

Отметим, что (8.1.25) совпадает с уравнением состояния, полученным методом «пробной частицы» в [254].

Сравнение (8.1.24) и (8.1.25) показывает, что они согласуются с точностью до второго вириального коэффициента, который в приближении (8.1.15) определен правильно (вириальные коэффициенты для рассматриваемой системы приведены в [134]). Третий вириальный коэффициент в (8.1.25) не совпадает с точным значением. Отличие (8.1.21) и (8.1.25) свидетельствует о термодинамической несогласованности выбранного приближения для бинарной функции распределения. Необходимо отметить, что проблема термодинамической согласованности остается открытой в рамках теории интегральных уравнений для функций распределения, так как решения можно получать, только используя ряд упрощающих допущений.

Из (8.1.24) и (8.1.25) следует, что простейший учет конечности объема, занимаемого частицами, согласно (8.1.15) позволяет правильно описать свойства системы с незначительными отклонениями от идеальности. Для потенциала (8.1.14) уравнение (8.1.21) приводит к точному соотношению

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3 g(\sigma^+). \qquad (8.1.26)$$

Здесь $g(\sigma^+)$ — контактное значение бинарной функции распределения.

Из анализа (8.1.24) вытекает, что $g(\sigma^+)$ отлично от единицы, т. е. в общем случае взаимные положения частиц не равновероятны. Это свойство жидкостей подтверждается экспериментальными исследованиями рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов, которые определяют структурный фактор системы $M(k)$:

$$M(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr. \qquad (8.1.27)$$

Функция $M(k)$, как следует из (8.1.27), позволяет определить бинарную функцию распределения. Из экспериментальных данных имеем, что взаимная пространственная упорядоченность частиц в жидкости наблюдается в пределах нескольких эффективных молекулярных диаметров. При больших расстояниях взаимные положения частиц равновероятны. Этот вывод подтверждается качественно численными решениями уравнения (8.1.13). Необходимо отметить, что более точное по сравнению с суперпозиционным приближением решение можно получить, основываясь на интегральном уравнении Орнштейна — Цернике [280]

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r_{12})\, c(r_{23})\, dr_3. \qquad (8.1.28)$$

Здесь $h(r) = g(r) - 1$; $c(r)$ — прямая корреляционная функция. В работах [159, 160] исследовалась связь этого уравнения и системы (8.1.7). В результате было получено разложение для прямой корреляционной функции, что показывает адекватность подходов, основанных на (8.1.7) и (8.1.23). Обычно по техническим причинам приходится использовать различные приближения для прямой корреляционной функции. В рамках одного из них, известного как приближение Перкуса — Йевика, получено аналитическое решение (8.1.28) для потенциала (8.1.14).

Результаты экспериментального определения бинарной функции распределения, а также данные расчетов показывают, что для различных систем бинарная функция незначительно изменяется в пределах ближнего порядка. Микроструктура жидкости качественно правильно описывается в рамках системы частиц с жестким кором, межчастичный потенциал которых определяется в (8.1.14). Это дает возможность рассматривать указанную систему как базовую при описании свойств жидкого состояния. Тем не менее из (8.1.2) и (8.1.4) следует, что свойства жидкости существенно зависят от ее микроструктуры. Эффективным подходом к описанию свойств жидкости на основе базовой системы частиц с жестким кором является метод коллективных переменных [280]. Современное развитие статистической физики, в том числе метода вычислительного эксперимента (см. об этом в конце главы), позволило решить основные принципиальные вопросы описания свойств жидкостей в объемной фазе.

В случае, когда многочастичная система пространственно неоднородна, для описания ее свойств необходимо знать унарную и

бинарную функции распределения. Рассмотрим основные закономерности унарной функции многочастичной системы вблизи идеальной поверхности, с которой частицы взаимодействуют согласно закону (8.1.18). Для этого выделим поверхностный слой жидкости толщиной Δz и будем полагать, что величина Δz намного меньше длины свободного пробега частиц. С хорошим приближением можно считать, что в этом выделенном слое частицы не взаимодействуют между собой. При стремлении Δz к нулю частицы вблизи поверхности ведут себя как идеальный газ, поэтому давление на поверхности, как следует из (8.1.20), запишем в виде

$$\frac{p}{kT} = \lim_{\Delta z \to 0} \rho(\Delta z) = \rho_W. \tag{8.1.29}$$

Уравнение (8.1.29) показывает, что давление на идеальную поверхность определяется значением локальной плотности числа частиц $\rho(r)$ у этой поверхности (локальная плотность связана с унарной функцией соотношением $\rho(r) = \rho F_1(r)$. Отметим, что (8.1.29) было получено в [250] с использованием теории возмущений. Подставляя (8.1.29) в (8.1.20), находим связь между значением унарной функции у ограничивающей поверхности $F_1(0)$ и силами межмолекулярного взаимодействия:

$$F_1(0) = 1 - \frac{1}{3N} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \nabla_i \frac{U_N}{kT} \right\rangle. \tag{8.1.30}$$

Из (8.1.30) следует, что унарная функция у поверхности совпадать с объемным значением только в точке Бойля. В общем случае ее значение отличается от единицы, что свидетельствует о пространственной неоднородности системы вблизи поверхности. Отметим, что уравнение (8.1.30) указывает на связь микроструктурных эффектов пространственного упорядочения между частицами вдалеке от границы и частиц относительно поверхности в непосредственной близости от нее. Для систем частиц с жестким кором, например, из (8.1.26) и (8.1.30) вытекает, что

$$F_1(0) = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho \sigma^3 g(\sigma^+). \tag{8.1.31}$$

Рассмотрим качественно поведение унарной функции распределения вблизи плоской поверхности. Для этого воспользуемся первым уравнением системы (8.1.11). Чтобы сделать это уравнение замкнутым, воспользуемся приближением бинарной функции распределения

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(r_{12}) F_1(\mathbf{r}_1) \cdot F_1(\mathbf{r}_2). \tag{8.1.32}$$

Как и приближение (8.1.30), это представление не имеет статистического обоснования, вместе с тем оно удовлетворяет требованию (8.1.8) и условию симметрии. Так как функция $g(r_{12})$ является решением независимого уравнения (8.1.13), унарная функция распределения в приближении (8.1.32) определяется уравнением

$$\nabla_1 \left[\ln F_1(\mathbf{r}_1) + \frac{V(\mathbf{r}_1)}{kT} \right] + \rho \int g(r_{12}) \nabla_1 \frac{U_2(r_{12})}{kT} d\mathbf{r}_2 = 0. \tag{8.1.33}$$

Для того чтобы проинтегрировать (8.1.33), введем функцию $K(x)$:

$$g(r_{12})\nabla_1\frac{U_2(r_{12})}{kT}=\nabla_1 K(r_{12}). \tag{8.1.34}$$

Тогда для плоской границы с потенциалом взаимодействия (8.1.18) из уравнения (8.1.33) получим

$$\ln F_1(z_1)+\rho\int K(r_{12})F_1(z_2)\,dr_2=c. \tag{8.1.35}$$

Перейдем к цилиндрическим координатам так, чтобы ось симметрии была направлена нормально к поверхности. Тогда (8.1.35) преобразуется к виду

$$\ln F_1(z)+2\pi\rho\int_z^\infty ds\,c(s)+2\pi\rho\int_0^\infty dz'\,[F_1(t')-1]\,c(|z-z'|)=0. \tag{8.1.36}$$

Здесь $c(s)=\int_{|s|}^\infty dt\,t\,k(t)$ и равенство нулю константы интегрирования в (8.1.35) следует из условия (8.1.12), которое становится справедливым при большом удалении от границы.

Рассмотрим теперь асимптотическое поведение унарной функции распределения. Для этого линеаризуем (8.1.36), а представляя унарную функцию в виде

$$F_1(z)=1+\psi(z). \tag{8.1.37}$$

Здесь полагается, что в асимптотической области $|\psi(z)|\ll 1$. Подставляя (8.1.37) в (8.1.36), получаем

$$\psi(z)+2\pi\rho\int_z^\infty ds\,c(s)+2\pi\rho\int_0^\infty dz'\psi(z')\,c(|z-z'|)=0. \tag{8.1.38}$$

Решение уравнения (8.1.38) будем искать в виде

$$\psi(z)\approx e^{i\alpha z},\quad |e^{i\alpha z}|\ll 1. \tag{8.1.39}$$

Из (8.1.38) и (8.1.39) следует

$$e^{i\alpha z}[1-2\pi\rho\tau(\alpha)]=-2\pi\rho\int_z^\infty ds\,c(y). \tag{8.1.40}$$

Здесь $\tau(\alpha)=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i\alpha x}c(|x|)$.

В пределе $z\to\infty$ показано, что параметр определяется уравнением

$$2\pi\rho\tilde{c}(\alpha)=1. \tag{8.1.41}$$

Накладывая на решение (8.1.31) ограничение (8.1.39) и учитывая, что функция $c(|x|)$ четная, получаем асимптотическое преставление унарной функции распределения

$$F_1(z)=1+Ae^{-|m(\alpha)z}\cos(\mathrm{Re}\,\alpha z+\delta). \tag{8.1.42}$$

Этот качественный анализ показывает, что под влиянием границы жидкость в приповерхностном слое становится неоднородной. В случае, когда ограничивающая поверхность идеальна, унарная функция экспоненциально приближается к своему асимптотическому значению, при этом для нее характерны осцилляции. Видимо, эффекты пространственного упорядочения частиц жидкости вблизи поверхности должны проявиться наиболее ярко при взаимном влиянии границ системы. Вместе с тем микроструктурные эффекты должны проявиться и в физических свойствах жидкости вблизи одной поверхности. Сложная структура интегро-дифференциальных уравнений для функций распределения не позволяет решать точно задачу о пространственной упорядоченности неоднородной жидкости даже при упрощающих предположениях (8.1.10) и (8.1.32). Поэтому для исследования свойств приповерхностных слоев жидкости необходимо развитие специальных методов.

§ 2. Исследования свойств многочастичных систем

В настоящем параграфе рассмотрим основные результаты, полученные для систем частиц с различными межчастичными потенциалами взаимодействия, моделирующими свойства жидкого состояния. Первые исследования были посвящены изучению систем частиц с жестким кором [285, 617]. Для небольших плотностей результаты расчетов фактора сжимаемости, среднего времени столкновения и транспортных характеристик [288] хорошо согласуются с кинетической теорией Энскога [66].

Одним из основных представлений о природе транспортных процессов в конденсированной фазе было представление о прыжковом механизме диффузии [66]. Считалось, что молекулярный поток переносится прыжками с длиной пробега порядка межмолекулярного расстояния. Прыжки осуществляются редко, когда молекулы окружения разойдутся настолько, чтобы позволить частице проскочить мимо. В этом случае должны существовать две характерные длины свободного пробега: одна соответствует биению частицы; другая — порядка межмолекулярного расстояния. Отличительной чертой метода межмолекулярной динамики является возможность микроскопического изучения процесса диффузии. В работах [287, 144] для системы твердых сфер изучалось распределение длин свободного пробега. В случае прыжкового механизма следовало ожидать распределения с двумя пиками. Однако расчеты показали, что распределение длин свободного пробега независимо от плотности монотонно убывает по экспоненциальному закону. Таким образом, даже при больших плотностях диффузия осуществляется большим числом малых прыжков с большей вероятностью, чем прыжком длиной в межмолекулярное расстояние.

С повышением плотности, когда размеры частиц становятся сравнимыми с длиной свободного пробега, последовательные соударения частиц уже не являются независимыми. Наличие временных корреляций в движении частиц приводит к отклонению от экспонен-

циального закона спадания для временных корреляционных функций скорости, потоков импульса и тепла.

Для частиц с жестким кором автокорреляционная функция скорости, являющаяся усредненной характеристикой движения частиц, свидетельствует о наличии коллективных движений двух типов. Для умеренных плотностей эта функция имеет длинный положительный «хвост», вплоть до времен порядка 20 времен столкновения [288], т. е. движущаяся частица увлекает частицы окружения в направлении своего первоначального движения. Эти увлеченные частицы способствуют сохранению направления скорости выделенной частицы при больших временах. Молекулярно-динамические расчеты систем частиц с жестким кором [285] и частиц с мягким кором, описываемым степенной зависимостью [474], показали, что асимптотическое поведение автокорреляционной функции скорости подчиняется закону $t^{-\nu/2}$, где ν — размерность системы.

Коллективное движение частиц, определяющее такой медленный спад, включает столь много частиц, что для его описания могут быть привлечены законы гидродинамики. В работе [285] численно решалось уравнение Навье — Стокса в области малых времен для элемента объема, равного объему, приходящемуся на одну молекулу, и перемещающегося в жидкости. Из гидродинамической картины течения видно наличие двойного вихря в двухмерном случае и вихревого кольца в трехмерном. Вихревой поток ведет к сохранению исходного направления движения, поскольку часть импульса, передаваемая среде, возвращается вновь к самой частице. На микроскопическом уровне это выглядит следующим образом: частица сталкивается с соседними, находящимися по ходу ее движения, которые в свою очередь сталкиваются с другими соседними, так что в конце происходит сохранение первоначального импульса. Поскольку ранее предполагалось, что микроскопическая и гидродинамические шкалы отстоят друг от друга, то заслугой молекулярно-динамических расчетов является установление факта применимости обычной гидродинамики в области времен, соответствующих примерно 10 столкновениям на частицу, и расстояний порядка нескольких молекулярных диаметров. Отметим, что теоретические работы [251, 134] также указывают на аналогичную степенную асимптотику автокорреляционной функции скорости. Повышение плотности приводит к появлению области отрицательных значений этой функции [288]. В данном случае движение частицы в среднем превращается в противоположное из-за столкновения с окружающими ее твердыми сферами. Увлекаемое частицей окружение также начинает поддерживать противоположное движение, в результате чего у автокорреляционной функции скорости возникает протяженное отрицательное плато. Роль отрицательных временных корреляций возрастает с увеличением плотности, что приводит к исчезновению коэффициента диффузии в кристаллической фазе.

Отметим тем не менее, что для не слишком больших плотностей, вплоть до $V_0/V = 0{,}6$ (V_0 — объем занимаемый частицами; V — объем системы), отклонения значений коэффициентов самодиффузии,

объемной и сдвиговой вязкости, теплопроводности, даваемых теорией Энскога [66], основанной на экспоненциальном поведении временных корреляционных функций, от полученных в молекулярно-динамических расчетах с помощью формул Кубо и выражений, подобных соотношению Эйнштейна [418], не превышали 20 %.

Для систем частиц с потенциалом Леннарда — Джонса, который используется для описания взаимодействия между атомами сжиженных инертных газов, результаты расчетов уравнения состояния находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными во всей области между тройной точкой и критической температурой [547, 614]. Для этих систем в области фазового перехода жидкость — пар наблюдается тенденция деления на две фазы, в области плавления изотермы имеют две различные ветви, одна из которых соответствует жидкому состоянию, а другая — твердому. Для температур меньших, чем глубина ямы потенциала, автокорреляционная функция скорости становится отрицательной для времен больших $5 \cdot 10^{-13}$ с [614]. Транспортные характеристики для потенциала Леннарда — Джонса с параметрами аргона, найденные в соответствии с формулами теории линейного отклика, близки к экспериментальным [145, 614] в широком интервале плотностей и температур.

Число работ, в которых методом молекулярной динамики изучались свойства ограниченных систем, т. е. поведение жидкости вблизи поверхности, в пленках и каналах мембран, сравнительно невелико. Одним из первых А. Г. Гривцов изучал структуирование жидкости у поверхности твердого тела. Исследовалась система частиц с потенциалом Леннарда — Джонса, ограниченная идеальными стенками или стенками с потенциалом взаимодействия 9—3 при различных значениях плотности и температуры. При температурах, близких к глубине ямы потенциала, для систем с идеальными стенками наблюдалось спадание микроплотности у ограничивающих поверхностей при постоянстве ее в средней части пленки. Таким образом, частицы, первоначально распределенные равномерно по объему, конденсируются, а возле поверхностей образуется переходный от жидкости к газу слой. При повышении температуры в таких системах появляется ярко выраженная слоистая структура с уменьшением осцилляций микроплотности в середине пленки. Анализируя траектории частиц, можно сказать, что обмен частицами между слоями происходит редко. Частицы ближайшего к стенке слоя дрейфуют вдоль неограниченного направления. При введении сорбирующей поверхности слоистая структура вблизи нее сохраняется и при понижении температуры. В этом случае возможна конденсация частиц у одной из поверхностей. Оценка коэффициента самодиффузии, полученная из зависимости среднего квадрата смещения молекул приповерхностного слоя в случае сорбирующих поверхностей, меньше, чем в объемной фазе.

В работах [10, 134, 598] методом молекулярной динамики изучались системы твердых сфер в ограниченных объемах различной формы. Для этих систем вдоль ограниченного направления обнаружены осцилляции микроплотности, значение которой возрастает

у ограничивающих поверхностей. Для системы твердых сфер между двумя идеальными плоскостями давление на ограничивающие поверхности соответствует давлению объемной фазы меньшей плотности, чем плотность ограниченной системы [10]. Автокорреляционная функция скорости вдоль ограниченного направления осциллирует возле нуля при временах более десяти времен столкновения. При большом расстоянии между ограничивающими поверхностями, т. е. когда нет влияния границ, по установившемуся значению микроплотности выбиралась область со свойствами объемной фазы. Из зависимости среднего квадрата смещения от времени находились коэффициенты самодиффузии вдоль трех направлений для этой области и пристеночного слоя. При равенстве коэффициентов самодиффузии вдоль трех направлений в объемной фазе его значение вдоль ограниченного направления в пристеночном слое меньше соответствующих величин вдоль неограниченных направлений. Аналогичный результат был получен в [598] для систем твердых сфер в поре квадратного сечения.

В работе [280] изучались свойства расплава KCl в межфазной области вблизи поверхности раздела жидкость — вакуум. Выбиралась начальная конфигурация, соответствующая равновесной объемной фазе, и рассматривалось ее поведение при включении периодических граничных условий вдоль одного из направлений. После выхода на равновесие были обнаружены малые осцилляции микроплотности вдоль этого направления и возрастание коэффициента самодиффузии в межфазной области по сравнению с его значением в середине пленки.

В [282] исследовалась двухфазная система кристалл — жидкость для частиц с потенциалом Леннарда — Джонса, плотности жидкой и твердой фаз и температура выбирались вблизи тройной точки. Межфазная область разбивалась на слои, параллельные (111) плоскости кристалла. В зависимости от слоя было обнаружено монотонное поведение коэффициента самодиффузии в направлении, параллельном плоскостям кристалла.

§ 3. Термодинамика ограниченных систем частиц с жестким кором

Равновесные свойства неограниченной системы жестких сферических симметричных частиц в настоящее время хорошо изучены [10, 280]. Исследования проводились как на основе анализа решений для уравнений относительно функций распределения, так и методами вычислительного эксперимента. Как отмечалось в § 2 гл. 8, использование модели частиц с жестким кором позволило выделить эффекты, связанные с короткодействующими силами отталкивания между частицами реальных жидкостей, и показать определяющую роль этих эффектов для локальной структуры жидкостей. Поэтому, основываясь на свойствах системы частиц с жестким кором, можно рассчитать термодинамические функции реальных жидкостей по теории возмущений.

Рассмотрим термодинамические характеристики системы частиц с жестким кором у поверхности, следуя работам [13, 112]. Для этого воспользуемся термодинамическим подходом для малых систем [420]. В рамках этого подхода для описания термодинамических свойств системы вводятся «интегральное» и «дифференциальное» давления, которые совпадают в микроскопическом пределе. «Дифференциальное» давление p связано с полным дифференциалом энергии E ограниченной системы:

$$dE = Tds - p\alpha V + \mu dN. \tag{8.3.1}$$

Здесь s — энтропия; V — объем; μ — химический потенциал. «Интегральное» давление $\hat{p}$ характеризует полную энергию и учитывает поверхностные эффекты, вклад от которых становится существенным в малых системах:

$$E = Ts - \hat{p}V + \mu N. \tag{8.3.2}$$

Дифференцируя (8.3.2) при условии постоянства температуры и химического потенциала, а затем вычитая уравнение (8.3.1), находим связь между «интегральным» и «дифференциальным» давлениями:

$$\frac{\partial \hat{p}}{\partial V}\Big|_{T,\mu} = \frac{p - \hat{p}}{V}. \tag{8.3.3}$$

В случае «дифференциального» давления, т. е. когда согласно (8.3.1) давление на границы постоянно, уравнение (8.3.3) можно проинтегрировать:

$$\hat{p} = p + \frac{c_p}{H}. \tag{8.3.4}$$

Здесь H — характерный размер системы (например, толщина прослойки, диаметр цилиндрического капилляра);

$$c_p = \lim_{H\to\infty} H(\hat{p} - p). \tag{8.3.5}$$

Так как средняя плотность числа частиц в малой системе связана с интегральным давлением

$$\rho = \frac{\partial \hat{p}}{\partial \mu}\Big|_{T,V}, \tag{8.3.6}$$

то, подставляя (8.3.4) в (8.3.6), находим

$$\rho = \rho_B + \frac{c_\rho}{H}. \tag{8.3.7}$$

Здесь $\rho_B = \frac{\partial p}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$ — плотность числа частиц в равновесной объемной фазе; $c_\rho = \lim\limits_{H\to\infty} H(\rho - \rho_B)$.

Необходимо отметить, что уравнения (8.3.4) и (8.3.7) справедливы для любого вида межчастичного взаимодействия. Единственным ограничением на применимость этих уравнений является требование

постоянства давления на границы при изменении размеров канала. Очевидно, что условие выполняется в том случае, если приповерхностные слои разделяются жидкостью со свойствами, совпадающими или очень близкими с равновесной объемной фазой. Примером такой системы могут служить толстые прослойки жидкости, в которых отсутствует взаимное влияние границ на приповерхностные слои жидкости. В случае, когда справедливы зависимости (8.3.4) и (8.3.7), свойства жидкости вблизи границы изменяются только под влиянием ближайшей границы и микроструктурные эффекты, которые определяют коэффициенты c_p и c_ρ, не зависят от размеров системы.

Рассмотрим систему частиц с жестким кором, которая ограничена плоскопараллельными границами, причем закон взаимодействия частиц с границами определен согласно (8.1.18). Тогда для толстых прослоек коэффициент c_ρ связан с величиной адсорбции Г на одной поверхности [280]:

$$c_\rho = 2\Gamma = \int_0^H [\rho(z) - \rho_B]\, dz. \tag{8.3.8}$$

Здесь H — толщина прослойки; $\rho(z)$ — локальная плотность числа частиц. Выражение (8.3.8) справедливо при выборе разделяющих поверхностей Гиббса на границах системы. При другом выборе положения поверхностей Гиббса (что соответствует выбору другого, отличного от нуля, характерного размера взаимодействия частиц с границей) эффект изменения плотности может усиливаться или уменьшаться, например, в работе [134] на основе расчета свойств ограниченной системы частиц с жестким кором методом Монте-Карло в NVT-системе был сделан вывод об уменьшении плотности в пристеночных слоях. В этом случае разделяющие поверхности Гиббса были сдвинуты за границы на расстояние $\delta/2$ и при вычислении средней плотности учитывался объем, недостижимый для центров масс твердых сфер. Можно показать, используя (8.3.7), что эффект изменения плотности будет нулевым (для заданного значения ρ_B), если сдвинуть поверхности Гиббса относительно границ на величину

$$\delta = \frac{c_\rho}{\rho_0}. \tag{8.3.9}$$

Тем не менее вследствие зависимости величины δ от значения плотности равновесной объемной фазы при изменении химического потенциала плотность ограниченной системы изменится согласно (8.3.7).

Рассмотрим величину адсорбции в ограниченной системе частиц с жестким кором. Из уравнения Гиббса следует

$$\Gamma = -\left.\frac{\partial\gamma}{\partial\mu}\right|_T, \tag{8.3.10}$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения. Используя (8.3.6), можно связать химический потенциал с фактором сжимаемости:

$$d\frac{\mu}{kT} = \frac{1}{\eta}\frac{d\eta z}{d\eta}\, d\eta. \tag{8.3.11}$$

Здесь $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ — безразмерная плотность числа частиц в трехмерной системе. Подставляя (8.3.10) и (8.3.11) в (8.3.8), находим величину адсорбции

$$\Gamma = -\eta \frac{1}{\frac{d\eta z}{d\eta}} \frac{d}{d\eta} \frac{\gamma}{kT}. \qquad (8.3.12)$$

Из (8.3.12) следует, что для определения адсорбции необходимо знать зависимость от плотности фактора сжимаемости и поверхностного натяжения. Эти зависимости можно найти в рамках метода масштабной частицы [280, 607]. В этом методе свойства системы частиц с жестким кором могут быть определены через бинарную функцию распределения $G(\lambda, \eta)$ «масштабная частица — твердая сфера». Масштабная частица исключает появление центров масс твердых сфер в полости радиуса λ. Можно показать, что поверхностное натяжение системы частиц с жестким кором ограниченной идеальной поверхностью равно

$$\frac{\gamma}{kT} = \frac{3}{\pi} \lim_{\lambda\to\infty} \lambda [G(\lambda, \eta) - z]. \qquad (8.3.13)$$

Здесь и далее λ выражается в единицах σ. Фактор сжимаемости определяется также в результате предельного перехода:

$$z = \lim_{\lambda\to\infty} G(\lambda, \eta). \qquad (8.3.14)$$

Из (8.3.13) и (8.3.14) следует, что для определения адсорбции Γ согласно (8.3.11) необходимо найти функцию $G(\lambda, \eta)$. При $\lambda < 1/2$ эта функция известна точно:

$$G(\lambda, \eta) = \frac{1}{1 - s\eta\lambda^3}. \qquad (8.3.15)$$

В области $1/2 \leqslant \lambda < \infty$ используется представление в виде ряда

$$G(\lambda, \eta) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a_i(\eta)}{\lambda_i}, \quad a_3 \equiv 0. \qquad (8.3.16)$$

Так как при $\lambda = 1$ функция $G(\lambda, \eta)$ совпадает с бинарной функцией распределения частиц с жестким кором, то из (8.3.13) и (8.3.14) следует соотношение

$$G(\infty, \eta) = 1 + 4\eta G(1, \eta). \qquad (8.3.17)$$

Дополнительные условия для определения коэффициентов в (8.3.16) можно получить, используя (8.3.15), из требования непрерывности функции $G(\lambda, \eta)$ и ее первой производной при $\lambda = 1/2$:

$$G(1/2, \eta) = \frac{1}{1 - \eta} \qquad (8.3.18)$$

и

$$G'(1/2, \eta) = 6\frac{\eta}{(1-\eta)^2}. \qquad (8.3.19)$$

Вторая производная этой функции в точке $\lambda = {}^1/_2$ разрывна и должна удовлетворять равенству

$$G''\left(\frac{1}{2}+0,\ \eta\right) = 12\,\frac{1+5\eta^2}{(1-\eta)^3} - \frac{12}{1-\eta}\,G(\infty,\ \eta). \qquad (8.3.20)$$

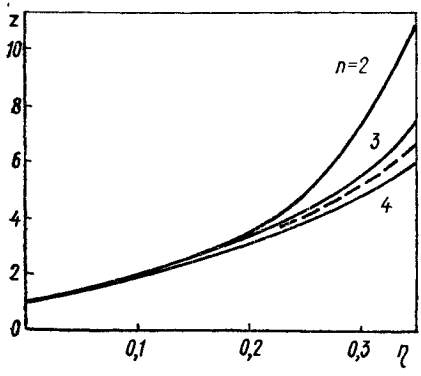
Используя условия (8.3.17) — (8.3.20), можно воспроизвести функцию $G(\lambda, \eta)$, в виде

$$G(\lambda,\ \eta) = a_0(\eta) + \frac{a_1(\eta)}{\lambda} + \frac{a_2(\eta)}{\lambda^2} + \frac{a_5(\eta)}{\lambda^5}. \qquad (8.3.21)$$

В табл. 8.1 приведены выражения для фактора сжимаемости, коэффициента поверхностного натяжения и величина адсорбции при последовательном определении коэффициентов в (8.3.21) из перечисленных условий. Полученные формулы сравниваются с данными вычислительного эксперимента. На рис. 8.1 приведены различные решения для фактора сжимаемости. Как видно, удовлетворительное согласие можно получить, ограничиваясь тремя членами разложения в (8.3.21). При этом выражение для фактора сжимаемости совпадает с решением, полученным в приближении Перкуса — Йевика.

На рис. 8.2 показана зависимость коэффициента поверхностного натяжения от плотности. Вычисленные значения при использовании полного разложения (8.3.21) и только первых трех членов практически совпадают. Отметим, что расчет коэффициента поверхностного натяжения в рамках среднесферического приближения [280] приводит к завышению его значений по сравнению с методом масштабной частицы.

На рис. 8.3 сравниваются зависимости коэффициента c_ρ, определенного согласно (8.3.8) по данным табл. 8.1, с результатами расчета для ограниченной системы частиц с жестким кором методом



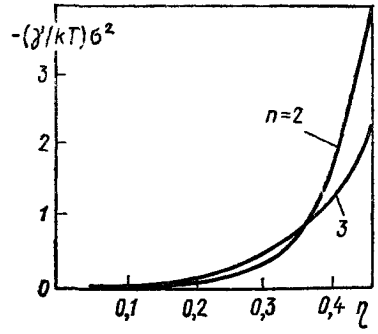


Рис. 8.1. Кривые для уравнения состояния системы твердых сфер.
Штриховая линия соответствует формуле Карнахана — Стирлинга, нумерация — табл. 8.1.

Рис. 8.2. Коэффициент поверхностного натяжения на границе системы твердых сфер с идеальной стенкой.
Нумерация кривых соответствует номерам табл. 8.1.

Таблица 8.1. **Фактор сжимаемости z, коэффициент поверхностного натяжения масштабной частицы**

№	Условие	z
1	(8.3.18)	$\frac{1}{1-\eta}$
2	(8.3.17), (8.3.18)	$\frac{1+\eta}{(1-\eta)(1-2\eta)}$
3	(8.3.17) — (8.3.19)	$\frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3}$
4	(8.3.17) — (8.3.20)	$\frac{1}{(1-\eta)^2}\,\frac{96+85\eta+136\eta^2-11\eta^3}{96-107\eta+62\eta^2}$

Монте-Карло. При $\eta \leqslant 0{,}3$ наиболее согласована с данными вычислительного эксперимента зависимость, полученная методом масштабной частицы при использовании полного разложения (8.3.21).

Для определения коэффициента поверхностного натяжения по данным вычислительного эксперимента использовалась зависимость, которая следует из (8.3.12):

$$\frac{\gamma}{kT} = -\int_0^{\eta} \Gamma \frac{d\eta z^{-1}}{d\eta}\, d\eta. \quad (8.3.22)$$

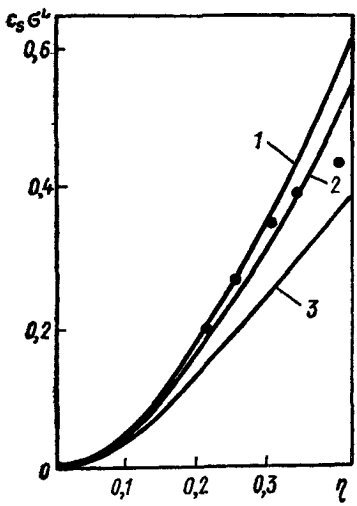


Рис. 8.3. Зависимость коэффициента c_s от приведенной плотности.

Точки соответствуют результатам, полученным методом Монте-Карло, нумерация кривых — табл. 8.1.

Зависимость адсорбции от плотности, полученная в результате расчетов методом Монте-Карло [10], аппроксимировалась полиномом шестой степени. Для расчета фактора сжимаемости использовалась феноменологическая формула Карнахана — Стерлинга

$$z = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3}. \quad (8.3.23)$$

Найденные в результате интегрирования (8.3.22) значения коэффициента поверхностного натяжения совпадают с кривой $n = 3$ на рис. 8.2 при $\eta \leqslant 0{,}3$. При более высоких плотностях метод масштабной частицы приводит к завышенным значениям коэффициента поверхностного натяжения.

Рассмотрим изменения энтропии при переходе от объемной фазы к грани-

γ и адсорбция Γ в системе частиц с жестким кором, рассчитанные методом

$\frac{\gamma}{kT}\sigma^2$	$\Gamma\sigma^2$
0	0
$-\frac{9}{2\pi}\frac{\eta^2}{(1-\eta)(1-2\eta)}$	$\frac{9}{2\pi}\eta^2\frac{2-3\eta}{1+2\eta-5\eta^2}$
$-\frac{9}{2\pi}\eta^2\frac{1+\eta}{(1-\eta)^3}$	$\frac{9}{\pi}\frac{\eta^2}{1+2\eta}$
$-\frac{9}{2\pi}\left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2\frac{96+133\eta-4\eta^2}{96-107\eta+62\eta^2}$	$\frac{9}{\pi}\eta^2\frac{9216+14\,016\eta-26\,519\eta^2+11\,101\eta^3+36\,612\eta^4}{9216+25\,536\eta+3577\eta^2-37\,623\eta^3+24\,615\eta^4+5891\eta^5}$

ченной системе при тех же значениях равновесных параметров. Используя уравнения (8.3.2), (8.3.5) и (8.3.7), получаем

$$\frac{s-s_B}{k}=\frac{e-e_B}{kT}+\frac{1}{H}\left(\frac{c_p}{kT}-c_\rho\frac{\mu}{kT}\right). \qquad (8.3.24)$$

Здесь энтропия s и энергия e относятся к единице объема. Интересно сравнить также разность энтропий ограниченной системы и объемной фазы при одинаковой средней плотности числа частиц. Так как при изменении плотности энтропия неограниченной системы изменяется

$$\frac{s_\rho-s_B}{k}=\frac{e_\rho-e_B}{kT}-\int_{\rho_B}^{\rho}\frac{\mu}{kT}\,d\rho, \qquad (8.3.25)$$

то, учитывая уравнение (8.3.24), находим

$$\frac{s-s_\rho}{k}=\frac{e-e_\rho}{kT}+\frac{1}{H}\left(\frac{c_p}{kT}-c_\rho\frac{\mu^-}{kT}\right)+\int_{\rho_B}^{\rho}\frac{\mu^-}{kT}\,d\rho, \qquad (8.3.26)$$

где $\frac{\mu^-}{kT}=\ln\rho\sigma^3+\frac{\mu'}{kT}$; $\frac{\mu'}{kT}$ — избыток химического потенциала по отношению к идеальному газу. Значения коэффициентов c_p и c_ρ в (8.3.26) рассчитываются для плотности ρ_B. В системе частиц с жестким кором полная и кинетическая энергия совпадают. Поэтому уравнение (8.3.24) в

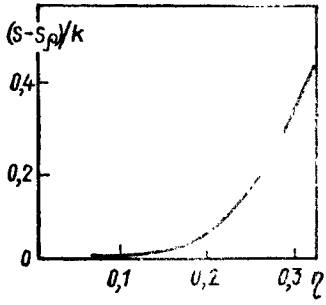


Рис. 8.4. Изменение энтропии ограниченной системы твердых сфер по отношению к объемной фазе при одинаковой средней плотности.

этом случае упрощается:

$$\frac{s-s_B}{k}=\left[\frac{c_p}{kT}+\left(\frac{3}{2}-\frac{\mu}{kT}\right)c_\rho\right]\frac{1}{H}. \qquad (8.3.27)$$

Коэффициент c_ρ определяется соотношением (8.3.8), коэффициент c_p, как следует из (8.3.2) и (8.3.5), связан с коэффициентом поверхностного натяжения $c_\rho = -2\gamma$. Данные табл. 8.1 показывают, что согласно (1.68) энтропия в ограниченной системе частиц с жестким кором возрастает. На рис. 8.4 приведена зависимость энтропии (1.67) от плотности для системы частиц с жестким кором.

§ 4. Одномерная модель жидких прослоек

В предыдущем параграфе было показано, что модель жидкой прослойки может быть построена на основе информации об изменении свойств жидкости вблизи поверхности полуограниченного пространства в случае, когда давление на границы не зависит от толщины прослойки. Такие прослойки жидкости называют толстыми [10, 89]. Другое их определение основано на возможности выделить между приповерхностными слоями жидкости с измененными свойствами (см., например, формулу (8.3.5)) область с характеристиками объемной фазы. В случае, когда такое разделение сделать нельзя и жидкость в прослойке неоднородна по всей ее толщине, подход, развитый в § 3 гл. 8, неприменим. Как следствие, например, должны измениться зависимости (8.3.4) и (8.3.7), из которых видно, что в толстых прослойках свойства приповерхностных слоев жидкости не зависят от ее толщины. Анализ, выполненный в § 1 гл. 8, показал, что рассмотреть молекулярно-статистические характеристики тонких прослоек в которых существенно взаимное влияние границ на свойства жидкости, в общем случае достаточно сложно. Поэтому рассмотрим основные свойства жидких прослоек на примере одномерной модели [280]. В объемном случае решения одномерной модели хорошо известны [250] (см. также гл. 5).

Потенциал межчастичного взаимодействия в одномерной системе определим согласно (8.1.14). Для описания взаимодействия частиц с границей выберем потенциал типа (8.1.18):

$$e^{-\frac{V(s_i)}{kT}}=\begin{cases}1, & s_i>0,\\ 0, & s_i<0.\end{cases} \qquad (8.4.1)$$

Здесь s_i — координата центра масс i-й частицы. Пусть частицы располагаются на отрезке длиной H. В одномерной модели жидкости можно задать из взаимное расположение:

$$0<s_1<s_2<\cdots<s_N<H. \qquad (8.4.2)$$

Тогда потенциальная энергия системы согласно (8.1.14) и (8.4.1) имеет вид

$$U_N=\sum_{i=1}^{N-1}U_2(|y_{i+1}-y_i|)=V(y_1)+V(H-y_N). \qquad (8.4.3)$$

Для расчета термодинамических свойств системы вычислим конфигурационный интеграл системы (8.1.3). С учетом (8.4.3) конфигурационный интеграл можно записать в форме

$$\frac{Q_N(H)}{N_1} = \int_0^H ds_N e^{-\frac{V(s_N)}{kT}} \int_0^{s_N} ds_{N-1} e^{-U_2(s_N - s_{N-1})} \ldots$$

$$\ldots \int_0^{s_2} ds_1 e^{-\frac{U_2(s_2 - s_1) + V(s_1)}{kT}}. \qquad (8.4.4)$$

Из (8.4.4) следует, что можно ввести рекуррентную формулу

$$f_i(s_i) = \int_0^{s_i} dx e^{-\frac{U_2(s_i - x)}{kT}} f_{i-1}(x), \qquad (8.4.5)$$

$$f_i(x) = e^{-\frac{V(x)}{kT}}.$$

С учетом определения (8.4.5) найдем конфигурационный интеграл (8.4.4)

$$\frac{Q_N(H)}{N!} = \int_0^H dx e^{-\frac{V(H-x)}{kT}} f_N(x). \qquad (8.4.6)$$

Применим преобразование Лапласа к (8.4.5) и (8.4.6) и, использовав теорему о свертке изображения конфигурационного интеграла, запишем

$$\frac{\overline{Q_N(s)}}{N!} = \frac{e^{-(N-1)\sigma s}}{s^{N+1}}. \qquad (8.4.7)$$

Перейдем от (8.4.7) к оригиналу и получим окончательный результат

$$Q_N(H) = [H - (N-1)\sigma]^N. \qquad (8.4.8)$$

Используя связь свободной энергии F с конфигурационным интегралом, согласно (8.4.8) находим

$$\frac{E}{kT} = N \ln \Lambda + \ln N! - N \ln [H - (N-1)\sigma]. \qquad (8.4.9)$$

Здесь

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}; \qquad (8.4.10)$$

h — постоянная Планка; m — масса частицы. Определим величину давления

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial H} \frac{F}{kT}\bigg|_{T,N} = \frac{N}{H - (N-1)\sigma} \qquad (8.4.11)$$

и химического потенциала

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\partial}{\partial N} \frac{F}{kT}\bigg|_{T,N} = \ln \Lambda + \psi(N+1) - \ln N +$$

$$+ \frac{N\sigma}{H - (N-1)\sigma} + \ln \frac{N}{H - (N-1)\sigma}. \qquad (8.4.12)$$

где $\psi(x)$ — дигамма-функция. Вместо химического потенциала в расчетах удобно использовать величину активности z:

$$z = \frac{e^{\mu/kT}}{\Lambda}. \tag{8.4.13}$$

Подставляя (8.4.12) в (8.4.13) и учитывая (8.4.11), получаем

$$z = \frac{p}{kT} \exp\left[\frac{p}{kT}\sigma + \psi(N+1) - \ln N\right]. \tag{8.4.14}$$

В пределе $H \to \infty$, $N \to \infty$ при $N/H \to \text{const}$ уравнения (8.4.11) и (8.4.14) приводятся к виду

$$\frac{p_B}{kT}\sigma = \frac{\eta}{1-\eta}, \quad z = \frac{p_B}{kT} e^{\frac{p_B}{kT}\sigma}. \tag{8.4.15}$$

Здесь $\eta = \lim\limits_{\substack{H\to\infty \\ N\to\infty}} \frac{N}{H}\sigma$; индекс B означает, что величина относится к объемной фазе. Интересно отметить, что в рамках метода масштабной частицы при приближении 1 (см. табл. 8.1) получается точное решение для одномерной системы (8.4.15).

Перейдем к определению унарной функции распределения ограниченной одномерной системы. Из (8.1.5) следует

$$F_1(y) = \frac{H}{Q_N(H)} \int_0^H \dots \int_0^H ds_2 \dots ds_N e^{-\frac{U_N}{kT}}. \tag{8.4.16}$$

Подставляя (8.4.3) в (8.4.16), находим унарную функцию

$$F_1(s) = \frac{H}{Q_N(H)} \sum_{n=1}^{N} \frac{(n-1)}{(N-n)!\,(n-1)!} I_{n-1}(s)\, I_{N-n}(s). \tag{8.4.17}$$

Здесь

$$I_{n-1}(s) = \int_0^s ds_1 \dots \int_0^s ds_{n-1} e^{-\frac{U'}{kT}};$$

$$I_{N-n}(s) = \int_s^H ds_{n+1} \dots \int_s^H ds_N e^{-\frac{U^n}{kT}};$$

$$n'(y_1, \dots, y_{n-1}, y) = V(s_1) + \sum_{i=1}^{n-2} U_2(y_{i+1} - y_i) + U_2(y - y_{n-1}); \tag{8.4.18}$$

$$n^n(y, y_{n+1}, \dots, y_N) = V(H - y_N) + \sum_{i=n+1}^{N-1} U_2(y_{i+1} - y_1) + U_2(y_{n+1} - s).$$

Интегралы (8.4.18) можно вычислить, как и интегралы (8.4.4), с использованием преобразования Лапласа. В результате получим

$$I_{n-1}(s) = [s - (n-1)\sigma]^{n-1}\, \varepsilon[s - (n-1)\sigma],$$

$$I_{N-n}(s) = [H - s - (N-n)\sigma]^{N-n}\, \varepsilon[H - y - (N-n)\sigma], \tag{8.4.19}$$

где $\varepsilon(x)$ — единичная функция Хевисайда:

$$\varepsilon(x)=\begin{cases}1, & x>0,\\ 0, & x<0.\end{cases} \tag{8.4.20}$$

Подставляя (8.4.19) и (8.4.18) в (8.4.17), находим окончательное выражение для унарной функции распределения

$$F_1(y)=(N-1)!\,\frac{H}{[H-(N-1)\sigma]^N}\sum_n\frac{[y-(n-1)\sigma]^{n-1}}{(n-1)!}\times$$
$$\times\frac{[H-s-(N-n)\sigma]^{N-n}}{(N-n)!}, \tag{8.4.21}$$
$$\frac{y}{\sigma}-\frac{H}{\sigma}\left(1-\frac{N}{H}\sigma\right)<n<1+\frac{y}{\sigma}.$$

Отсюда следует, что в отличие от объемной фазы жидкости ограниченная система пространственно неоднородна. Определим значения унарной функции у границ системы:

$$F_1(0)=F_1(H)=\frac{H}{N}\frac{p}{kT}. \tag{8.4.22}$$

Как видно, (8.4.22) согласуется с (8.1.29).

Рассмотрим характер поведения унарной функции в тонких прослойках, размер которых сравним с величиной параметра σ, определяющего эффективный диаметр молекул. При $H<\sigma$ из (8.4.21) получим

$$F_1(x)\equiv 1. \tag{8.4.23}$$

При толщине прослойки $\sigma<H<2\sigma$ унарная функция (в системе рассматриваются две частицы) имеет вид

$$\begin{cases}\dfrac{H}{(H-\sigma)^2}(H-y-\sigma), & 0<y<\delta,\\ 0, & \delta<y<H-\delta,\\ \dfrac{H}{(H-\sigma)^2}(y-\sigma), & H-\delta<y<H,\end{cases} \tag{8.4.24}$$

где $\delta=H-\sigma$.

Из сравнения (8.4.23) и (8.4.24) видно, что неоднородность приповерхностных слоев жидкости в тонких прослойках в значительной степени обусловлена взаимным влиянием границ. Уравнение (8.4.24) показывает, что в этом случае нельзя выделить область со свойствами объемной фазы.

Рассмотрим унарную функцию при безграничном увеличении толщины прослойки, причем плотность числа частиц в системе постоянная. В пределе $H\to\infty$ из (8.4.21) получим, что вблизи левой границы унарную функцию можно представить в форме

$$F_1(y)=l\sum_{n=1}\frac{[y-(n-1)\sigma]^{n-1}}{(n-1)!\,(l-\sigma)^n}\exp\left[-\frac{y-(n-1)\sigma}{l-\sigma}\right]\varepsilon[s-(n-1)\sigma]. \tag{8.4.25}$$

Здесь $l = H/N$. Используя (8.4.15), приведем (8.4.25) к более компактному виду

$$F_1(y) = l\frac{p_B}{kT}e^{-\frac{p_B}{kT}v}\sum_{n=0}\frac{s(s-n\sigma)}{n!}[z(y-n\sigma)]^n. \qquad (8.4.26)$$

Унарная функция (8.4.26) соответствует полуограниченному пространству, заполненному жидкостью. Вблизи границы ($y \approx 0$) система неоднородна, как и в случае прослойки. Для исследования асимптотических свойств унарной функции распределения перейдем к более удобному ее представлению. С этой целью выполним преобразование Лапласа над рядом (8.4.21), тогда запишем унарную функцию

$$\overline{F_1(s)} = l\frac{p_B}{kT}\frac{1}{\frac{p_B}{kT}+s}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{e^{-\left(\frac{p_B}{kT}+s\right)\sigma}}{\frac{p_B}{kT}+\sigma}\right]^n. \qquad (8.4.27)$$

Суммируя (8.4.27), получаем

$$\overline{F_1(s)} = l\frac{p_B}{kT}\frac{1}{\gamma - ze^{-\gamma\sigma}}, \qquad (8.4.28)$$

где $\gamma = \frac{p_B}{kT} + s$. Для выполнения обратного преобразования к оригиналу необходимо найти корни уравнения

$$\gamma - ze^{-\gamma\sigma} = 0. \qquad (8.4.29)$$

Выделяя в (8.4.29) действительную часть α и комплексную ω величины γ, преобразуем его к системе уравнений

$$\begin{aligned}\alpha - zc^{-\alpha\sigma}\cos\omega\sigma = 0,\\ \omega + ze^{-\alpha\sigma}\sin\omega\sigma = 0.\end{aligned} \qquad (8.4.30)$$

Если искомый корень действительный, то он удовлетворяет уравнению

$$\alpha = ze^{-\alpha\sigma} = 0, \qquad (8.4.31)$$

которое, как легко убедиться с учетом (8.4.15), имеет решение

$$\alpha = \frac{p}{kT}. \qquad (8.4.32)$$

Остальные корни комплексные и определяются так:

$$\omega = -ze^{\frac{\omega\sigma}{\operatorname{tg}\omega\sigma}}\sin\omega\sigma. \qquad (8.4.33)$$

Зная ω, действительную часть легко определить из соотношения

$$\alpha = -\frac{\omega}{\operatorname{tg}\omega\sigma}. \qquad (8.4.34)$$

Из (8.4.34) следует, что $\alpha < 0$, а из (8.4.33) видно, что это уравнение определяет величину модуля ω. Поэтому комплексные корни (8.4.29)

представим далее в виде

$$\gamma_k = -\alpha_k \pm i\omega_k, \tag{8.4.35}$$

где $\alpha > 0$ и $\omega > 0$. Выполняя с учетом сказанного обратное преобразование над (8.4.28), получаем представление для унарной функции

$$F_1(y) = 1 + 2\left(1 + \frac{p_B}{kT}\sigma\right)e^{-\frac{p_B}{kt}y}\sum_i A_i e^{-\alpha_i y}\cos(\omega_i y + \delta_i),$$

$$\operatorname{tg}\delta_i = \frac{z\sigma c^{\alpha_i\sigma}\sin\omega_i\sigma}{1 + z\sigma e^{\alpha_i\sigma}\cos\omega_i\sigma}, \quad \frac{1}{A_i^2} = 1 + 2z\sigma e^{\alpha_i\sigma}\cos\omega_i\sigma + z^2\sigma^2 e^{2\alpha_i\sigma}. \tag{8.4.6}$$

В асимптотической области поведение (8.4.36) согласуется с зависимостью, найденной для трехмерного случая. Отклонение унарной функции от ее значения в объемной фазе убывает экспоненциально по мере удаления от границы. Из (8.4.36) следует, что характерный размер приповерхностного слоя пространственно неоднородной жидкости равен

$$\xi = \frac{1}{\alpha_1 + \frac{p_B}{kT}} \tag{8.4.37}$$

и зависит от плотности системы. В асимптотической области из (8.4.36) видно, что адсорбция в одномерной системе у границы равна нулю (ср. (1.53) и данные табл. 8.1).

Практический интерес представляет изучение изменения свойств ограниченной многочастичной системы в зависимости от ее характерного размера при условии, что эта система находится в равновесии с объемной фазой. Поэтому рассмотрим свойства модели одномерной жидкой прослойки в большом каноническом ансамбле. Большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi(H) = \sum_{N=0} \frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{\Lambda^N}\frac{Q_N(n)}{N!}. \tag{8.4.38}$$

Величины давления на границы и среднего значения плотности числа частиц равны

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial H}\Xi(H), \quad \rho = \frac{kT}{H}\frac{\partial}{\partial\mu}\Xi(H). \tag{8.4.39}$$

Подставляем (8.4.38) в (8.4.39) и используя (8.4.19), находим

$$\frac{p}{kT} = \frac{z}{\Xi}\sum_{N=0}\frac{z^N[H - N\sigma]^N}{N!}\varepsilon[H - N\sigma],$$

$$\rho = \frac{1}{H\Xi}\sum_{N=1} z^N\frac{[H - (N-1)\sigma]^N}{(N-1)!}\varepsilon[H - (N-1)\sigma], \tag{8.4.40}$$

$$\Xi = \sum_{N=1} z^N\frac{[H - (N-1)\sigma]^N}{N!}\varepsilon[H - (N-1)\sigma].$$

Рассмотрим свойства этих величин при стремлении толщины прослойки к нулю. При $H < \sigma$

$$\rho(H) = \frac{z}{1 + zH} \xrightarrow[H \to 0]{} z, \quad \frac{p(H)}{kT} = \rho(H). \tag{8.4.41}$$

Таким образом, в предельном случае $H \to 0$ величина средней плотности стремится к величине активности в равновесной объемной фазе, т. е. среднее число частиц в этом случае линейно зависит от толщины прослойки:

$$\langle N \rangle \underset{N \sim 0}{\sim} zH. \tag{8.4.42}$$

Давление на границы описывается соотношением (8.1.29) и не совпадает со значением в равновесной объемной фазе. Это указывает на проявление в тонких прослойках структурных сил, которые наблюдались экспериментально [515]. Для тонких прослоек влияние давления на границы зависит от их толщины и следствие решения уравнения (8.3.5) для величины средней плотности (8.3.6) становится неприменимым. Проявление структурных сил связано с неоднородностью неограниченной системы. Так, сравнение (8.4.26) и (8.4.40) показывает, что давление на границы может быть представлено в виде

$$\frac{p(H)}{kT} = \frac{1}{l} \frac{e^{\frac{p_B}{kT}(H+\sigma)}}{\Xi} F_1(H). \tag{8.4.43}$$

Вместе с тем из (8.4.43) следует, что свой вклад в структурные силы вносит также зависимость большой статистической суммы от толщины прослойки.

Рассмотрим асимптотическое поведение величин, определенных в (8.4.40). Для этого выполним преобразование Лапласа, как и для уравнения (8.4.26). В результате получим

$$\Xi(H) = \frac{e^{\frac{p_B}{kT}(H+\sigma)}}{1 + \frac{p_B}{kT}\sigma} + 2 \sum_i A_i e^{-\alpha_i (H+\sigma)} \cos[\omega_i (H + \sigma) + \delta]. \tag{8.4.44}$$

Здесь значения параметров определяются, как и в (8.4.36). Подставляя (8.4.36) и (8.4.44) в (8.4.43), находим, что при больших толщинах прослойки

$$\frac{p(H)}{kT} = \frac{p_B}{kT}\left[1 + 2A_1\left(1 + \frac{p_B}{kT}\sigma\right) e^{-\left(\alpha + \frac{p_B}{kT}\right)H} \cos(\omega H + \delta)\right]. \tag{8.4.45}$$

Легко убедиться, что величина средней плотности числа частиц в прослойке, определенная в (8.4.40), в асимптотической области ведет себя аналогично (8.4.35):

$$\rho = \rho_B \left\{1 + 2A_1^2\left(1 + \frac{p_B}{kT}\sigma\right)^2 e^{-\left(\alpha + \frac{p_B}{kT}\right)H} \cos(\omega H + 2\delta)\right\}. \tag{8.4.46}$$

Таким образом, микроструктурные эффекты пространственного упорядочения в одномерной модели жидкой прослойки приводят к

тому, что свойства этой системы отличаются от равновесной объемной фазы. Характеристики прослойки при увеличении ее толщины приближаются по экспоненциальному закону к своим объемным значениям. Характерный размер убывания для всех рассмотренных величин одинаков и определяется соотношением (8.4.37). При утолщении прослойки эти величины снижаются, кроме того, они изменяются относительно значения в равновесной объемной фазе.

§ 5. Микроструктурные эффекты в жидких прослойках

Как отмечалось в гл. 7, наиболее полную информацию о свойствах неоднородных многочастичных систем можно получить, используя методы вычислительного эксперимента. Вместе с тем необходимо отметить, что эти методы по техническим причинам сложно использовать при исследовании свойств жидких прослоек в предельных случаях, когда толщина прослойки намного больше диаметра молекулы жидкости или же между границами прослойки находится мономолекулярный слой. Рассмотрим свойства жидких прослоек в этих условиях, основываясь на результатах работ [10, 16].

Определим взаимодействие частиц жидкости с плоскопараллельными границами прослойки:

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} U(s_i), & 0 < s_i < H, \\ \infty, & s_i < 0 \text{ или } s_i > 0. \end{cases} \tag{8.5.1}$$

Здесь s_i — одна из координат вектора $\mathbf{r}_i$; определяющего положение центра масс частицы; H — толщина прослойки. Отметим, что согласно (8.5.1) при $H = 0$ центры масс частиц не могут двигаться вдоль оси y и между границами находится мономолекулярный слой, который в этом случае является двухмерной системой. Будем полагать, что при всех значениях H жидкость в прослойке находится в равновесии с объемной фазой.

Рассмотрим полупространство, заполненное жидкостью (граница находится при $s = 0$). Подставим унарную функцию этой системы в виде

$$F_1(s) = e^{-\frac{\psi(s)}{kT}}, \tag{8.5.2}$$

где $\psi(s)$ — потенциал средней силы, при $s \to \infty$ имеем $\psi(s) \to 0$. Рассмотрим прослойку, толщина которой намного больше эффективного диаметра частиц жидкости. Тогда унарную функцию для жидкой прослойки можно представить согласно (8.5.2) таким образом:

$$F_1(s, H) = \exp\left[-\frac{\psi(s) + \psi(H - s)}{kT}\right]. \tag{8.5.3}$$

Из (8.5.3) следует, что локальная плотность жидкости в прослойке равна

$$\rho(s, H) = \frac{1}{\rho_B}\rho(s)\rho(H - s), \tag{8.5.4}$$

где ρ_B — средняя плотность равновесной объемной фазы. Средняя плотность жидкости в прослойке согласно (8.5.4) имеет вид

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\rho_B H} \int_0^H \rho(s)\,\rho(H-s)\,ds. \tag{8.5.5}$$

Используя это представление, для плотности жидкости в прослойке определим коэффициент c_ρ в (8.3.7):

$$c_\rho = \frac{1}{\rho_B} \int_0^H [\rho(s)\,\rho(H-s) - \rho_B^2]\,ds. \tag{8.5.6}$$

Отсюда следует, что

$$c_\rho = 2\Gamma_0 + f(H), \tag{8.5.7}$$

где $\Gamma_0 = \int_0^\infty [\rho(s) - \rho_B]\,ds$ — адсорбция на поверхности полуограниченной жидкости (см. (8.3.8)).

Соотношение (8.5.7) показывает, что коэффициент Γ_0 не является постоянным, поэтому согласно (8.3.3) и (8.3.4.) давление на границы прослойки должно зависеть от ее толщины. Ограничимся в (8.5.1) частным случаем, когда $u(s) \equiv 0$, и этот потенциал совпадает с (1.18). Тогда давление на границы прослойки, как это видно из (8.1.29), запишем в форме

$$\frac{p}{kT} = z\rho(H). \tag{8.5.8}$$

Здесь z — фактор сжимаемости. В приближении (8.5.2), как и в точно решаемой одномерной модели (см. (8.4.43)), давление на границы прослойки определяется значением унарной функции жидкости в полуограниченном пространстве при значении аргумента, равном толщине прослойки. Поэтому пространственная неоднородность приповерхностных слоев жидкости приводит к тому, что давление на границы прослойки отличается от объемного значения на величину

$$\frac{\pi}{kT} = \left(\frac{p}{kT}\right)_B [F_1(H) - 1]. \tag{8.5.9}$$

Подставляя в (8.5.9) асимптотическое решение (1.42), находим

$$\frac{\pi}{kT} = \left(\frac{p}{kT}\right)_B Ae^{-\alpha H} [F_1(H) - 1]. \tag{8.5.10}$$

Зависимость (8.5.10) полностью совпадает с асимптотическим поведением давления на границы одномерной жидкой прослойки, что указывает на ее универсальность.

Отметим, что зависимость (8.5.10) успешно используется для описания результатов экспериментов по измерению структуры сил в жидких прослойках [515]. Поэтому представляет интерес оценка толщин, при которых справедлива формула (8.5.10). В работах

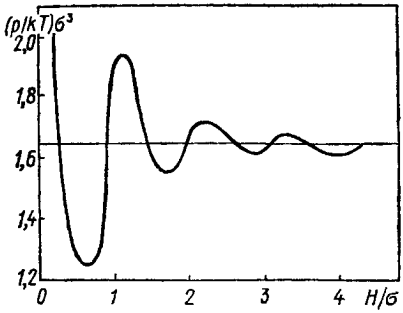


Рис. 8.5. Зависимость давления на границы прослойки от ее толщины для системы частиц с жестким кором.

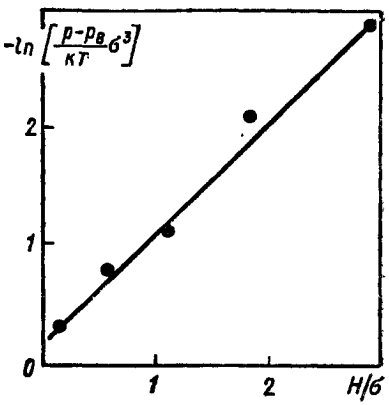


Рис. 8.6. Зависимость амплитуды давления на границы прослойки от ее толщины для системы частиц с жестким кором.

[10, 13, 14] исследовалась зависимость давления на идеальные границы прослойки от ее толщины для системы частиц с жестким кором. Полученная зависимость (рис. 8.5) качественно согласуется с экспериментальными данными [515]. Для оценки параметра α в (8.5.10) на этой зависимости выбирались экстремальные точки (рис. 8.6). Значение параметра α, полученное методом наименьших квадратов, равно 1,4. Из приведенной зависимости следует, что огибающая кривая (т. е. закон экспоненциального убывания величины пространственных микроструктурных эффектов) правильно описывается зависимостью (8.5.10) до толщин порядка одного молекулярного диаметра.

Рассмотрим среднюю плотность в прослойке и давление в предельном случае, когда ее толщина стремится к нулю, а большую статистическую сумму (8.4.38) для прослойки при условии $H \to 0$. Положим, что энергия взаимодействия частиц с полем поверхности зависит только от положения частицы относительно границ. Тогда большая статистическая сумма

$$\Xi = \sum_N \exp\left[\frac{\mu + kT \ln \frac{1}{\Lambda}\int_0^H e^{-\frac{V(x)}{kT}}\,dx}{kT} N\right] \tilde{z}_N, \qquad (8.5.11)$$

где $\tilde{z}_N$ — статистический интеграл двухмерной системы. Формулу (8.5.11) можно рассматривать как определение большой статистической суммы двухмерной системы с химическим потенциалом

$$\frac{\tilde{\mu}}{kT} = \frac{\mu}{kT} + \ln \frac{1}{\Lambda}\int_0^H e^{-\frac{V(x)}{kT}}\,dx. \qquad (8.5.12)$$

Выделим в левой и правой части (8.5.12) избыток химического потенциала относительно идеального газа, тогда предельная вели-

чина средней плотности числа частиц в прослойке равна

$$\bar{\rho} = \lim_{H\to 0} f_B e^{\frac{\mu' - \mu'}{kT}} \frac{1}{H} \int_0^H e^{-\frac{V(x)}{kT}} dx. \qquad (8.5.13)$$

При $\tilde{V}_{(x)} = 0$ из (8.5.13) следует

$$\bar{\rho} \underset{H\to 0}{\to} \rho_B e^{\frac{\mu'}{kT}}. \qquad (8.5.14)$$

Это соотношение согласуется с точным решением (8.4.41) и показывает независимость результата от размерности системы. Согласно (8.1.29) это значение определяет и величину давления на границы прослойки в предельном случае:

$$\frac{p}{kT} \sim \rho_W \underset{n\to 0}{\to} \bar{\rho} = \rho_B e^{\frac{\mu'}{kT}}. \qquad (8.5.15)$$

Рассмотрим, как изменяется локальная плотность в прослойках при изменении их толщины до нуля. Для определения унарной функции можно воспользоваться первым уравнением системы зацепляющихся интегро-дифференциальных уравнений Боголюбова

$$kT\nabla_1 F_1(\mathbf{r}_1) + F_1(\mathbf{r}_1)\nabla_1 n(\mathbf{r}_1) + \rho \int \nabla_1 V(\mathbf{r}_{12}) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0, \qquad (8.5.16)$$

где $V(r_{12})$ — парный потенциал межчастичного взаимодействия. Используем суперпозиционное приближение

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_1(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{r}_2) g(r_{12}). \qquad (8.5.17)$$

Из (8.5.16) можно получить следующее интегральное уравнение для определения унарной функции:

$$\rho(s, H) = \bar{\rho} \frac{\exp\left\{-\frac{U(s)}{kT} - \frac{2\pi}{kT}\int_0^H dx \rho(x, H)\Phi(\lambda - s)\right\}}{\frac{1}{H}\int_0^H dz \exp\left\{-\frac{U(z)}{kT} - \frac{2\pi}{kT}\int_0^H dx \rho(\lambda, H)\Phi(\lambda - s)\right\}}. \qquad (8.5.18)$$

Здесь

$$\Phi(\lambda) = \int_{|\lambda|}^{\infty} f(t)\, t dt; \quad f(t) = -\int_t^{\infty} \frac{d}{dx} V(d)\, g(x)\, dx.$$

Величина средней плотности числа частиц в прослойке определяется аналогично (8.3.6). В пределе $H \to 0$ функцию $\Phi(\lambda)$ можно разложить в ряд и оставить только первый член разложения, который не обращается в нуль. Тогда (8.5.18) преобразуется таким образом:

$$\rho(g, H) = \bar{\rho} \frac{\exp\left\{-\frac{U(s)}{kT} + \pi\frac{f(0)}{kT}\bar{\rho}Hs(s - H)\right\}}{\frac{1}{H}\int_0^H dt \exp\left\{-\frac{U(t)}{kT} + \pi\frac{f(0)}{kT}\bar{\rho}Ht(t - H)\right\}}. \qquad (8.5.19)$$

Выражение (8.5.19) определяет локальную плотность в прослойках, содержащих мономолекулярный слой. Для системы частиц с жестким кором с потенциалом межчастичного взаимодействия (8.1.14) запишем

$$f(t) = \begin{cases} 0, & t > \sigma, \\ kTg(\sigma^+), & t < \sigma. \end{cases} \qquad (8.5.20)$$

При $U(x) \equiv 0$ и (8.5.20) из (8.5.19) следует

$$\rho(y, H) = \bar{\rho} \frac{e^{\pi g(\sigma^+)\rho H s(n-s)}}{\frac{1}{H}\int_0^H dx e^{\pi g(\sigma^+)\rho H x(H-x)}}. \qquad (8.5.21)$$

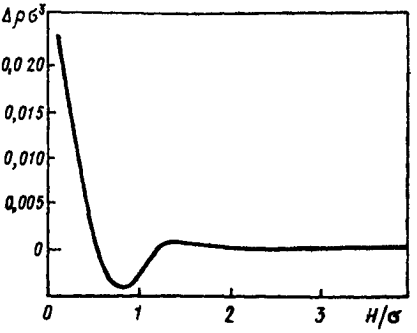


Рис. 8.7. Изменение средней плотности числа частиц с жестким кором в прослойке в зависимости от ее толщины.

Анализ, выполненный в работах [10, 112], показал, что (8.5.21) воспроизводит результаты расчета методом Монте-Карло в пределах точности расчета. Из сравнения с результатом определения унарной функции в одномерной прослойке при тех же условиях (8.4.24) видно, что размерность системы существенно сказывается на характере ее зависимости. В трехмерном случае эффективный потенциал, определяющий унарную функцию, в отличие от одномерных прослоек является гладкой функцией. Это связано с тем, что в трехмерной прослойке частица взаимодействует с ближайшими соседями, расположенными вдоль неограниченных направлений.

Рассмотрим изменение величины средней плотности числа частиц в прослойке в (8.5.19) и (8.5.21), основываясь на результатах расчетов методом Монте-Карло [13]. Для этого введем отклонение этой величины относительно асимптотической зависимости (8.3.7):

$$\Delta\rho = \bar{\rho} - \left(\rho_B + \frac{2\Gamma}{H}\right). \qquad (8.5.22)$$

Результаты расчета приведены на рис. 8.7. Как и в одномерном случае, для которого $\Gamma \equiv 0$, отклонение этой величины от объемного значения уменьшается до нуля при утолщении прослойки.

§ 6. Влияние молекулярной шероховатости на свойства приповерхностных слоев жидкости

В предыдущем параграфе были рассмотрены изменения свойств жидких прослоек при условии, что взаимодействие частиц с границей определено законом (8.5.1). Однако микроструктурные эффекты, проявляющиеся при перекрытии приповерхностных слоев жидкости, становятся существенными в случае, если поперечные размеры системы сравнимы с эффективным диаметром частиц жидкости. Использование приближения молекулярной гладкости ограни-

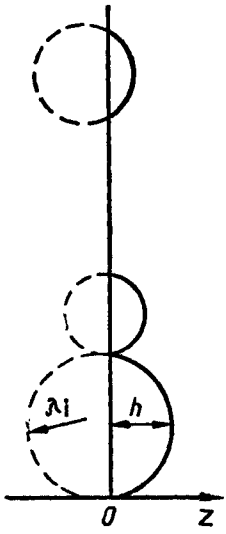


Рис. 8.8. Модель шероховатой поверхности твердого тела.

чивающих поверхностей при таких условиях перестает быть корректным, поэтому необходимо учитывать структуру границ твердого тела. Исследование изменения свойств приповерхностных слоев жидкости с учетом молекулярной шероховатости ограничивающих поверхностей было выполнено в работе [20].

Рассмотрим взаимодействие частиц жидкости с активными центрами, расположенными на ограничивающей поверхности. Пусть энергия взаимодействия с i-м активным центром описывается потенциалом $\varphi(\mathbf{r}_i)$, где r_i — расстояние от центра масс частицы до активного центра. Тогда энергия частицы в поле поверхности

$$\Phi(x,\ s,\ t) = \sum_i \varphi(r_i). \qquad (8.6.1)$$

Здесь x, s, z — декартовы координаты рассматриваемой частицы. Расположим координатные оси таким образом, чтобы ось была перпендикулярна ограничивающей поверхности.

Введем эффективный потенциал поверхности

$$e^{-\frac{\psi(t)}{kT}} = \frac{1}{s}\int_s e^{-\frac{\Phi(x,s,t)}{kT}}\,dx\,ds. \qquad (8.6.2)$$

В целях упрощения описания взаимодействия частиц с активными центрами поверхности определим размер λ_i, на который может приблизиться центр масс частицы к i-му активному центру:

$$\lambda_i = \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\varphi(r_i)}{kT}}\right) dr_i. \qquad (8.6.3)$$

Из (8.6.3) следует, что молекулярная шероховатость границы твердого тела может моделироваться ограничением движения центров масс частиц с поверхностью, образованной сферами радиуса λ_i, которые пересекаются плоской поверхностью (см. рис. 8.8). Тогда потенциал взаимодействия частиц с ограничивающей поверхностью имеет вид

$$e^{-\frac{\Phi(x,y,t)}{kT}} = \begin{cases} 0, & \{x,\ y\} \in S'(z) \text{ или } z < 0, \\ 1, & \{x,\ y\} \in S''(z). \end{cases} \qquad (8.6.4)$$

Здесь S — площадь проекции ограничивающей поверхности на плоскость xy; $S'(z)$ — площадь сечения сфер, моделирующих шероховатость, параллельных xy. Подставляя (8.6.4) в (8.6.2), находим

$$e^{-\frac{\psi(t)}{kT}} = \frac{1}{S}\int_{S''} dx\,dy = \frac{1}{S}\left[\int_S dx\,dy - \int_{S'} dx\,dy\right] = 1 - \tau(z), \qquad (8.6.5)$$

где $\tau(z) = \dfrac{S'(z)}{S}$.

Рассмотрим для простоты случай, когда активные центры одинаковы, т. е. в (8.6.3) $\lambda_i = \lambda$. Пусть все центры сфер радиуса λ расположены случайным образом на плоскости с поверхностной плотностью $\varkappa$ и расстояние от этой плоскости до плоскости $z = 0$ равно $\lambda - h$. Тогда из (8.6.5) следует

$$\tau(z) = \pi\varkappa\left[2(h-z)\lambda - (h-z)^2\right] H(h-z), \qquad (8.6.6)$$

где $H(\lambda)$ — функция Хевисайда. Центры сфер могут располагаться и более сложным образом. Например, пусть центры сфер равномерно распределены между плоскостями $z = -\lambda$ и $z = -\lambda + h$ $(h \leqslant \lambda)$. Тогда из (8.6.5) получим

$$\tau(z) = \frac{\pi\varkappa}{h}\left[\lambda(h-z)^2 - \frac{1}{3}(h-t)^3\right] H(h-z). \qquad (8.6.7)$$

Итак, в соответствии с (8.6.5), (8.6.6) и (8.6.7) учет молекулярной структуры поверхности может быть проведен при введении дополнительно к потенциалу идеальной поверхности $(z = 0)$ короткодействующего потенциала, который является полиномиальной функцией от расстояния до этой поверхности.

Рассмотрим изменение унарной функции жидкости у поверхности под влиянием молекулярной шероховатости. Определим эту функцию в большом каноническом ансамбле:

$$F_1(z) = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=1}^{\infty}\frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{(N-1)!}\int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{U_N + \sum\limits_{i=1}^{\infty} x(z)}{kT}}, \qquad (8.6.8)$$

где U_N — энергия системы N частиц у идеальной поверхности; μ — химический потенциал; Ξ — статистическая сумма (8.4.38). С учетом (8.6.5) перепишем (8.6.8) в виде

$$F_1(z) = [1-\tau(z)]\frac{\sum\limits_{N=1}^{\infty}\frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{(N-1)!}\int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{U_N}{kT}}\prod\limits_{i=1}^{N}[1-\tau(z_i)]}{\sum\limits_{N=0}^{\infty}\frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{N!}\int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{U_N}{kT}}\prod\limits_{i=1}^{N}[1-\tau(z_i)]}. \qquad (8.6.9)$$

При $\tau(z) \equiv 0$ (8.6.9) определяет унарную функцию жидкости у идеальной поверхности, которую обозначим $F_i^0(z)$. Раскрывая произведения под знаками интеграла в (8.6.9) и изменяя порядок суммирования, получаем

$$F_1(z) = [1-\tau(z)] \times$$

$$\times \frac{F_1^0(z) + \sum\limits_{N=1}^{\infty}\frac{(-)^{N-1}}{(N-1)!}\int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \tau(z_1)\ldots\tau(z_N) F_N^0(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)}{1 + \sum\limits_{N=1}^{\infty}\frac{(-)^N}{N!}\int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \tau(z_1)\ldots\tau(z_N) F_N^0(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)}. \qquad (8.6.10)$$

Здесь $F_N^{\cup}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ — корреляционная функция жидкости N-го порядка у идеальной поверхности. Считая, что $\tau(z)$ мало, находим из (8.6.10), ограничиваясь линейными членами, выражение

$$F_1(z) = F_1^0(z)\{1 - \tau(z)\} - \int d\mathbf{r}_1 \tau(z_1)[F_1^{\cup}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - F_1^{\cup}(z) F_1^0(z_1)]. \quad (8.6.11)$$

Воспользуемся суперпозиционным приближением (8.5.17), тогда из (8.6.11) следует

$$F_1(z) = F_1^{\cup}(z)\{1 - \tau(z) - \int d\mathbf{r}_1 \tau(z_1) F_1^0(z_1)[1 - g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)\}. \quad (8.6.12)$$

После приведения (8.6.12) к удобному для интегрирования виду запишем окончательное выражение для определения унарной функции

$$F_1(z) = F_1^0(z)\left\{1 - \tau(z) - 2\pi \int_0^h dz_1 \tau(z_1) F_1^0(z_1) \int_{|z-z_1|}^{\infty} dtt\,[1 - g(t)]\right\}. \quad (8.6.13)$$

Отсюда видно, что при $z \to \infty$ $F_1(z) \to F_1^0(z)$, т. е. на бо́льших по сравнению с длиной действия поверхностного потенциала расстояниях, молекулярная структура поверхности, которая учитывается короткодействующим потенциалом, не оказывает существенного влияния на локальные свойства жидкости. Поэтому полученные в § 5 гл. 8 асимптотические оценки свойств жидкости в прослойках сохраняют свою силу и для случая границ с молекулярной шероховатостью. Заметное изменение локальной плотности наблюдается только у поверхности. Причем второе слагаемое в (8.6.13) соответствует однозначным эффектам в поле поверхности, а следующее слагаемое обусловлено коллективными изменениями микроструктуры жидкости под влиянием молекулярной шероховатости поверхности.

Для исследования изменения свойств жидких прослоек, ограниченных шероховатыми поверхностями, выполнялся расчет методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле. В уравнении (8.6.13) не конкретизируется потенциал межчастичного взаимодействия, характер взаимодействия определяет вид функции $F_1^0(t)$ и $g(t)$. С целью сравнения полученных результатов с данными для идеально гладких поверхностей выберем потенциал межчастичного взаимодействия вида (8.1.14). Потенциал взаимодействия с поверхностью определен таким образом. Из (8.6.13), (8.6.1) и (8.6.7) следует, что качественное изменение локальной плотности (8.6.12) слабо зависит от конкретного распределения активных центров на границе. Поэтому выберем модель поверхности твердого тела в виде, который приводит к эффективному потенциалу (8.6.6). При этом активные центры поместим в узлах квадратной решетки с постоянной a:

$$\left.\begin{aligned} x_m &= ma, \\ y_n &= na, \end{aligned}\right\} \; m \text{ и } n \text{ — целые числа.}$$

Для данной частицы жидкости с координатами (x, y, z) положение ближайшего центра источника шероховатости определяется так:

$$m = \left[\frac{x}{a} + \frac{1}{2}\right], \quad n = \left[\frac{y}{a} + \frac{1}{2}\right],$$

где квадратные скобки означают функцию выделения целой части числа. Тогда потенциальное поле поверхности определяется соотношением

$$e^{-\frac{\Phi(x_1),t}{kT}} = \begin{cases} 0, & z > 0 \text{ или } \lambda > d, \\ 1, & z \leqslant 0 \text{ и } \lambda < d, \end{cases} \tag{8.6.14}$$

где $d^2 = (x - ma)^2 + (y - na)^2 + z^2$. Заметим, что при исследовании периодических граничных условий размеры элементарной ячейки вдоль неограниченных направлений должны быть кратны величине a.

Расчет выполнялся при значении химического потенциала, соответствующего плотности в объемной фазе $\rho_0\sigma^3 = 0{,}5$, $\lambda = \sigma$ и $h = 0{,}2\sigma$ (σ — диаметр частиц жидкости). На рис. 8.9 приведены результаты расчета профиля локальной плотности для прослойки с толщиной $H = 5{,}2\sigma$. Для рассматриваемой системы при обработке данных, полученных методами вычислительного эксперимента, локальную плотность числа частиц можно определить двумя способами. Обычное определение, которое согласуется с (8.6.9) и (8.6.13), имеет вид

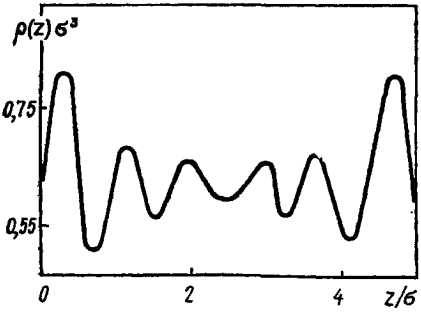
$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{S\Delta z}, \tag{8.6.15}$$

где Δz — толщина слоя, содержащего $N(z)$ частиц. Локальная плотность, определенная согласно (8.6.15) в результате обработки результатов расчета, уменьшается у границ прослойки (см. рис. 8.9) в соответствии с формулой (8.6.15) и вследствие влияния эффективного потенциала шероховатой поверхности.

Можно также определить локальную плотность, рассматривая не слои, параллельные границам, как это сделано в (8.6.15), а учитывая только объем $\Delta V(z, \Delta z)$, доступный центрам масс частиц:

$$\rho_1(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{\Delta V(z, \Delta z)}. \tag{8.6.16}$$

Результаты обработки данных вычислительного эксперимента согласно (8.6.16) приведены на рис. 8.10. Видно, что локальная плотность



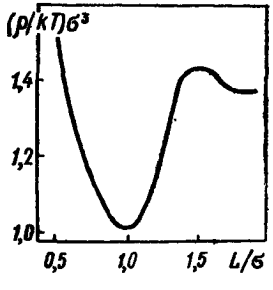


Рис. 8.9. Локальная плотность прослойки для систем частиц с жестким кором и шероховатыми границами.

Рис. 8.10. Зависимость давления на границы прослойки от размеров системы.

увеличивается по мере приближения к границам прослойки, причем ее контактное значение несколько превышает полученное при расчете свойств системы с идеально гладкими поверхностями. Это связано с кривизной границы у шероховатой поверхности.

На рис. 8.10 показана зависимость давления на ограничивающие поверхности от толщины прослойки. Для рассматриваемой системы давление определяется согласно (1.29):

$$\frac{p}{kT} = \frac{\langle \Delta N(z, \zeta) \rangle}{\rho \zeta}. \qquad (8.6.17)$$

Здесь $\langle \Delta N(z, \zeta) \rangle$ — среднее число частиц, которые находятся между шероховатой поверхностью и ее огибающей, проходящей на расстоянии ζ от поверхности.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что колебательный характер зависимости давления от размеров системы сохраняется в присутствии границ с молекулярной шероховатостью.

На рис. 8.11 представлены результаты расчета зависимости адсорбции Γ_σ и флуктуации числа частиц $\varkappa_i = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$ от толщины прослойки. Характер этих зависимостей согласуется с зависимостями, полученными для системы с идеально гладкими поверхностями.

Таким образом, влияние молекулярной шероховатости граничных поверхностей не вызывает существенного изменения микроструктуры дефектов в приповерхностных слоях жидкости и в тонких жидких прослойках.

§ 7. Селективные свойства ограниченных объемов

Одной из актуальных задач статистической теории жидкостей в гетерогенных системах является выяснение природы селективности мембран, используемых для разделения растворов. Анализ экспериментального материала [10] показывает, что селективность полупроницаемых мембран существенно зависит от свойств воды в мембранной фазе. Поперечные размеры пор в обратноосмотической мембране сравнимы с размерами переходного слоя на границе поверхность мембраны — раствор [363]. Поэтому в селективные свойства каналов мембран могут давать вклад эффекты, связанные с различием размеров частиц компонентов смеси.

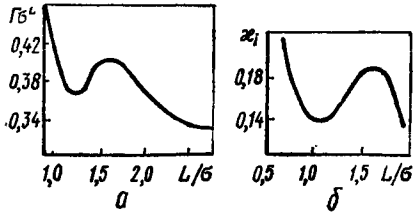


Рис. 8.11. Зависимость адсорбции на границах прослойки (*а*) и флуктуации числа частиц в жидкой прослойке (*б*) от ее толщины.

Рассмотрим двухсортную систему твердых сфер, находящихся в канале мембраны. Потенциалы взаимодействия в данном случае имеют вид

$$\exp(-\beta\varphi_{\alpha\beta}(r)) = \begin{cases} 0, & r < \sigma_{\alpha\beta}, \\ 1, & r > \sigma_{\alpha\beta}, \end{cases} \qquad (8.7.1)$$

где r — расстояние между центра-

ми масс частиц; $\sigma_{\alpha\beta}$ — параметры потенциала ($\sigma_{\alpha\alpha} \equiv \sigma_\alpha$), для которых будем предполагать справедливыми условия аддитивного приближения

$$\sigma_{\alpha\beta} = {}^1/_2 (\sigma_\alpha + \sigma_\beta). \tag{8.7.2}$$

В объемной фазе равновесные свойства хорошо описываются на основе феноменологического уравнения состояния

$$\pi\beta p = \xi_0/(1-\xi_3) + 3\xi_1\xi_2/(1-\xi_3)^2 + \frac{3\xi_2^2(1-\xi_3/3)}{(1-\xi_3)^3} \tag{8.7.3}$$

вплоть до плотностей $\rho = \rho_{1B} + \rho_{2B} \simeq 0{,}8$. Здесь $\xi = \sum_\alpha \pi/6\ \rho_{\alpha\beta}\sigma_\alpha^k$. Параметрами при описании объемной фазы являются: ρ_{1B} и ρ_{2B} — плотности числа частиц первого и второго сорта; $\nu = \sigma_2/\sigma_1$ — отношение их диаметров. Избирательные свойства ограниченного объема (канала) по отношению к частицам сорта α характеризуются коэффициентом разделения φ_α:

$$\varphi_\alpha = 1 - x_\alpha/x_{\alpha B}, \tag{8.7.4}$$

где $x_\alpha = \dfrac{\rho_\alpha}{\rho_1+\rho_2}$; $x_{\alpha B} = \dfrac{\rho_{\alpha B}}{\rho_{1B}+\rho_{2B}}$ — относительные концентрации частиц данного сорта в канале и объемной фазе соответственно. Условие $\varphi_\alpha > 0$ (<0) означает обеднение (обогащение) частицами сорта α ограниченного объема по отношению к объемной фазе.

Рассмотрим случай, когда частицы разных сортов сильно отличаются размерами: $\nu = \sigma_2/\sigma_1 = 0$. При этом потенциал взаимодействия частиц со стенками определяется таким образом:

$$\exp\{-\beta\psi_\alpha(z)\} = \begin{cases} 0, & z < \delta_\alpha;\quad z > H - \delta_\alpha, \\ 1, & \delta_\alpha < z < H - \delta_\alpha, \end{cases} \tag{8.7.5}$$

где параметры $\delta_\alpha \geqslant 0$ характеризуют минимальные расстояния, на которые частицы различных компонентов раствора могут приблизиться к поверхности мембраны при заданной температуре. Эти параметры, вообще говоря, не связаны между собой и с параметрами $\sigma_{\alpha\beta}$. Поверхность мембраны совпадает с разделяющей поверхностью Гиббса [280], выбранной так, чтобы адсорбция молекул мембраны была равна нулю. Статистическая сумма в этом случае запишется в виде

$$\Xi = \sum_{N_1,N_2=0}^{\infty} \frac{f_1^{N_1} f_2^{N_2}}{N_1!\,N_2!} \int_{V_1} (d\mathbf{r}_1)^{N_1} \int_{V_2} (d\mathbf{r}_2)^{N_2} \exp\left\{-\beta\left[\sum_{i>j=1}^{N_1} \varphi_{11}(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i,j=1}^{N_1,N_2} \varphi_{12}(\mathbf{r}_{ij})\right]\right\}, \tag{8.7.6}$$

где $\mathbf{r}_\alpha^i = \{x_\alpha^i, y_\alpha^i, z_\alpha^i\}$ — радиус-вектор центра масс i-й частицы сорта α; $f_\alpha = \dfrac{\exp(\beta\mu_\alpha)}{\Lambda_\alpha^3}$ — коэффициент активности; $V_\alpha = V - 2\delta_\alpha S$ — объем, доступный центрам масс молекул компонента α раствора. Интегрирование по координатам $\mathbf{r}_2$ может быть легко выполнено, если заме-

тить, что при заданной конфигурации $(\mathbf{r}_1)^{N_1}$ частиц первого компонента объем, доступный для частиц второго сорта, определяется так:

$$v = V_2 - \sum_{i=1}^{N_1} \tau(z_i), \tag{8.7.7}$$

где $\tau(z) = \pi/6\,\sigma_1^3 - \psi(z)$ — часть объема большой сферы с центром в точке $r\{x, y, z\}$, лежащая внутри V_2. Функция $\psi(z) = U(z) + U(H - z)$, где

$$U(z) = \begin{cases} 0, & z \geqslant \delta_2 + \sigma/2, \\ \pi/3\,(\sigma_1/2 + \delta_2 - z)(\sigma_1 - \delta_2 + z), & |z - \delta_2| \leqslant \sigma_1/2, \\ \pi/6\sigma_1^3, & z \leqslant \delta_2 - \sigma_1/2. \end{cases} \tag{8.7.8}$$

С учетом изложенного получим равенство

$$\Xi = \sum_{N_1, N_2=0}^{\infty} \frac{f_1^{N_1} f_2^{N_2}}{N_1!\,N_2!} \int (d\mathbf{r}_1)^{N_1} \exp\left\{-\beta \sum_{i>j=1}^{N_1} \varphi_{11}(\mathbf{r}_{ij})\right\} v_2^{N_2}, \tag{8.7.9}$$

которое после выполнения суммирования по N_2 переходит в такое:

$$\Xi = \Xi_{\text{ид}}(f_2, V_2)\,\Xi_{HS}(f^*, V_1 \mid \psi^*). \tag{8.7.10}$$

Здесь $\Xi_{\text{ид}}(f_2, V_2) = \exp(f_2 V_2)$ — статистическая сумма идеального газа с активностью f_2 в объеме V_2, а

$$\Xi_{HS}(f^*, V_1 \mid \psi^*) = e^{-\beta\Omega_{HS}} -$$

$$-\sum_{N=0}^{\infty} \frac{f^{*N}}{N!} \int_{V_1} (dr_1)^{N_1} \exp\left\{-\beta\left[\sum_{i>j=1}^{N} \varphi_{11}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N} \psi(z)\right]\right\} \tag{8.7.11}$$

есть статистическая сумма однокомпонентной системы частиц с диаметром σ_1 и активностью $f^* = f_1 \exp\left\{-\frac{\pi}{6}\sigma_1^3 f_2\right\}$ во внешнем поле $\psi^*(z)$, определяемом соотношением

$$\psi^*(z) = \beta^{-1} f_2 \psi(z), \quad \delta_1 \leqslant z \leqslant H - \delta_1. \tag{8.7.12}$$

Таким образом, в данном случае задача для двухкомпонентной системы твердых сфер внутри канала с идеальными стенками сводится к задаче с одним сортом частиц, находящимся во внешнем поле.

Используя выражение (8.7.10), можно свойства рассматриваемой системы связать со свойствами однокомпонентной системы твердых сфер с диаметром σ_1 во внешнем поле ψ^* (8.7.12). Для плотностей ρ_1 и ρ_2 компонентов в канале с помощью формулы

$$\langle N_\alpha \rangle = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_\alpha}\right)_{V,S,T,\mu_\beta} \tag{8.7.13}$$

получаем

$$\begin{aligned} \rho_1 = \langle N_1\rangle/V_1 &= -\left(\frac{\partial\Omega_{HS}}{\partial\mu_1}\right)_{V,S,T,\mu_2} = \rho(f^* \mid \psi^*), \\ \rho_2 = \langle N_2\rangle/V_2 &= f_2 - \left(\frac{\partial\Omega_{HS}}{\partial\mu_2}\right)_{V,S,T,\mu_1} = \\ &= f_2\left[1 - \pi/6\sigma_1\rho(f^* \mid \psi^*)\frac{V_1}{V_2} + \frac{\langle\psi\rangle}{V_2}\right], \end{aligned} \tag{8.7.14}$$

где

$$\langle\psi\rangle = \int_{V_1} \rho_1(z \mid \psi^*)\,\psi(z)\,d\bar{R};$$

$$\rho(f^* \mid \psi^*) = V_1^{-1} \int_{V_1} \rho_1(z \mid \psi^*)\,d\bar{R}; \qquad (8.7.15)$$

$\rho_1(z \mid \psi^*)$ — унарная функция однокомпонентной системы, нормированная на среднее число частиц. Эта функция совпадает с унарной функцией частиц первого компонента смеси. Из формул (8.7.14) при $H \to \infty$ следуют выражения для плотностей в объемной фазе через соответствующую плотность $\rho_B(f^*)$ однокомпонентной системы:

$$\rho_{1B} = \rho_B(f^*),$$
$$\rho_{2B} = f_2[1 - \pi/6\sigma_1^3\rho_B(f^*)]. \qquad (8.7.16)$$

При выполнении условия $\delta_1 \geqslant \delta_2 + \frac{\sigma_1}{2}$ из выражения (8.7.12) вытекает, что $\psi^*(z) \equiv 0$ для всех $z \geqslant \delta_1$. Тогда

$$\Xi_{HS}(f^*, V_1 \mid \psi^*) = \Xi_0(f^*, V_1), \qquad (8.7.17)$$

где $\Xi(f^*, V_1)$ соответствует системе, ограниченной идеальными стенками. Если $\delta_1 < \delta_2 + \sigma_1/2$, то для расчета свойств системы во внешнем поле удобно воспользоваться термодинамической теорией возмущений. Разлагая Ω_{HS} в выражении (8.7.11) в ряд по внешнему полю ψ^* и ограничиваясь членами второго порядка, получаем

$$\Omega_{HS} = \Omega_0 + \langle\psi^*\rangle_0 - \beta/2\,(\langle\psi^{*2}\rangle_0 - \langle\psi_0^*\rangle^2), \qquad (8.7.18)$$

где $\Omega_0 = -\beta^{-1} ln\,\Xi_0(f^*, V)$; скобки $\langle\ldots\rangle_0$ означают усреднение по состояниям невозмущенной системы:

$$\langle x_0\rangle = \Xi_0^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(f^*)^N}{N!} \int_{V_1^N} (dR_1)^N \exp\left[-\beta \sum_{i>j=1}^{N} \varphi_{11}(r_{ij})\right] x. \qquad (8.7.19)$$

Условие применимости разложения (8.7.18) заключается в том, чтобы средняя энергия возмущения на одну частицу была мала по сравнению с β^{-1}. Для данной задачи это означает, что должно выполняться неравенство

$$\beta\psi^*(\delta_1)\frac{\delta_2 + \sigma_1/2 - \delta_1}{H - 2\delta_2} \equiv f_2(\delta_2 + \sigma_1/2 - \delta_1)^3 \frac{\sigma_1 - \delta_2 + \delta_1}{H - 2\delta_1} \ll 1. \qquad (8.7.20)$$

Унарную функцию $\rho_1(z \mid \psi^*)$ находим из выражения (8.7.18) функциональным дифференцированием по внешнему полю. С точностью до линейных членов по ψ^* записываем

$$\rho_1(z \mid \psi^*) = \frac{\delta\Omega_{HS}}{\delta\psi^*(z)} \simeq \rho_1^0(z) - \beta\left\{\rho_1^0(z)\,\psi^*(z) + \right.$$

$$\left. + \int_{V_1} d\bar{R}_1\psi^*(z_1)[\rho_2^0(\bar{R}, \bar{R}_1) - \rho_1^0(z)\,\rho_1^0(z_1)]\right\} = \rho_1^0(z) - \beta\left\{\rho_1^0(z)\,\psi^*(z) + \right.$$

$$\left. + \int dS_1 \int_{\delta_1}^{l} dz_1 U(z_1) + [\rho_2^0(\bar{R}, \bar{R}_1) + \rho_2^0(\bar{R}, \bar{R}_1^*) - 2\rho_1^0(z)\,\rho_1^0(z_1)]\right\}, \qquad (8.7.21)$$

где индексом 0 отмечены функции нулевого приближения; $\rho_2(\bar{R}_1, \bar{R}_2)$ — двухчастичная корреляционная функция; $l = \min\{H/2, \delta_2 + \sigma_1/2\}$; $R_1^* = \{x_1, y_1, H - z_1\}$; $\int dS_1 = \iint\limits_S dx_1 dy_1$.

Члены разложения (8.7.18) также можно выразить через корреляционные функции невозмущенной системы. Используя выражение (8.7.19), получаем

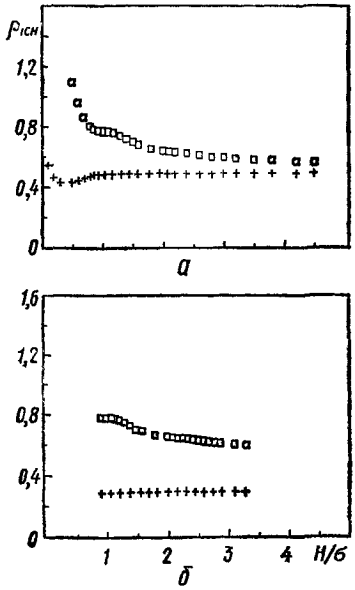
$$\langle\psi^*\rangle_0 = \int\limits_{V_2} \rho_1^0(z)\,\psi^*(z)\,d\bar{R} = 2S\int\limits_{\delta_1}^{l} \rho_1(z)\,U(z)\,dz,$$

$$\langle\psi^{*2}\rangle_0 = \int\limits_{V_1} \rho_1^0(z)\,[\psi^*(z)]^2\,d\bar{R} + \int\limits_{V_1^2} d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \rho_2^0(\bar{R}_1, \bar{R}_2)\,\psi^*(z_1)\,\psi^*(z_2) =$$

$$= 2S\int\limits_{\delta_1}^{l} \rho_1^0(z)\,U^2(z)\,dz + 2\int dS_1 \int dS_2 \times$$

$$\times \int\limits_{\delta_1}^{l} dz_1 \int\limits_{\delta_1}^{l} dz_2 U(z_2)\,[\rho_2^0(\bar{R}_1, \bar{R}_2) + \rho_2^0(\bar{R}_1, \bar{R}_2^*)]. \qquad (8.7.22)$$

Функции $\rho_1^0(z)$ и $\rho_2^0(\bar{R}_1, \bar{R}_2)$ можно найти из решения интегральных уравнений [134] или аппроксимацией численных данных, найденных методом Монте-Карло. Используя эти функции, можно рассчитывать



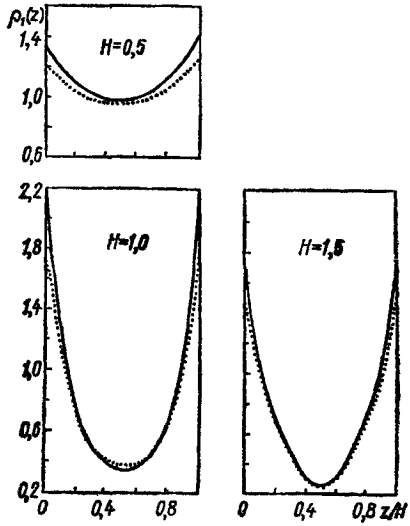


Рис. 8.12. Зависимость средней плотности в канале от толщины канала: $а$ — $L/\sigma = 0{,}5$; $б$ — $0{,}3$.

Рис. 8.13. Микроплотности частиц первого сорта в двухкомпонентной системе (сплошные линии) по ограниченному направлению для прослоек различной толщины и микроплотности однокомпонентной системы (точки) твердых сфер.

термодинамические свойства двухкомпонентной системы в ограниченном объеме при $\nu = 0$.

Для моделирования поведения бинарной смеси твердых сфер в ограниченном объеме применялся метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле. Исходными параметрами в данной задаче являются следующие приведенные величины: активности $\tilde{f}_\alpha = f_\alpha \sigma_\alpha^3$ частиц первого и второго сорта, отношение диаметров частиц ν, ширина канала $\tilde{H} = H/\sigma_1$, а также параметры δ_1 и δ_2 потенциала взаимодействия частиц со стенками канала. Равновесные значения объемных плотностей восстанавливались из зависимостей μ_α (ρ_{1B}, ρ_{2B}) химических потенциалов от названных плотностей. Эти зависимости получались на основе уравнения состояния (8.7.3). Параметры δ_1 и δ_2 выбирались равными нулю.

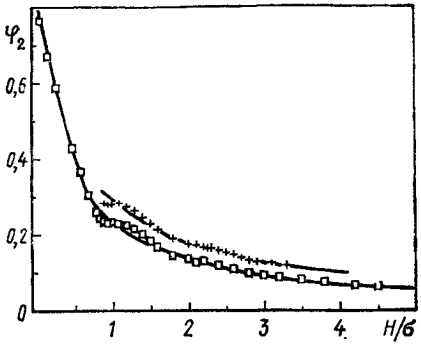


Рис. 8.14. Зависимость распределения второго компонента от толщины прослойки:
□ — $\rho_{2B} = 0{,}5$; + — $\rho_{2B} = 0{,}3$.

На рис. 8.12 приведены зависимости средней плотности в канале от толщины канала, на рис. 8.13 показаны унарные функции частиц первого и второго сорта для различных расстояний между ограничивающими поверхностями, а также унарная функция частиц первого сорта для однокомпонентной системы с активностью f_1^*, но для идеальных поверхностей. Отметим, что внутри канала микроплотность частиц первого сорта практически совпадает с микроплотностью соответствующей однокомпонентной системы и лишь в пристеночном монослое незначительно превосходит последнюю, как и ожидалось исходя из вида эффективного потенциала (8.7.12). При оценке первой поправки (8.7.22) к термодинамическому потенциалу (8.7.18) использовались производные для унарной функции $\rho_1^0(z)$, получающиеся в приближении Перкуса—Йевика (см., например, работу [280]).

На рис. 8.14 приведена зависимость коэффициента распределения от толщины прослойки для двух значений плотности второго компонента: $\rho_{2B} = 0{,}3$ и $\rho_{2B} = 0{,}5$. Как видно из рисунка, тонкие прослойки обладают в данном случае избирательностью по отношению к частицам большего размера, т. е. они обогащаются частицами с большими размерами. Интересно отметить, что при заданных параметрах объемной фазы наблюдается не только относительное, но и некоторое абсолютное понижение плотности второго компонента. Для сравнения на рисунке приводятся зависимости коэффициента распределения от толщины, полученные в первом порядке теории возмущений с использованием формул (8.7.14), (8.7.18) и (8.7.21). Эти результаты хорошо соответствуют расчетам методом Монте-Карло, за исключением случая тонкой структуры в виде осциллирующего вклада.

§ 8. Адсорбция твердых сфер на идеальной стенке

Для бинарной смеси твердых сфер в объемной фазе имеются три независимых параметра (по сравнению с одним параметром для односортного случая): ρ_{1B} и ρ_{2B} — плотности числа частиц и $\nu = \sigma_2/\sigma_1$ — отношение их диаметров. Равновесные свойства в объемной фазе хорошо описываются с помощью феноменологического уравнения состояния (8.7.3).

Термодинамический потенциал для рассматриваемой ограниченной системы

$$\Omega = -pV + 2S\gamma. \tag{8.8.1}$$

Здесь γ — поверхностное натяжение жидкости твердых сфер во внешнем поле; $V = LS$. Из (8.8.1) получаем

$$\langle N_\alpha \rangle = \rho_{\alpha B} V + 2S\Gamma_\alpha, \tag{8.8.2}$$

где адсорбция относительно поверхности твердого тела (плоскости $z = 0$ и $z = L$) имеет вид

$$\Gamma_\alpha = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_\alpha}\right)_{\mu_B T} = \frac{D(\gamma, \mu_B)}{D(\rho_{1B}, \rho_{2B})} \Big/ \frac{D(\mu_B, \mu_\alpha)}{D(\rho_{1B}, \rho_{2B})}\,\alpha \neq \beta. \tag{8.8.3}$$

Определим избыток c_{ρ_α} поверхностей плотности числа частиц сорта α в канале по отношению к объемной фазе:

$$\rho_\alpha = \rho_{\alpha B} + \frac{c_{\rho_\alpha}}{V_\alpha} S, \tag{8.8.4}$$

где $\rho_\alpha = \langle N_\alpha \rangle / V_\alpha$ — плотность числа частиц в канале; $V_\alpha = V - 2\sigma_\alpha S$. Сравнивая (8.8.2), записываем

$$c_{\rho\alpha} = 2\Gamma_\alpha + 2\rho_{\alpha B}\delta_\alpha. \tag{8.8.5}$$

Здесь заметим следующее. Результаты численных расчетов свойств однокомпонентной и двухкомпонентной систем твердых сфер в канале с идеальными стенками показывают, что взаимным влиянием этих стенок для таких систем можно пренебречь с большой степенью точности вплоть до расстояний $L_0 \approx (3 \div 4)\,\sigma$. Это означает, что вклады в поверхностные свойства системы от обеих поверхностей при $L \geqslant L_0$ аддитивны. В частности, поверхностное натяжение γ рассматриваемой базисной системы равно поверхностному натяжению γ_0 твердых сфер на границе с идеальной стенкой в случае отсутствия второй поверхности.

Величину γ_0 приближенно можно получить в рамках метода масштабной частицы. Представим, что каждая частица сорта α окружена сферой радиусом

$$\delta_\alpha = \frac{\sigma_\alpha}{2} + \varepsilon. \tag{8.8.6}$$

Сущность метода масштабной частицы состоит в вычислении термодинамической работы W, совершаемой системой, при возникновении в жидкости (в результате спонтанной флуктуации) сферической

полости радиусом $R \to \infty$. Используя соотношение

$$dW(R) \approx 4\pi R^2 dRp - \gamma_0 8\pi R dR, \tag{8.8.7}$$

получаем давление в объемной фазе

$$\frac{\pi p}{6kT} = \frac{\xi_0}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3}{(1-\xi_3)^2} \tag{8.8.8}$$

и поверхностное натяжение

$$\frac{2\pi}{3kT}\gamma_0(\varepsilon = 0) = \frac{2\xi_1}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_2^2}{(1-\xi_3)^2}. \tag{8.8.9}$$

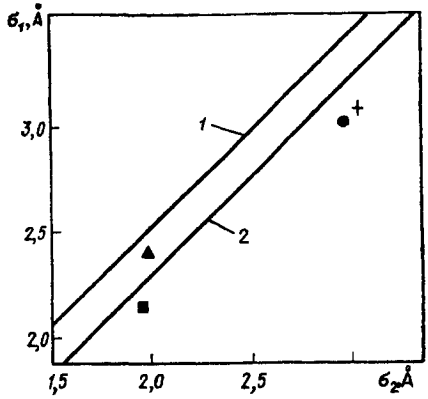


Рис. 8.15. Зависимости параметра σ_α при экспериментальных значениях σ_1 и σ_2 для смесей Ne — Ar (*1*) и Ar — Ar (*2*).

Точки — пары (σ_1, σ_2) для различных поверхностей.

При рассмотрении однокомпонентной системы с помощью (8.8.9) для произвольных значений $\delta \geqslant 0$ (при заданном σ) можно записать

$$\gamma_N\left(\delta - \frac{\sigma}{2}\right) = \gamma\left(-\frac{\sigma}{2}\right) + p\delta = -\frac{9kT}{2\pi\sigma^2}\frac{\eta^2(1+\eta)}{(1-\eta)^3} + p\delta, \tag{8.8.10}$$

где $\gamma_0\left(-\frac{\sigma}{2}\right)$ — поверхностное натяжение на границе с вакуумом. В случае нескольких компонентов метод масштабной частицы позволяет получать γ_0 лишь для тех значений параметра δ_α, которые связаны условием (8.8.6) с параметром σ_α (рис. 8.15).

Из (8.8.3) с использованием (8.8.8), (8.8.9) и выражения

$$\mu_\alpha = kT\left\{1n\rho_\alpha\Lambda_\alpha^3 - 1n(1-\xi_3) + \frac{3\xi_2}{1-\xi_3}\sigma_\alpha + \left[\frac{3\xi_1}{1-\xi_3} + \frac{9\xi_2^2}{2(1-\xi_3)^2}\right]\sigma_\alpha^2 + \frac{\pi}{6}\frac{p}{kT}\sigma_\alpha^3\right\} \tag{8.8.11}$$

при вычислении якобианов получаем адсорбцию в приближении метода масштабной частицы

$$2\Gamma_\alpha^0(\varepsilon) = -\frac{1-\xi_3}{1-2\xi_3}\rho_{\alpha B}\sigma_\alpha + (-1)^\alpha\frac{\rho_{1B}\rho_B}{1+2\xi_3}(\sigma_1-\sigma_2)\sigma_3^3 - \alpha - 2\varepsilon\rho\alpha B. \tag{8.8.12}$$

При $L \geqslant L_0$ соотношение (8.8.12) совместно с (8.8.5), (8.8.4) позволяет определить плотность компонентов в канале.

§ 9. Концентрационная зависимость структурной составляющей расклинивающего давления в двухкомпонентной системе

В данном параграфе рассматривается влияние второго компонента на поведение изотермы расклинивающего давления в жидких смесях на примере двухкомпонентной системы твердых сфер в предельном

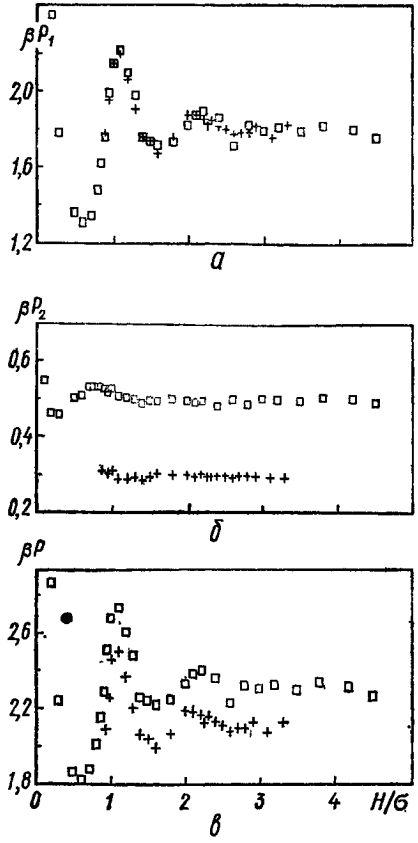


Рис. 8.16. Зависимость парциального давления частиц первого (*а*) и второго (*б*) компонентов, а также полного давления (*в*) в двухкомпонентной системе от толщины прослойки:
□ — $L/\sigma = 0{,}5$; + — 0,3.

случае $\nu = \sigma_2/\sigma_1 = 0$ (см. § 8 гл. 8). При этом рассматриваются тонкие прослойки, находящиеся в равновесии с объемной фазой с плотностями $\rho_{1B} = 0{,}5$, $\rho_{2B} = 0{,}3$ и $\rho_{1B} = 0{,}5$, $\rho_{2B} = 0{,}5$.

На рис. 8.16, *а*, *б* показаны зависимости парциального давления в тонких прослойках для таких систем от расстояния между ограничивающими поверхностями. Отметим, что в любом случае парциальное давление, связанное с каждым компонентом, имеет такую же качественную форму, как и давление в однокомпонентной системе твердых сфер. Интересно также то, что период осцилляций одинаков для обоих компонентов. Положение экстремумов в давлении второго компонента сдвинуто относительно экстремумов большего на величину, примерно равную половине диаметра частиц большего размера. Поэтому сильное отталкивание, которое наблюдается при малых толщинах прослоек, обусловлено первым компонентом (см. рис. 8.16, *в*). Амплитуда осцилляций давления первого компонента не изменяется с ростом концентрации частиц второго компонента, в то время как для частиц второго компонента с ростом равновесной плотности объемной фазы осцилляции давления резко увеличиваются. Из рис. 8.16, *в* видно, что осцилляции давления при двух значениях плотности частиц второго компонента имеют одинаковый период и положения экстремумов в этих функциях совпадают. Увеличение размеров частиц второго компонента приведет, по-видимому, к некоторому сдвигу экстремумов. Различие в фазах осцилляций давления разных компонентов не приводит к заметному уменьшению амплитуды при выбранных параметрах. При более высоких концентрациях частиц меньшего компонента осцилляции будут частично гаситься. Эти результаты показывают, что расклинивающее давление, которое определяется как разность давления в прослойке и равновесной объемной фазе, существенно зависит от состава жидкости, а не является просто функцией приведенной плотности, как видно на примере смеси частиц с жестким кором. Далее, период осцилляций расклини-

вающего давления в тонких прослойках и сильное отталкивание при малых расстояниях между ограничивающими поверхностями определяются в основном размерами частиц большего компонента. Теоретическое описание структуры жидкостей в малых объемах требует знания сил взаимодействия, возникающих между двумя твердыми телами, помещенными в жидкость. На протяжении ряда лет наиболее успешным было рассмотрение этих сил как суммы отталкивательных электростатических сил двойного слоя и притягивательных вандерваальсовых сил. Однако оба этих вида сил получались из теорий, рассматривающих жидкость как бесструктурный континуум. Если же рассматривать системы, в которых расстояние между границами раздела сравнимо с собственными размерами частиц, то континуальные теории будут плохим приближением и необходимо явно учитывать дискретную молекулярную структуру жидкости. Одним из удобных базисных приближений является рассмотрение жидкости как системы твердых сфер с резким различием в размерах частиц разных компонентов смеси. Однако модель твердых сфер, хорошо описывающая простые жидкости, применима к описанию воды и водных систем лишь отчасти, так как в ней не учитываются сильные направленные водородные связи, характерные для воды и образующие пространственную сетку. Поэтому для описания свойств воды и водных систем будут использованы более реалистические модельные потенциалы. И тем не менее сравнение результатов для воды и водных систем с моделью твердых сфер представляет не только методологический интерес, так как позволит выделить свойства воды, отличающие ее от простых жидкостей.

Для жидкости в тонких прослойках характерно пространственное упорядочение, проявляющееся в осцилляции микроплотности по ограниченному направлению. Это связано с изменением структуры жидкости вблизи ограничивающих поверхностей, одним из проявлений которого является расклинивающее давление, вернее, одна из составляющих расклинивающего давления — структурная составляющая, меняющая знак при колебаниях толщины прослойки жидкости.

§ 10. Структурное давление на стенки цилиндрической поры

Содержащаяся в пористом теле жидкость взаимодействует с поверхностью пор, что вызывает изменение ее структуры по сравнению с состоянием вне поля действия поверхностных сил. В плоских прослойках толщиной H такая структурная перестройка приводит, как было показано в предыдущих параграфах, к возникновению структурных сил. Для лиофильных поверхностей эти силы дают дополнительный вклад давления со стороны жидкости на границы прослойки, которые (в пористых телах с фазовыми контактами между частицами) уравновешиваются упругой реакцией материала стенок. В пористых телах силы структурного отталкивания, действуя вместе с другими составляющими поверхностных сил, устанавливают определенное равновесное состояние между подвижными частицами пористых тел.

Если форма тел с жестким скелетом (типа пористых адсорбентов, катализаторов и мембран) допускает использование модели плоских прослоек, то свойства заполняющих их жидкостей описываются рассмотренными выше закономерностями. Однако для описания структуры пористых тел чаще используется модель цилиндрических пор.

В случае очень тонких пор, соизмеримых с диаметром молекул, возникает необходимость учета эффектов, связанных с дискретностью молекулярной структуры жидкости. В работах [20, 113] приведены результаты исследования свойств жидкости в цилиндрических порах, радиус которых сравним с эффективным молекулярным диаметром. Для сравнения с полученными данными для плоских прослоек расчеты проводились в рамках модели частиц с жестким кором σ. Аналогично задавался и потенциал взаимодействия частиц с внутренней поверхностью цилиндра радиуса R:

$$e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} = \begin{cases} 1, & 0 < r < R, \\ 0, & r > R, \end{cases} \qquad (8.10.1)$$

где r — расстояние от центра масс частицы до оси цилиндра.

Такое задание потенциалов отвечает отсутствию сил дальнодействия. Взаимодействие молекул между собой и со стенкой сводится к короткодействующим силам отталкивания (непроницаемости).

Полученное выше для рассматриваемой модели решение для плоских прослоек показало, что осциллирующие структурные силы проявляются в вычислительном эксперименте при толщине прослоек $H \leqslant 4\sigma$. Такое «дальнодействие» связано с проявлением кооперативных свойств системы в малых объемах. Ясно, что характер проявления кооперативных свойств в системе должен зависеть от геометрии ее границ. Следует поэтому ожидать, что переход от плоских прослоек к цилиндрической поре может повлиять как на распределение молекул, так и на давление жидкости на ограничивающую поверхность.

Как и при исследовании свойств жидких прослоек, полагалось, что ограничения системы частиц с жестким кором при всех значениях радиуса находятся в равновесии с одной и той же объемной фазой. Это обеспечивалось проведением расчетов методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле. В расчетах использовалось значение химического потенциала, отвечающее безразмерной плотности числа молекул в объемной фазе, равной $\rho\sigma^3 = 0{,}5$. Этой плотности соответствует по уравнению Карнахана—Старлинга значение безразмерного давления в объемной фазе $\frac{p_B}{kT}\sigma^3 = 1{,}6$.

Средние значения плотности числа молекул в ограниченной системе можно представить в виде (8.3.7). Для цилиндрической поры величину адсорбции (см. (8.3.9)) запишем в форме

$$\Gamma = \frac{1}{R}\int_0^R [\rho(r) - \rho_B]\, r dr, \qquad (8.10.2)$$

где $\rho(r)$—локальная усредненная по времени плотность числа частиц в цилиндрической поре.

Расчеты показали, что значения адсорбции уже не изменяются при $R > 4\sigma$, при этом $\Gamma^{L}\sigma = 0{,}28$. Для плоских прослоек той же жидкости ранее получено такое же значение адсорбции в [10].

На рис. 8.17 приведены результаты расчета избыточных значений плотности, рассчитанных аналогично (8.5.22):

$$\Delta\rho\sigma^3 = \frac{\sigma^3}{R}[\Gamma(R) - \Gamma_0]. \qquad (8.10.3)$$

Здесь Γ_0 — асимптотическое значение величины адсорбции. Как видно из сравнения рис. 8.17 и 8.12, перекрытие граничных адсорбционных слоев с измененной плотностью происходит в цилиндрической поре раньше ($R < 4\sigma$), чем в плоской прослойке ($H < 2\sigma$). В цилиндрической поре наблюдается также более значительный рост средней плотности. Однако отличия носят только количественный характер, качественно они согласуются.

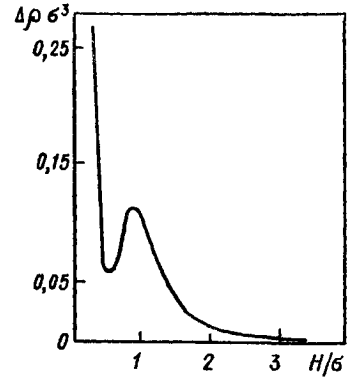


Рис. 8.17. Зависимость средней плотности числа частиц с жестким кором в цилиндрической поре от ее размеров.

Необходимо заметить, что в рамках моделей сплошной среды изменения средней плотности жидкости с варьированием размеров ограниченной системы происходят монотонно. Для малых значений R они следуют закону $\rho \sim \frac{1}{R^6}$, что вытекает из интегрирования полученного в [92] выражения для распределения плотности. При этом знак изменений плотности зависит от того, как взаимодействуют молекулы жидкости между собой и со стенками пор. При более сильном межмолекулярном взаимодействии в жидкости плотность вблизи стенок снижается, при более сильном взаимодействии молекул жидкости со стенками плотность растет [10].

Как следует из приведенных расчетов, плотность в жидкости в цилиндрической поре может возрастать и в отсутствие дальнодействующих молекулярных сил. Природа этого эффекта связана с кооперативными свойствами системы частиц с жестким кором, заполняющих ограниченное пространство. При этом в цилиндрических порах эффекты упаковки выражены резче, чем в плоских прослойках, что связано с влиянием кривизны, ограничивающей объем поверхности. Отметим, что аналогичный эффект наблюдается и на шероховатой поверхности, рассмотренной в § 9 гл. 8.

На рис. 8.18 представлены результаты расчетов давления на границы цилиндрической поры в функции ее радиуса. Расчет давления выполнялся как методом Монте-Карло в соответствии с (8.1.29), так и методом молекулярной динамики по формуле

$$\frac{p}{kT} = \frac{6}{R^2\langle\omega^2\rangle}\left\langle\sum_i u_i\right\rangle. \qquad (8.10.4)$$

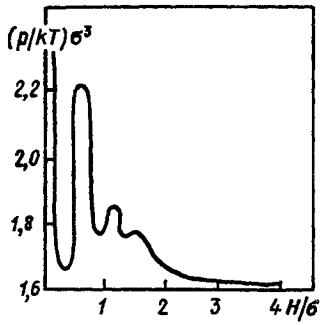


Рис. 8.18. Зависимость давления на границы цилиндрической поры от ее радиуса.

Здесь $\langle\omega^2\rangle$ — среднеквадратичная скорость частиц; угловые скобки означают усреднение по времени, суммирование проводится по столкновениям частиц с границей, при этом u_i — компонента скорости вдоль нормали к поверхности.

Сравнение полученных результатов с данными для плоской прослойки показывает, что переход к цилиндрической форме поры приводит к нерегулярным осцилляциям давления, что обусловлено особенностями упаковки и взаимного расположения сферических молекул в тонком цилиндре. Значения радиусов поры, отмеченные вертикальными штрихами на рис. 8.18, отвечают устойчивым состояниям системы по отношению к ее радиальным деформациям. Это означает, что в порах с нежесткими стенками система может самопроизвольно переходить в состояния, соответствующие ближайшему минимуму давления.

Избыточное микроструктурное давление жидкости на стенки, как и в случае плоской прослойки, проявляется при таких размерах системы, когда становятся существенными эффекты дискретности структуры жидкости. В отличие от плоских прослоек, где давление может быть и меньше, и больше объемного значения, в цилиндрических порах действует только положительное добавочное давление на стенки. При этой геометрии порового пространства необходима, следовательно, большая прочность каркаса пористого тела, чтобы противостоять его разрыву. Увеличение диаметра молекул ведет к более раннему (т. е. при больших абсолютных значениях радиуса пор R) возникновению дополнительного микроструктурного давления.

Таким образом, при переходе к малым расстояниям между твердыми коллоидными частицами или к очень тонким порам, кроме дальнодействующих поверхностных сил, следует учитывать также действие микроструктурных эффектов. Они приводят к появлению резко растущих с уменьшением расстояния между поверхностями сил, препятствующих контакту частиц. В тонких порах цилиндрической формы наблюдается резкая зависимость давления на стенки от радиуса пор, что может приводить к разрушению таких участков пористой структуры, где поры имеют размеры, совпадающие с максимумами возникающего микроструктурного давления.

§ 11. Эффекты изменения размерности в ограниченных объемах жидкости

Модель ограниченной жидкости с отличной от нуля дальнодействующей частью межмолекулярного взаимодействия рассматривалась в работе [114]. Изменение свойств жидкости в цилиндрической поре исследовалось в зависимости от ее радиуса. Предполагалось, что

жидкость в поре находится в равновесии с объемной фазой, т. е. температура и химический потенциал фиксированы. Расчеты выполнялись методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле. Потенциал взаимодействия между частицами был выбран в виде

$$\varphi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], & r \leqslant r_0, \\ 0, & r > r_0, \end{cases} \qquad (8.11.1)$$

где r — расстояние между центрами масс; ε и σ — параметры потенциала Леннарда—Джонса; r_0—радиус «обрезания» этого потенциала. При использовании потенциала (8.11.1) удобно ввести следующие безразмерные переменные: плотность числа частиц $\tilde{\rho} = \rho\sigma^3$; температуру $\theta = kT/\varepsilon$; давление $\tilde{p} = (p/kT)\,\sigma^3$. Результаты расчета некоторых характеристик этой системы при температуре $\theta = 1{,}1$ приведены в табл. 8.1.

Влияние одночастичной энергии e определялось следующим образом (угловые скобки означают усреднение по ансамблю):

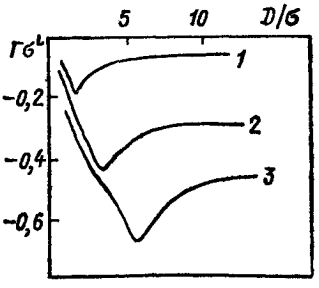
$$e = \frac{3}{2}kT + \frac{\langle u\rangle}{\langle N\rangle}. \qquad (8.11.2)$$

Здесь u — энергия системы N частиц. Давление определялось согласно вириальной теореме. Для потенциала со скачком (8.11.1) расчетная формула имеет вид

$$p = \rho kT - \frac{\langle F\rangle}{3V} + \frac{2\pi}{3}\rho^2 r_0^3 \varphi(r_0), \qquad (8.11.3)$$

где F — вириал системы. Величина фактора сжимаемости объемной системы твердых сфер $z_{тс}$ определялась по формуле Карнахана—Старлинга для соответствующего значения плотности из табл. 8.1. Эффективный диаметр твердой сферы находился при этом по формуле

$$\sigma_{тс} = \int_0^{\sigma} (1 - e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}})\,dr = 0{,}97\sigma. \qquad (8.11.4)$$



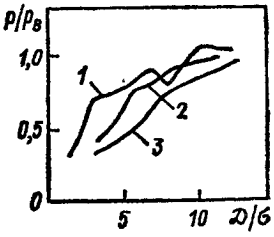


Рис. 8.19. Зависимость адсорбции от диаметра цилиндрической поры D:
1—3 — μ/kT = —0,994; —1,95; —2,22.

Рис. 8.20. Зависимость давления на границы цилиндрической поры от ее диаметра:
1—3 — см. рис. 8.19.

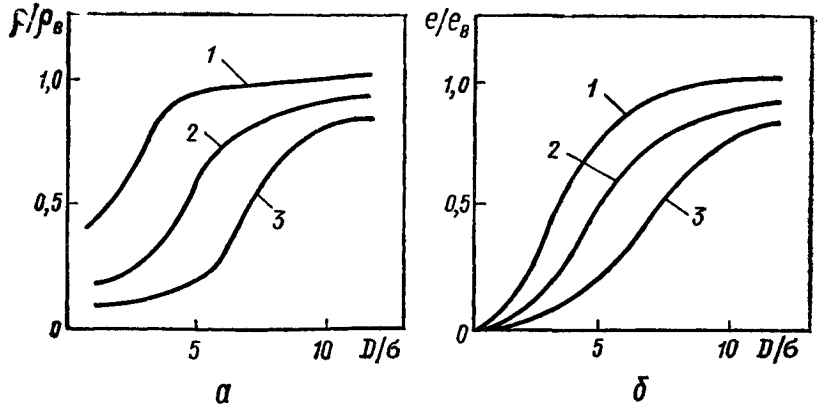


Рис. 8.21. Зависимость плотности числа частиц (*а*) и одночастичной энергии (*б*) от диаметра цилиндрической поры:
1—3 — см. рис. 8.19.

При расчете свойств жидкости в поре потенциал взаимодействия частиц с поверхностью цилиндра был выбран в виде (8.10.1). Давление на стенки поры определялось согласно (8.11.3).

На рис. 8.19 приведены результаты расчета адсорбции в рассматриваемой системе при различных значениях диаметра поры. Как видно, значения адсорбции отрицательные, что обусловлено лиофильностью поверхности поры. С повышением плотности числа частиц в равновесной объемной фазе адсорбция возрастает. Это связано с увеличением вклада короткодействующих сил отталкивания. Из рис. 8.19 видно, что с уменьшением радиуса цилиндрической поры адсорбция резко отклоняется от постоянного значения, что свидетельствует о взаимном влиянии границ. На рис. 8.20 можно заметить, что при тех же значениях радиуса цилиндра наблюдается уменьшение давления на поверхность. При этом проявляются слабые осцилляции давления.

Как видно из рис. 8.21, *а*, средняя плотность числа частиц резко уменьшается при сужении поры. Такое же резкое изменение наблюдается и в зависимости одночастичной энергии на рис. 8.21, *б*. Эти результаты свидетельствуют о том, что при размерах цилиндрической поры, сравнимых с радиусом корреляций в жидкости, система становится квазиодномерной. Аналогично переход, связанный с понижением размерности системы, наблюдается в изменении коэффициента самодиффузии (см. результаты работ [10, 17]). Изменение одночастичной энергии определяется перестройкой ближнего порядка при переходе к квазиодномерной системе. Переход к пределу $R \to 0$, как это следует из результатов расчета, приводит к полному вытеснению частиц из поры, т. е. одномерная жидкость не может находиться в равновесии с трехмерной системой.

§ 12. Свойства ионных систем

Основным отличием рассматриваемых систем заряженных частиц с жестким кором от изучаемых в гл. 7 является наличие дальнодействующей (кулоновской) части в потенциале межчастичного взаимодействия. Дальнодействующие взаимодействия обусловливают возникновение в системе коллективных возбуждений, которые для ионной системы проявляются прежде всего в экранировании межчастичных взаимодействий и существовании продольных колебаний плотности электрического заряда.

Парный потенциал взаимодействия многокомпонентных систем представим в виде

$$u_{ab}(r) = \Phi_{ab}(r) + \varphi_{ab}(r), \tag{8.12.1}$$

где a, b — сорт частиц; $\Phi_{ab}(r)$ — дальнодействующая часть; $\varphi_{ab}(r)$ — короткодействующая часть. Поскольку с увеличением плотности уменьшается среднее расстояние между частицами, вследствие чего возрастает роль короткодействующих взаимодействий, то для описания систем с потенциалом (8.12.1) в широком интервале плотностей необходимо выделить базисную систему с короткодействующим потенциалом $\varphi_{ab}(r)$ и на основе свойств этой системы производить учет дальнодействующего взаимодействия. Такая схема раздельного описания взаимодействий используется, например, в методе коллективных переменных при базисном учете короткодействия [280], где коллективные переменные имеют смысл мод волн флуктуаций плотности. Радиальную бинарную функцию распределения можно записать в форме

$$F_{ab}(r) = F^{0}_{ab}(r)\exp(g_{ab}(r)), \tag{8.12.2}$$

где $F_{ab}(r)$ — радиальная парная функция распределения базисной системы; $g_{ab}(r)$ — экранированный потенциал, имеющий смысл работы по экранированию системы.

Остановимся подробнее на общих свойствах системы заряженных сфер, которая относится к ионным системам и используется для моделирования ионной плазмы, растворов электролитов и расплавов солей. Для нее $\Phi_{ab}(r) = e^2 z_a z_b/\varepsilon r$, где z_a — заряд частицы сорта a; e — заряд электрона; ε — диэлектрическая проницаемость; $\varphi_{ab}(r)$ — потенциал твердых сфер (8.1.14).

Равновесная ионная система в целом электронейтральна:

$$e\Sigma N_a z_a = 0. \tag{8.12.3}$$

Верхний и нижний пределы для свободной энергии системы F устанавливают неравенства Боголюбова — Гиббса и Онзагера [280]:

$$F \leqslant F_0, \tag{8.12.4}$$

$$F \geqslant F_0 - \sum_a N_a e^2 z_a^2/\varepsilon\sigma_a. \tag{8.12.5}$$

Здесь F_0 — свободная энергия базисной системы; σ_a — диаметр частицы сорта a. Эти неравенства указывают на конечность значений термодинамических величин для предельных значений температур.

Уравнение состояния для многокомпонентных систем имеет вид

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{1}{6NV_kT} \sum_{a,b} N_a N_b \int F_{ab}(r) \frac{\partial u_{ab}(r)}{\partial r} r d\mathbf{r}. \qquad (8.12.6)$$

При моделировании свойств симметричного 1—1 электролита справедливы соотношения $N_a = N_b = N/2$, $\sigma_a = \sigma_b = \sigma$, $F^0_{ab}(r) = F^0_2(r)$, термодинамические и структурные свойства систем заряженных твердых сфер одинакового диаметра согласно закону соответствующих состояний полностью определяются безразмерной плотностью η и безразмерной температурой $\theta = kT\varepsilon\sigma/e^2$. Вводя бинарные функции в (8.12.6)

$$\begin{aligned} g_1(r) &= F_{++}(r) = F_{--}(r), \\ g_2(r) &= F_{+-}(r) = F_{-+}(r), \end{aligned} \qquad (8.12.7)$$

выделяя контактное значение и интегрируя по углам, получаем

$$\begin{aligned} \frac{pV}{NkT} &= 1 + \eta [g_1(\sigma) + g_2(\sigma)] + \frac{\langle U \rangle}{3NkT}, \\ \frac{\langle U \rangle}{3NkT} &= \frac{\varkappa^2}{12} \int_0^\infty [g_1(r) - g_2(r)] r dr, \\ \varkappa^2 &= \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum_a \frac{N_a}{V} z_a^2, \end{aligned} \qquad (8.12.8)$$

где $\langle U \rangle$ — средняя энергия кулоновского взаимодействия.

Бинарные функции $F_{ab}(r)$ определяются уравнением Орнштейна—Цернике

$$h_{ab}(r) = c_{ab}(r) + \sum_c \rho_c \int d\mathbf{r}' c_{ac}(r') h_{cb}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \qquad (8.12.9)$$

где $\rho_c = N_c/V$; $h_{ab}(r) = F_{ab}(r) - 1$ — парная корреляционная функция; прямая корреляционная функция

$$c_{ab}(r) = h_{ab}(r) - u_{ab}(r)/kT - \ln[1 + h_{ab}(r)] + D(r).$$

Полагая $D(r) = 0$, приходим к гиперцепному приближению для прямой корреляционной функции. На его основе рассмотрим свойства ионной системы в пределе малых плотностей ρ_c. В этом случае можно пренебречь короткодействующим взаимодействием и положить парную корреляционную функцию базисной системы тождественно равной нулю, т. е. перейти к системе точечных зарядов, для которой

$$F_{ab}(r) = \exp(g_{ab}(r)). \qquad (8.12.10)$$

Линеаризация (8.12.10)

$$F_{ab}(r) = 1 + g_{ab}(r) \qquad (8.12.11)$$

соответствует приближению Перкуса—Йевика. Использование этих приближений позволяет получить из (8.12.9) интегральное уравнение, определяющее экранированный потенциал, решение которого

совпадает с результатом теории Дебая—Хюккеля [280]:

$$F_{ab}(r) = -\frac{e^2 z_a z_b}{\varepsilon r k T} \exp(-\varkappa r), \tag{8.12.12}$$

$$\frac{\langle U \rangle}{3NkT} = -\frac{(\sigma\varkappa)^3}{144\eta}. \tag{8.12.13}$$

Для системы заряженных твердых сфер, моделирующей 1—1 симметричный электролит, короткодействующее взаимодействие может быть учтено при решении уравнения Орнштейна—Цернике в рамках среднесферического приближения [280]. Прямая корреляционная функция предполагается аддитивной по отношению к дальнодействующей и короткодействующей частям потенциала:

$$c_{ab}(r) = c^0_{ab}(r) - \Phi_{ab}(r)/kT,$$

а для замыкания уравнения (8.12.9) используют приближение Перкуса—Йевика для твердых сфер

$$h_{ab}(r) = -1, \; r < \sigma, \; c^0_{ab}(r) = 0, \quad r > \sigma. \tag{8.12.14}$$

В среднесферическом приближении

$$\frac{\langle U \rangle}{3NkT} = -\frac{x}{72\eta}[1 + x - \sqrt{1 + 2x}], \tag{8.12.15}$$

$$z = z_0 + \frac{1}{24\eta}\left\{x[1 + \sqrt{1 + 2x}] + \frac{2}{3}[1 - (1 + 2x)^{3/2}]\right\}, \tag{8.12.16}$$

$$F_{ab}(r) = F^0_2(r) + g_{ab}(r), \tag{8.12.17}$$

где $x = \sigma\varkappa$; z_0 — фактор сжимаемости системы твердых сфер. Выражения для средней энергии кулоновского взаимодействия отличаются вследствие термодинамической несогласованности среднесферического приближения и стремятся в пределе $\varkappa \to 0$ к выражению (8.12.13).

В работе [280] для малых $\sigma\varkappa$ получено приближенное выражение для экранированного потенциала при $r > \sigma$:

$$g_{ab}(r) = -\frac{e^2 z_a z_b}{\varepsilon r k T}\left(\frac{(1 + 2x)^{1/2} - 1}{x}\right)^2 \exp\left\{-\frac{(1 + 2x)^{1/2} - 1}{x}(r/\sigma - 1)\right\}. \tag{8.12.18}$$

Из (8.12.17), (8.12.18) видно, что при увеличении плотности вклад кулоновских сил уменьшается и одновременно возрастает роль короткодействующих взаимодействий.

При повышении плотности или уменьшении температуры расхождения численных результатов и теоретических оценок значительны. Для получения характеристик изучаемой системы в этих областях параметров необходимо использовать методы вычислительного эксперимента [10].

§ 13. Системы заряженных частиц с жестким кором

Рассмотрим электронейтральную систему частиц с потенциалом межчастичного взаимодействия

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \dfrac{q_i q_j e^2}{\varepsilon r_{ij}}, & r_{ij} > \sigma, \\ \infty, & r_{ij} < \sigma, \end{cases} \tag{8.13.1}$$

где r_{ij} — расстояние между центрами масс частиц; $q_i = \pm 1$. Для интегрирования уравнений движения применялась прямая разностная схема. Упругие столкновения частиц на $(k+1)$-м шаге определялись из условия (7.5.8). При его выполнении для дальнейшего использования разностной схемы на шаге $k+2$ необходимо выполнить преобразования

$$\mathbf{r}_i^{(k)} = \mathbf{r}_i^{(k)} - (\mathbf{V}_i^{(k)} + \Delta\mathbf{V}_{ij})\,\Delta t,$$

$$\mathbf{r}_j^{(k)} = \mathbf{r}_j^{(k)} - (\mathbf{V}_j^{(k)} - \Delta\mathbf{V}_{ij})\,\Delta t,$$

$$\Delta\mathbf{V}_{ij} = ((\mathbf{V}_j^{(k)} - \mathbf{V}_i^{(k)})\,\mathbf{r})\,\mathbf{r},$$

$$\mathbf{r} = \frac{(\mathbf{r}_j^{(k+1)} - \mathbf{r}_i^{(k+1)})}{|\,\mathbf{r}_i^{(k+1)} - \mathbf{r}_j^{(k+1)}\,|}.$$

При вычислении силы, действующей на сталкивающиеся частицы на $(k+1)$-м шаге, не учитывалось кулоновское взаимодействие между ними.

Необходимая температура устанавливалась с помощью корректировки скорости всех частиц, что достигалось смещением координат частиц:

$$\mathbf{r}_i^{(k-1)} = \mathbf{r}_i^{(k-1)} - ((T'/T)^{1/2} - 1)\,(\mathbf{r}_i^{(k)} - \mathbf{r}_i^{(k-1)}),$$

где T' и T — значения требуемой и исходной температур системы. Предложенный алгоритм позволяет получить требуемую температуру с точностью до $\sim 0{,}02$.

Чтобы увеличить эффект влияния дальнодействующей части потенциала, было выбрано малое значение плотности $\rho\sigma^3 = 0{,}01$.

Таблица 8.2. Контактные значения бинарных функций распределения заряженных твердых сфер

Метод	$F_{+-}(\sigma)$			$F_{++}(\sigma)$		
	$\theta = 0{,}59$	$\theta = 0{,}44$	$\theta = 0{,}29$	$\theta = 0{,}59$	$\theta = 0{,}44$	$\theta = 0{,}29$
Теория	2,06	2,33	2,76	—0,06	—0,33	—0,76
Дебая — Хюккеля	2,87	3,77	5,84	0,35	0,27	0,17
Среднесферическое	2,19	2,53	3,15	—0,16	0,51	—1,12
приближение	3,24	4,59	8,48	0,31	0,22	0,12
Молекулярная динамика	3,17	3,57	5,45	0,27	0,21	0,11

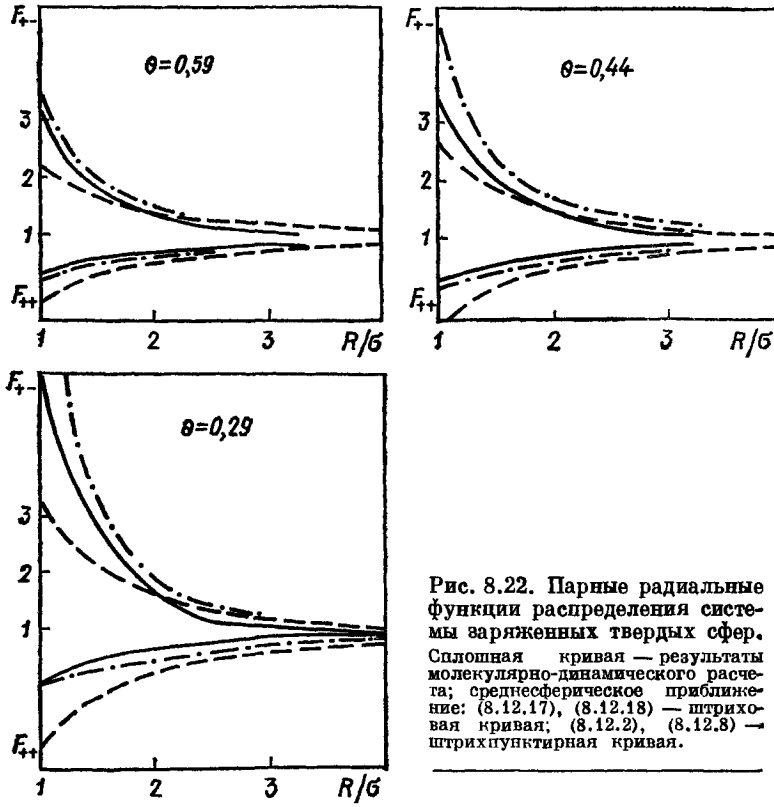


Рис. 8.22. Парные радиальные функции распределения системы заряженных твердых сфер.
Сплошная кривая — результаты молекулярно-динамического расчета; среднесферическое приближение: (8.12.17), (8.12.18) — штриховая кривая; (8.12.2), (8.12.8) — штрихпунктирная кривая.

Для раствора одновалентного электролита выбранная плотность соответствует концентрации 0,11 моль/л.

Расчеты проводились в безразмерных переменных длины σ, времени τ и температуры θ:

$$\tau = (\epsilon/m)^{1/2} t/\sigma, \quad \theta = kT/\epsilon,$$

где $\epsilon = e^2/\varepsilon\sigma$. При использовании для водного раствора NaCl значений $\sigma = 4{,}25$ Å, $\varepsilon = 78{,}3$ [280] имеем $\epsilon/k = 502$ К. Величина шага интегрирования по времени $\Delta\tau = 0{,}025$, выбранная из предварительных расчетов, соответствует 10^{-14} с. Периодические граничные условия определялись в рамках приближения ближайших соседей. В начальный момент времени частицы располагались в узлах кубической решетки, а их скорости полагались равными нулю. Число частиц $N = 64$. Каждый расчет велся на протяжении 4000 шагов по времени. Средние значения находились на равновесном участке длиной 2000 шагов, который определялся из условия постоянства средних, полной энергии и температуры системы. При достижении равновесия скорости частиц соответствовали распределению Максвелла.

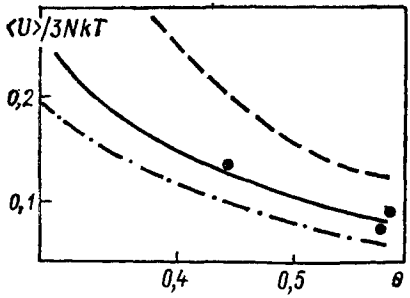


Рис. 8.23. Температурная зависимость средней энергии кулоновского взаимодействия.

Точки — расчет методом молекулярной динамики, штриховая кривая — расчет методом Монте-Карло; сплошная и штрихпунктирная кривые соответствуют среднесферическому приближению (8.12.15), (8.12.16), штриховая — теории Дебая — Хюккеля (8.12.13).

Для систем точечных заряженных частиц оценку бинарных функций можно проводить двумя способами, так как выражение для экранированного потенциала (8.12.12) является точным для представления (8.12.11) и приближенным для (8.12.10). Аналогично могут быть получены оценки для заряженных твердых сфер в среднесферическом приближении. Бинарные функции распределения, полученные в рамках различных моделей методом молекулярной динамики, представлены на рис. 8.22, а контактные значения — в табл. 8.2.

Среднее время столкновения на частицу в системе уменьшается с понижением температуры, что обусловлено возрастанием роли кулоновского взаимодействия. Температурная зависимость средней энергии кулоновского взаимодействия представлена на рис. 8.23. Значения, определяемые выражением (8.12.15), хорошо согласуются с данными молекулярно-динамических расчетов и метода Монте-Карло.

Значения осмотического коэффициента для различных температур приведены в табл. 8.3. Видно, что согласие результатов среднесферического приближения с вычислительным экспериментом ухудшается с понижением температуры.

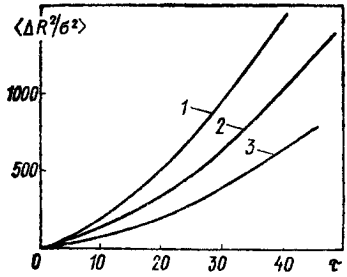
Коэффициент диффузии, который в рассматриваемом случае для положительных и отрицательных частиц одинаков, можно оценить с помощью выражения в безразмерных единицах

$$D = \frac{3}{4\sqrt{\pi}\rho\sigma^3}\,\theta^{1/2}\,(F_{++}(\sigma) + F_{+-}(\sigma))^{-1}, \qquad (8.13.2)$$

где $F_{++}(\sigma)$, $F_{+-}(\sigma)$ — контактные значения бинарной функции. В молекулярно-динамических расчетах коэффициент диффузии определялся из временной зависимости среднего квадрата смещения частиц (рис. 8.24), которая становится линейной, если значения смеще-

Таблица 8.3 Значения осмотического коэффициента системы заряженных твердых сфер

Метод	$\theta = 0{,}5$	$\theta = 0{,}44$	$\theta = 0{,}29$
Молекулярная динамика	0,941	0,897	0,814
	0,931	0,886	0,788
	0,946	0,910	0,836
Монте-Карло	0,944	—	—



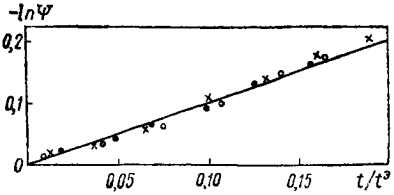


Рис. 8.24. Зависимость среднего квадрата смещения частиц от времени при различных температурах:
1 — θ = 0,59; *2* — 0,44; *3* — 0,29.

Рис. 8.25. Линеаризованная автокорреляционная функция скорости:
○ — θ = 0,59; ● — 0,44; × — 0,29.

ния превышают размеры ионной «атмосферы». Оценку коэффициента диффузии можно получить в экспоненциальном приближении для автокорреляционной функции скорости при малых временах (рис. 8.25). Значения коэффициента диффузии приведены в табл. 8.4.

Для исследуемого интервала температур коэффициент диффузии представим в виде (рис. 8.26)

$$D = D_0\theta^{1/2}\exp(F/\theta), \qquad (8.13.3)$$

что в высокотемпературном пределе совпадает с выражением для коэффициента самодиффузии твердых сфер в первом приближении теории Энскога для разреженных газов:

$$D = 3\theta^{1/2}/8\sqrt{\pi}\,\rho\sigma^3. \qquad (8.13.4)$$

Оценка величины D_0 в выражении (8.13.3), по данным вычислительного эксперимента равная 19 безразмерным единицам, хорошо согласуется со значением коэффициента выражения (8.13.4), равного 21.

В соответствии с (8.13.2) можно найти значение парной радиальной функции на контакте при $\theta \to \infty$ и определить фактор сжимаемости системы заряженных твердых сфер в высокотемпературном пределе $z_{\text{втп}} = 1{,}024$. Для сравнения фактор сжимаемости системы твердых сфер той же плотности равен 1,021. Величина E в (8.13.2) соответствует глубине ямы среднего эффективного поля частиц, взаимодействующих с выбранной. По оценке данных, полученных методом молекулярной динамики, $E = -0{,}26$ безразмерных единиц энергии, что меньше по абсолютной величине значений безразмерной температуры θ. Следовательно, в изучаемом интервале температур в системе не могут возникать структуры, связанные с упорядочением ионов по знаку. Это под-

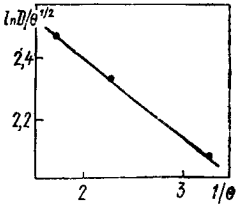


Рис. 8.26. Результаты расчета температурной зависимости коэффициента диффузии для систем заряженных твердых сфер.

Таблица 8.4. Значения коэффициента диффузии системы заряженных твердых сфер

Метод	$\theta = 0{,}59$	$\theta = 0{,}44$	$\theta = 0{,}29$
Среднесферическое	16,2	13,9	11,3
приближение	9,2	5,9	2,7
Молекулярная	9,5	7,3	4,1
динамика	9,3	7,0	4,2
	7,1	6,9	4,0

тверждает монотонное стремление к единице (дебаевский характер поведения) парных радиальных функций распределения. Среднесферическое приближение для экспоненциального представления бинарных функций переоценивает размеры ионной «атмосферы» при низких температурах, что ведет к увеличению глубины ямы эффективного среднего поля $E = -0{,}5$ и более быстрому уменьшению коэффициента самодиффузии с понижением температуры (см. табл. 8.4).

Таким образом, можно говорить об адекватности результатов для неограниченных систем заряженных твердых сфер, малых плотностей и не низких температур, полученных предложенным в этом параграфе методом молекулярной динамики, имеющимся теоретическим моделям, а также данным других вычислительных экспериментов. Это обосновывает применение указанного метода для ограниченных систем заряженных твердых сфер.

§ 14. Влияние ограничивающих идеальных поверхностей на свойства систем заряженных твердых сфер

В настоящем параграфе исследуется влияние дальнодействующей части потенциала на структурные и транспортные характеристики ограниченных систем. Потенциал межчастичного взаимодействия и потенциал взаимодействия частиц с ограничивающими поверхностями выбирались в виде (8.13.1). Расчеты проводились методом молекулярной динамики (см. § 13 гл. 8) с учетом взаимодействия с ограничивающими поверхностями, использовались безразмерные единицы длины, времени и температуры. Периодические граничные условия для неограниченных направлений определялись в рамках приближения ближайших соседей. При одинаковой плотности $\rho\sigma^3 = 0{,}01$ и безразмерной температуре $\theta = 0{,}59$ расчеты проводились для трех значений поперечного размера L/σ, равного 2,5; 3,5; 10.

Ограниченные системы с различными поперечными размерами, но с одинаковой плотностью не находятся между собой в равновесии при одинаковой температуре [14, 17], однако при выбранной плотности ее изменением в ограниченной системе можно пренебречь. В элементарной ячейке рассматривалось 200 частиц. Величина шага интегрирования по времени на основании пробных расчетов выбрана 0,1 единиц безразмерного времени τ. Длительность расчетов состав-

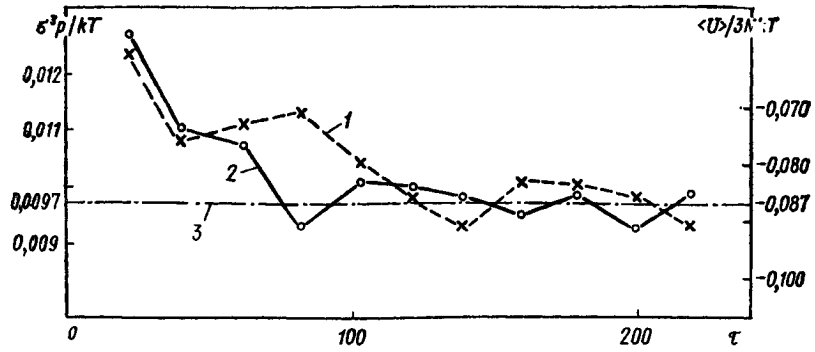


Рис. 8.27. Изменение со временем локальных средних энергии кулоновского взаимодействия (*1*) и давления на ограничивающую поверхность (*2*).
Прямая *3* соответствует средним за расчет значениям.

ляла 2200 шагов. Критерием выхода на равновесие являлась стабилизация значений таких термодинамических характеристик, как средняя потенциальная энергия и давление на ограничивающие поверхности около некоторого среднего (рис. 8.27). Характер поведения локальных средних позволяет определить равновесный участок траектории.

На рис. 8.28 представлены микроплотности частиц различного знака вдоль ограниченного направления. Отклонения от среднего значения плотности в системе составляют порядка 10—15 % и лежат в пределах статистических ошибок. Последнее позволяет говорить об отсутствии расслоения заряда в ограниченных симметричных ионных системах малой плотности. Аналогичный вывод сделали авторы [280] для ограниченных заряженных систем с большой плотностью, моделирующих расплавы солей в межфазной области. Из характера поведения микроплотности видно, что она уменьшается для частиц обоих знаков вблизи ограничивающих поверхностей. Это качественно совпадает с результатами, полученными для более «мягких», чем (8.1.14), потенциалов взаимодействия заряженных частиц с поверхностями [280]. Отметим, что на одинаковое поведение частиц обоих знаков у ограничивающих поверхностей указывает также равенство их вкладов в давление.

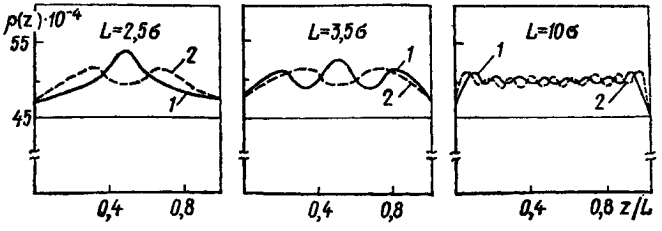


Рис. 8.28. Микроплотность вдоль ограниченного направления отрицательных (*1*) и положительных (*2*) частиц.

Таблица 8.5. Значения давления на ограничивающие поверхности для систем заряженных твердых сфер

Частицы	L/σ			
	2,5	3,5	10,0	∞
Отрицательные	0,0048	0,0050	0,0047	0,0047
Положительные	0,0049	0,0049	0,0047	0,0047
Отрицательные и положительные	0,0097	0,0099	0,0094	0,0094

В табл. 8.5 представлены значения давления на ограничивающие поверхности при $\theta = 0{,}59$ для ограниченных систем заряженных твердых сфер, рассчитанные согласно (7.6.6). Значение давления для неограниченной системы твердых сфер той же плотности равно 0,0102.

Исключение периодических граничных условий вдоль ограниченного направления приводит к нарушению ионной «атмосферы» частицы вблизи поверхности, проявлением которого является увеличение средней энергии кулоновского взаимодействия при уменьшении поперечного размера L (табл. 8.6). Поскольку время столкновения, рассчитанное из числа столкновений в ограниченной системе твердых сфер, больше, чем для равновесной с ней объемной фазы, то немонотонное поведение времени столкновения для ограниченных заряженных систем свидетельствует о переходе для малых L на режим ограниченных систем твердых сфер (см. табл. 8.4 и 8.5). Там же приведены значения коэффициента диффузии вдоль неограниченных направлений, полученные из временной зависимости среднего квадрата смещения частицы и экспоненциального приближения для автокорреляционной функции скорости при малых временах порядка $0{,}2t/t^{3}$. Коэффициент диффузии достигает максимального значения при поперечном размере $L/\sigma = 3{,}5$. Таким образом, зависимость коэффициента диффузии в ограниченных системах заряженных частиц с жестким кором такая же, как и при учете только короткодействующих сил отталкивания [10]. Единственное отличие заключается в том, что максимальное значение достигается при больших поперечных размерах L.

Таблица 8.6. Свойства ограниченных систем заряженных твердых сфер

L/σ	$\langle U\rangle/3NkT$ [a]	τ_0	τ^{3}	D
2,5	—0,087	6,8	18,9	10,9
3,5	—0,094	5,9	20,1	11,7
10,0	—0,097	7,8	18,1	10,8
∞	—0,099	11,9	15,4	9,1
Твердые сферы $L = \infty$	—	18,1	—	16,0

Отметим, что подобный немонотонный ход зависимости коэффициента диффузии в цилиндре от его радиуса для частиц с потенциалом взаимодействия Леннарда — Джонса был получен в работе [72] путем уточнения формулы Кирквуда методом теории возмущений. Поэтому можно утверждать, что эффект немонотонной зависимости коэффициента диффузии от размеров ограниченной системы должен проявляться в системах с произвольным потенциалом межчастичного взаимодействия. Этот эффект определяется в основном короткодействующими силами отталкивания, дальнодействующая часть потенциала приводит к изменению величины и положения максимума. Такое утверждение подтверждается, по-видимому, результатами исследования коэффициента диффузии ионов в ламилярной фазе [43], для которой характерно чередование гидрофильных и гидрофобных слоев. В этом случае наблюдается увеличение коэффициента диффузии ионов при толщинах гидрофильных слоев, сравнимых со значением, полученным в наших расчетах.

Таблица 8.7. Свойства ограниченной системы заряженных твердых сфер во внешнем электрическом поле

Характеристики системы	$\theta = 0{,}59$	$\theta = 2{,}5$
$\langle U \rangle / 3NkI$	0,0098	—0,0056
$P\sigma^3/kT$	0,014 *	0,008
	0,0015 **	0,0032
τ_s	13,6	10,4
τ^a	24,0	18,0
D	9,9	40,0

* Вклад частиц, двигающихся вдоль поля.
** Вклад частиц, двигающихся против поля.

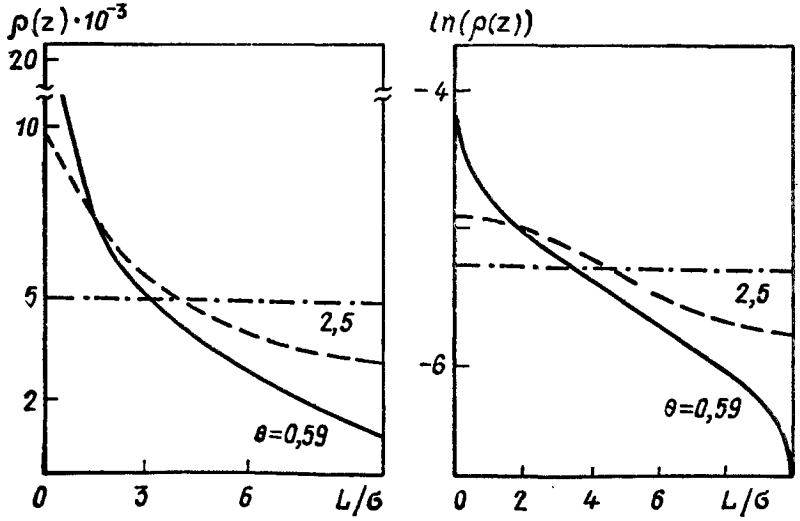


Рис. 8.29. Микроплотность частиц одного знака вдоль ограниченного направления при наличии внешнего электрического поля.
Штрихпунктирная линия соответствует среднему значению плотности.

На согласованность расчетов методом молекулярной динамики неограниченной и ограниченной систем заряженных твердых сфер указывает тот факт, что при увеличении поперечных размеров системы характеристики ограниченных систем приближаются к значениям, соответствующим неограниченным (см. табл. 8.5 и 8.6).

До сих пор мы рассматривали ограничивающие поверхности, взаимодействие с которыми заряженных частиц моделировалось жестким отталкивательным потенциалом. Однако при рассмотрении прохождения электролитов через поры синтетических мембран существенным оказывается влияние структуры пор [10]. Отметим также что существующие модели функционирования биологических мембран часто представляют ионные каналы как водные поры атомных размеров, образованные макромолекулами, имеющими активные заряженные центры [19]. Простейший учет зарядовой неоднородности ограничивающих поверхностей можно провести, предположив, что зарядовые центры создают постоянное электрическое поле, перпендикулярное поверхности и являющееся внешним по отношению к частицам межфазной области. Подобная модель используется для исследования расплавов солей между электродами [280]. Учет электрического поля ведет к появлению в уравнениях движения для каждой частицы внешней силы, действующей вдоль ограниченного направления и не зависящей от местоположения частицы. Направление действия силы определяется знаком заряда частицы.

Нами было исследовано влияние внешнего постоянного электрического поля напряженностью порядка 10^5 В/см на характеристики ограниченной системы заряженных сфер с плотностью $\rho\sigma^3 = 0{,}01$ при $L/\sigma = 10$. Результаты расчета этой системы методом молекулярной динамики приведены в табл. 8.7.

Под действием внешнего электрического поля в системе происходит расслоение заряда, распределение которого, за исключением пристеночных слоев размера порядка σ, описывается распределением Больцмана (рис. 8.29). Зарядовое расслоение приводит к увеличению средней энергии кулоновского взаимодействия, которая для $\theta = 0{,}59$ становится положительной.

Как видно из табл. 8.7, внешнее электрическое поле при выбранной напряженности не изменяет значений коэффициента диффузии вдоль направлений, по которым наложены периодические граничные условия. Температурная зависимость поля линейна в предположении равенства нулю коэффициента диффузии при нулевой температуре (см. [10]).

Глава 9

ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ. ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ И ИОНАМИ

Методы машинного эксперимента основаны на соотношениях статистической физики и не требуют предположений малости параметра взаимодействия в отличие от большинства других теоретических подходов. Метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло хорошо дополняют друг друга, а близость результатов, полученных обоими методами, свидетельствует о надежности и высокой точности вычислительных значений исследуемых моделей. Точность результатов определяется сложностью изучаемой системы, удачным выбором ее модели, мощностью используемой ЭВМ и тем, какие именно свойства исследуются. Многочисленные машинные расчеты показали, что при использовании современных ЭВМ методами численного эксперимента за разумное время с точностью, сравнимой с экспериментальной, можно получить равновесные и переносные свойства многих интересных классических систем.

На практике точность результатов машинных экспериментов определяется выбором используемых молекулярных потенциалов. Это позволяет получить информацию о свойствах макросистем из первых принципов, т. е. из уравнений квантовой или классической механики, а также проследить влияние используемых приближений на рассчитываемые величины. Потенциалы взаимодействия с учетом многочастичных вкладов еще мало изучены, поэтому важной задачей является разработка эффективных двухчастичных потенциалов.

Моделирование межмолекулярных взаимодействий в теории молекулярных жидкостей значительно сложнее построения модельных потенциалов в теории молекулярных газов. Это обусловлено прежде всего необходимостью учета не только парных взаимодействий, но и трехчастичных неаддитивных анизотропных членов, в частности диполь-квадрупольных и квадруполь-квадрупольных взаимодействий, учитываемых обычно в теории возмущений. Основную информацию о природе различных явлений в жидкости дают такие мощные вычислительные методы, как метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики, результаты которых, основанные на задании межмолекулярных взаимодействий посредством некоторых аналитических модельных потенциалов (чаще всего потенциала твердых сфер и Леннарда — Джонса), сравниваются затем с данными экспериментов.

§ 1. Принципы построения потенциалов межмолекулярного взаимодействия в водных системах

Энергия межмолекулярного взаимодействия определяет большинство физико-химических свойств молекулярных систем. Количественной характеристикой взаимодействия молекул между собой служит потенциальная энергия взаимодействия

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) \qquad (9.1.1)$$

для системы молекул, где $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i-й молекулы. Она является частью общей механической энергии системы, зависящей от взаимного расположения частиц системы и их положения во внешнем силовом поле. Численно эта энергия равна работе, которую совершают потенциальные силы, действующие на все частицы системы, при переходе от данной конфигурации к нулевой, где потенциальная энергия условно принимается равной нулю.

Несмотря на большое значение межмолекулярных потенциалов в молекулярной физике и большие усилия, потраченные на их изучение, точной информации о потенциалах сравнительно мало. Однако общую природу межмолекулярных потенциалов можно понять уже из сравнительно простых эмпирических фактов. Известно, что молекулы на больших расстояниях притягиваются, а на малых отталкиваются. Общий вид кривой взаимодействия двух частиц $U(r)$, где r — расстояние между центрами частиц, представлен на рис. 9.1.

Идея о том, что энергия межмолекулярного взаимодействия определяется разностью энергии притяжения и отталкивания, возникла давно, и выражение для энергии имеет вид

$$U = A/r^n - B/r^m, \qquad (9.1.2)$$

где A и B — константы. Наиболее известной формой этого уравнения является потенциал Леннарда — Джонса

$$U_{LD} = A/r^{12} - B/r^6. \qquad (9.1.3)$$

Этот потенциал, называемый также потенциалом типа (6—12), используется при расчетах взаимодействия молекул, не имеющих дипольного момента, особенно для взаимодействия атомов инертных газов. Отталкивательный член в некоторых случаях заменяется выражением вида $c\exp(-\alpha r)$, где c и α — константы. Такой потенциал называется потенциалом Букингема, или (6 — exp):

$$U_B = c\exp(-\alpha r) - B/r^6. \qquad (9.1.4)$$

По форме он мало отличается от потенциала (6—12), однако вы-

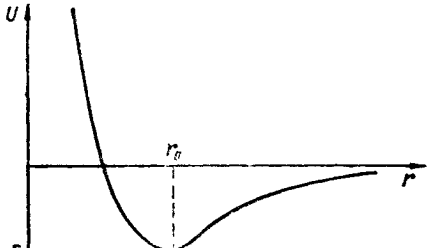


Рис. 9.1. Потенциал межмолекулярного взаимодействия.

ражение для отталкивательного члена здесь физически более обосновано.

Описанные эмпирические выражения, строго говоря, относятся к взаимодействию пары частиц. Широкое использование таких выражений для описания взаимодействий в системах из N частиц является серьезным упрощением полной конфигурационной потенциальной энергии взаимодействия, разложение которой по N-частичным взаимодействиям имеет вид

$$U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^{N} U_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k = i}}^{N} \Delta U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \ldots, \qquad (9.1.5)$$

где $U_1(\mathbf{r}_1)$ — одночастичный потенциал, отвечающий за взаимодействие частиц $\mathbf{r}_i$ с внешним полем; $U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ — парный потенциал взаимодействия между частицами $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$; $\Delta U_3(r_{ijk})$ — трехчастичный потенциал взаимодействия. Отбрасывание многочастичных взаимодействий и ограничение приближением парного взаимодействия вносят определенную ошибку в расчеты, однако она, исходя из общих принципов постановки задачи, может быть не очень велика, и расчеты конкретных систем подтверждают это. Кроме того, в большинстве случаев используют эффективные парные потенциалы, т. е. такие, которые эффективно включают многочастичные взаимодействия, что позволяет выразить энергию системы $U(\mathbf{R}_N)$ в виде

$$U(\mathbf{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} U_2^{\text{эф}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \qquad (9.1.6)$$

Здесь $U_2^{\text{эф}}$ — средняя энергия, приходящаяся на пару частиц, а вектор $\mathbf{R}_N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N\}$.

Аддитивность взаимодействий строго выполняется только в электростатике точечных зарядов. Равенство (9.1.6) по отношению к межмолекулярным взаимодействиям является приближенным, особенно по отношению к водным системам.

Параметры эффективного парного потенциала подбирают исходя из экспериментальных данных (например, по энергии кристаллической решетки, по второму вириальному коэффициенту и т. д.), добиваясь согласия с ними и рассчитывая их с помощью парного потенциала макроскопических свойств. Эффективные парные потенциалы нередко строят так, что они в качестве параметров включают в себя экспериментально определяемые характеристики молекул — потенциал ионизации, поляризуемость, дипольный момент и т. д.

Прямые сведения о межмолекулярных взаимодействиях получают из экспериментальных результатов и данных квантовомеханических расчетов. Получение точной функции $U_2(\mathbf{r})$ для данной пары молекул является трудной задачей. Экспериментальные исследования

достаточно сложны, трудоемки и нередко дают косвенную информацию о межмолекулярных взаимодействиях, поэтому они чаще всего используются для оценки параметров, для одного из заранее выбранных эмпирических потенциалов. Наиболее точную информацию о межмолекулярных взаимодействиях дают квантовомеханические исследования.

Квантовомеханическое изучение межмолекулярных взаимодействий производится путем решения уравнения Шредингера для системы из двух молекул при различных расстояниях и взаимных расположениях [66, 105]. Эту информацию затем используют для построения функций потенциальной энергии в аналитической форме. Аналитические выражения обычно содержат большое количество параметров и весьма сложны по форме, но дают наиболее полную информацию о потенциалах межмолекулярных взаимодействий.

Квантовомеханическое описание строения и динамики системы с заданным числом частиц является вероятностным и учитывает волновые и спиновые свойства частиц. Состояние системы, в отличие от классической точки в фазовом пространстве координат и импульсов (q_N, p_N), определяется волновой функцией

$$\Psi = \Psi(\bar{r}, \sigma, \bar{R}, \Sigma, E^{\text{out}}, t), \tag{9.1.7}$$

которая в общем случае зависит от пространственных r, R и спиновых σ, Σ координат электронов и ядер, внешних полей E^{out} и времени t. Физический смысл имеет не сама волновая функция, а квадрат ее модуля:

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi, \tag{9.1.8}$$

где Ψ^* — комплексно-сопряженная волновая функция; величина

$$d\omega = \Psi^*(q, t)\,\Psi(q, t)\,dq \tag{9.1.9}$$

определяет вероятность того, что значение обобщенных координат частиц лежит в интервале q и $q + dq$ в данный момент времени. Выражение

$$\int \Psi^*\Psi dq = 1 \tag{9.1.10}$$

является условием нормировки волновой функции.

Динамика системы частиц — изменение состояния системы во времени — в классической механике описывается траекторией в фазовом пространстве, которая при заданных начальных условиях однозначно определяется классическим уравнением движения. В квантовой механике изменение волновой функции во времени описывается уравнением Шредингера

$$ih\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{\mathbf{H}}\Psi, \tag{9.1.11}$$

где $\hat{\mathbf{H}}$ — оператор Гамильтона, являющийся функцией динамических операторов

$$\hat{\mathbf{p}}_k = \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}, \quad \hat{\mathbf{q}}_k, \tag{9.1.12}$$

также включает два слагаемых — операторы кинетической и потенциальной энергии:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{U}} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \nabla + U(\tilde{q}_N) \right). \qquad (9.1.13)$$

В стационарном состоянии, когда энергия системы постоянна во времени (внешнее поле отсутствует или постоянно), волновая функция имеет вид

$$\Psi(q, t) = \Psi(q) \exp(-iEt/h), \qquad (9.1.14)$$

где функция $\Psi(q)$ удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi_q = E\Psi(q). \qquad (9.1.15)$$

Функция $\Psi(q)$ должна быть однозначна, конечна и непрерывна, а также удовлетворять принципу Паули (должна быть антисимметричной относительно перестановок электронов). Для финитного движения величины $E_k = E_1, E_2, \ldots$ являются собственными значениями оператора Гамильтона, а $\Psi_k(q)$ — его собственными функциями, соответствующими собственным значениям E_k. Здесь k — набор квантовых чисел, характеризующих состояние системы.

Любые физические величины, функции динамических переменных, например энергия E, в квантовой механике записываются через операторы. В состоянии, описываемом собственной волновой функцией Ψ этого оператора, среднее значение физической величины определяется таким образом:

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{\mathbf{H}} \Psi dq = \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle. \qquad (9.1.16)$$

Уравнение Шредингера — дифференциальное уравнение в частных производных, его точные аналитические решения известны только для атомов H и молекулярного иона водорода H_2^+. В исследованиях часто используют неэмпирические методы или методы ab initio. Поэтому при исследовании свойств многочастичных квантовых систем широко применяют численные методы. При этом довольно часто используют адиабатическое приближение, заключающееся в разделении электронных и ядерных координат, и одноэлектронное, которое приводит к методу самосогласованного поля (ССП) или методу Хартри — Фока, имеющему несколько вариантов, отличающихся степенью учета межэлектронного взаимодействия. При этом считается, что каждому электрону соответствует одноэлектронная волновая функция — спин-орбиталь, являющаяся линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО):

$$\varphi_i = \sum_{\alpha=1}^{k} c_{i\alpha} \chi_\alpha, \qquad (9.1.17)$$

где χ_α — атомные орбитали (АО); $c_{i\alpha}$ — варьируемые коэффициенты. Для построения многоэлектронных волновых функций использу-

ются методы валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО ЛКАО ССП).

Приближение решения уравнения Шредингера отыскивают с помощью вариационных методов или методов теории возмущений. Оператор Гамильтона в теории возмущений записывается в виде степенного ряда разложения по малому параметру возмущения:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^0 + \lambda\hat{\mathbf{H}}' + \lambda^2\hat{\mathbf{H}}'' + \ldots, \qquad (9.1.18)$$

где $\hat{\mathbf{H}}^0$ — гамильтониан невозмущенной системы, для которой известно решение (Ψ_k^0, E_k^0). Решения уравнения Гамильтона строятся также в виде рядов.

В вариационных методах решение ищется исходя из равенства нулю вариации энергии системы (9.1.16):

$$\delta\varepsilon = \delta\langle\Psi|\hat{\mathbf{H}}|\Psi\rangle = 0. \qquad (9.1.19)$$

При использовании вариационного принципа (9.1.19) в неэмпирических расчетах ССП МО ЛКАО уравнение Шредингера принимает вид

$$\sum_{\nu=0}^{k}(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i s_{\mu\nu})\,c_{i\alpha} = 0. \qquad (9.1.20)$$

Здесь k — полное число функций базиса; ε_i — собственная энергия одноэлектронного состояния; $c_{i\alpha}$ — коэффициенты в разложении ЛКАО. Уравнения Хартри — Фока — Рутана представляют собой систему однородных уравнений для неизвестных вариационных коэффициентов $c_{i\alpha}$. Основные трудности в решении секулярных вековых уравнений (9.1.20) заключаются в расчете интегралов $s_{\mu\nu}$ и $F_{\mu\nu}$.

Чем полнее атомный базис, тем точнее можно получить решение с точки зрения вариационного принципа, однако увеличение размера базиса ведет к резкому возрастанию количества молекулярных интегралов (пропорционально N^4). Таким образом, выбор базисных АО — важная задача. АО должны соответствовать специфике конкретной задачи, с одной стороны, а с другой — максимально облегчать расчет интегралов. В практике расчетов используются три типа АО, отличающихся радиальными частями,— Хартри — Фока, Слэтера, Гаусса [105].

Численные АО Хартри — Фока наиболее точны для расчетов атомных структур, однако они неудобны при интегрировании. Широко использовались экспоненциальные функции, предложенные Слэтером (*STO*):

$$\chi_s \sim r^{n-1}\exp(-\xi\nu)\,Y(\theta, \varphi), \qquad (9.1.21)$$

где n^1 — эффективное квантовое число; ξ — параметр, зависящий от степени экранирования ядра электронами; $Y(\theta, \varphi)$ — угловая часть АО. Гауссова АО (*GTO*) отличается от Слэтеровской в экспоненциальной части:

$$\chi_G = r^m\exp(-\alpha r^2)\,Y(\theta, \varphi). \qquad (9.1.22)$$

Основным их преимуществом является то, что произведение гауссовых функций дает новую гауссову функцию с центром в некоторой промежуточной точке. Однако вблизи ядра они сильно отличаются от АО Хартри — Фока, и для получения сравнимых по точности результатов необходимо брать более широкий базисный набор, чем для слэтеровских АО. Сравнительно недавно стали использовать контрактированные сокращенные наборы гауссовых АО. Размер гауссова базиса, как правило, теперь сравним с размером слэтеровского базиса.

Для систем с открытыми оболочками применяется неограниченный метод Хартри — Фока (НХФ), в котором вводятся различные орбитали для разных спинов. Методы ССП конфигурационного взаимодействия особенно необходимы при изучении возбуждений в электронных системах и при расчетах электронных переходов.

В связи с вычислительными сложностями при проведении неэмпирических расчетов широкое применение получили полуэмпирические квантовомеханические методы [75]. Их отличие заключается в следующем:

а) не учитываются некоторые члены гамильтониана в уравнениях Хартри — Фока или они оцениваются с помощью эмпирических параметров;

б) некоторые многоцентровые интегралы приравниваются к нулю или упрощаются либо оцениваются с помощью экспериментальных данных;

в) в расчетах учитываются только валентные (валентные приближения) электроны или π-электроны (π-электронное приближение).

Полуэмпирические методы, обладая значительно меньшей сложностью для вычислений, позволяют рассчитывать значительное количество разнообразных молекулярных систем при сравнительно большем числе частиц. Однако они не являются универсальными и позволяют описывать с разумной точностью только ту группу свойств, которая соответствует их параметризации. Ряд приближений полуэмпирических методов не имеет строгого обоснования, не всегда обеспечивается стабильность описания некоторых свойств даже для группы подобных молекул.

Тем не менее неэмпирические и полуэмпирические методы позволяют получать наиболее прямую и полную информацию о характере внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Неэмпирические методы имеют также большое значение для выяснения физической природы взаимодействий и теоретического обоснования эмпирических выражений для потенциалов.

Так, «короткодействующее отталкивание» на малых расстояниях связано в основном с деформацией электронных оболочек атомов вследствие принципа запрета Паули. При этом электронная плотность между взаимодействующими атомами понижается. Таким образом, причиной отталкивания является, как «классическое», электростатическое отталкивание одноименных зарядов ядер и электронов с противоположными спинами. Аналитически оно лучше всего описывается экспонентой.

«Дальнодействующее притяжение» также является сложным, состоящим из нескольких относительно подобных составляющих, в основном из ориентационного $U_{ор}$, индукционного $U_{инд}$ и дисперсионного $U_{дисп}$ вкладов. Дальнодействующие силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) обусловлены электронно-ядерным притяжением и динамикой распределения электронной плотности в молекулах. Ориентационная и индукционная составляющие связаны с асимметрией электронных оболочек молекул. Следствием этого является наличие постоянных или наведенных мультипольных моментов у одной или обеих взаимодействующих молекул. Обычно ограничиваются дипольным приближением, т. е. притяжением постоянных диполей или диполей индуцированных, возникающих в результате взаимной поляризации сближающихся молекул.

Описание ориентационной и индукционной составляющих может быть получено в рамках классической электростатической теории, если рассматривать молекулу как совокупность точечных электрических зарядов, создающих в точке A потенциал

$$\varphi_A = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}, \tag{9.1.23}$$

где $\mathbf{R}_A$ — радиус-вектор точки A; $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор заряда q_i. При $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}$ выражение (9.1.23) можно разложить по степеням r_i/R, тогда в первом приближении имеем

$$\varphi_A \simeq \frac{\boldsymbol{\mu}\mathbf{R}}{R^3} = \frac{\mu \cos\theta}{R^2}. \tag{9.1.24}$$

Здесь

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \tag{9.1.25}$$

есть электрический дипольный момент системы зарядов. Напряженность поля диполя можно получить исходя из общей формулы $\mathbf{E} = -\mathrm{grad}\,\varphi$:

$$\mathbf{E}_\mu = \frac{3\mathbf{R}(\boldsymbol{\mu}\mathbf{R}) - R^2\boldsymbol{\mu}}{R^5}. \tag{9.1.26}$$

Потенциальная энергия взаимодействия двух диполей может быть выражена через энергию одного диполя в электрическом поле, создаваемом другим диполем:

$$U_\mu = -\boldsymbol{\mu}_A \mathbf{E}_B. \tag{9.1.27}$$

Ориентационные силы взаимодействия обусловлены наличием у молекул постоянных электрических моментов, а индукционные силы — поляризацией молекулы в электрическом поле другой молекулы и возникновением в связи с этим у нее индукционного дипольного момента:

$$\boldsymbol{\mu}_{инд} = \alpha \mathbf{E}, \tag{9.1.28}$$

где $\mathbf{E}$ — напряженность внешнего электрического поля; α — поляризуемость (в приближении изотропности молекулы).

Дисперсионные силы возникают между молекулами любого типа, как полярными, так и неполярными, и носят квантовомеханический характер. Они являются в значительной мере результатом взаимного согласования движения электронов взаимодействующих молекул.

Корреляцию движения электронов очень сложно рассчитать квантовомеханическим путем, поэтому были предложены эмпирические теории дисперсионных сил, первая из которых была разработана Лондоном, вследствие чего их часто называют лондоновскими. Выражение для дисперсионного взаимодействия между небольшими молекулами с симметрией, близкой к сферической, может быть представлено в виде

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2}\frac{I_A I_B}{I_A + I_B}\frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6}, \qquad (9.1.29)$$

где I_A и I_B — потенциалы ионизации молекул A и B; α_A и α_B — поляризуемости молекул. В общем случае энергия дисперсионного взаимодействия зависит также от ориентации молекул и в случае полярных молекул нередко может превышать ориентационный и индукционный вклады.

Сложность получения точных потенциалов как квантовомеханическими, так и экспериментальными методами, а также приближенный характер большинства полученных результатов приводят к тому, что наиболее широко в статистической физике используются эмпирические потенциалы. Как известно, водные системы вообще и особенно водные системы вблизи поверхности представляют собой сложные объекты исследования. Вода — ассоциативная жидкость, состоящая из несферических молекул, связанных водородными связями. Существует большое количество моделей молекул воды, конкурирующих друг с другом, но ни одна из них в настоящее время не является исчерпывающей. По-видимому, в такой ситуации имеем следующие модели молекул воды:

1) аппроксимация межмолекулярного взаимодействия изотропными потенциалами (сферические потенциалы межмолекулярного взаимодействия);

2) анизотропные, жесткие модели;

3) анизотропные, нежесткие модели;

4) анизотропные, нежесткие, неаддитивные модели.

Первый уровень описания обеспечивается простыми парными потенциалами типа Леннарда — Джонса и даже простейшим модельным потенциалом — потенциалом твердых сфер, который удовлетворяет условиям

$$e^{-U_{HS}(r)/kT} = \begin{cases} 1, & 0 \leqslant r \leqslant \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \qquad (9.1.30)$$

где σ — радиус твердой сферы. Конфигурации частиц, а следовательно, энтропийные характеристики реальной жидкости близки к соответствующим параметрам системы твердых сфер. Результаты прямого экспериментального моделирования жидкостей и аналитиче-

ских расчетов (модель твердых сфер позволяет их проводить) свидетельствуют о том, что многие свойства жидкостей могут быть описаны исходя из этой модели. Поэтому в настоящее время общепризнанным нулевым приближением в теории жидкости является жидкость твердых сфер, и современные варианты теории жидкостей используют его в качестве базовой системы [10]. Переход к более реалистичным потенциалам позволяет описывать не только общие свойства жидкого состояния, но и свойства некоторых конкретных систем, например сжиженных благородных газов [248].

Первые исследования, выполненные методами машинного моделирования, относились к системам частиц с потенциалом твердых сфер или потенциалом Леннарда — Джонса, часто называемым потенциалом (6—12). Отметим, что именно при рассмотрении систем с этим потенциалом были выяснены многие вопросы методики машинного эксперимента — роль периодических граничных условий, зависимость результатов от числа частиц в элементарной ячейке, скорость выхода реализации цепи Маркова на стационарный участок и др.

Как оказалось, потенциал (6—12) не вполне удовлетворительно описывает термодинамические свойства молекулярных жидкостей. Тем не менее его можно считать эффективным в том смысле, что, например, в случае аргона при полном пренебрежении многочастичными эффектами теоретические данные удовлетворительно согласуются с рядом экспериментальных.

Следующий уровень описания требует отказаться от сферической симметричности потенциалов. Из экспериментов известно, что молекула воды H_2O в целом — электрически нейтральная, имеет дипольный момент, треугольное расположение атомов с углом H—O—H порядка 104,5° и длинами связей OH, для изолированной молекулы — около 0,96 Å. Ионы водорода и кислорода имеют парциальные заряды $+q$ и $-2q$ ($q \simeq 0{,}32e$), расположенные в углах равнобедренного треугольника.

Квантовомеханические исследования свидетельствуют о более сложной, тетраэдрической структуре молекулы воды вследствие sp^3 гидратации атомов кислорода в молекуле с образованием двух свободных орбиталей с неподеленными электронными парами. Эти неподеленные пары имеют тетраэдрическую координацию и расположены в плоскости, перпендикулярной к плоскости H—O—H (рис. 9.2). При этом центров положительных и отрицательных зарядов становится больше и они еще более смещаются друг относительно друга. Такая модель хорошо объясняет структуру димера воды, комплексов молекулы воды с катионом и анионом.

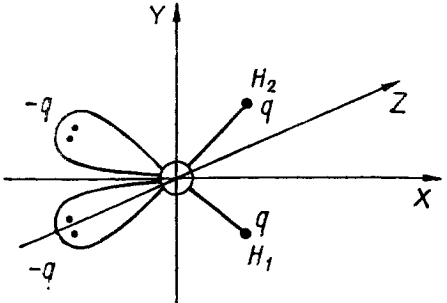
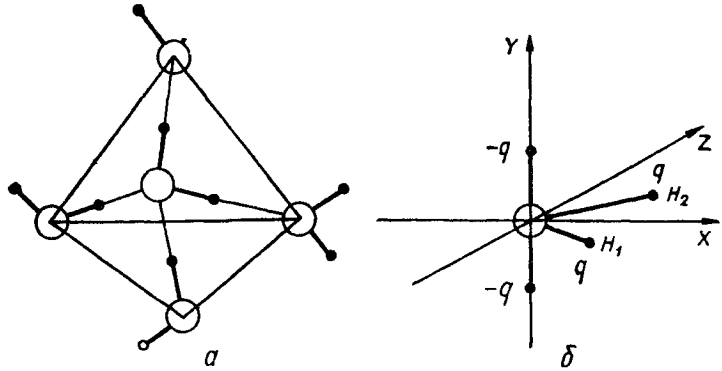


Рис. 9.2. Квантовомеханическая модель молекулы воды в sp^3-гибридизации.



а *б*

Рис. 9.3. Модель структуры элементарной ячейки льда (*а*) и модель структуры молекулы воды Роулинсона (*б*).

Обычно каждая молекула воды во льду и в жидкости участвует в четырех водородных связях, что хорошо видно на рис. 9.3, *а*, где показана структура льда с расстоянием между ближайшими соседями около 2,9 Å. Молекула воды является двойным симметричным донором и акцептором протонов. Она образует две водородные связи с использованием собственных протонов и две водородные связи с протонами соседних молекул воды.

Построение сложных анизотропных межмолекулярных потенциалов для молекул воды возможно двумя способами. Во-первых, это аппроксимация ab initio квантовомеханических расчетов, которых для воды и водных систем достаточно много [449, 536], во-вторых,— построение межмолекулярного потенциала исходя из экспериментальных данных [466, 572, 583, 624].

Одним из наиболее известных и широко применяемых в вычислительном эксперименте является потенциал Роулинсона [556], который был построен на основе свойств льда и второго вириального коэффициента для пара. Потенциал Роулинсона исходит из жесткой четырехзарядовой модели воды (рис. 9.3, *б*) и содержит электростатический вклад от четырех зарядов и потенциала Леннарда — Джонса

$$U_{LJ} = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]. \qquad (9.1.31)$$

Здесь ϵ — глубина ямы потенциала с параметрами $\epsilon/k = 35{,}6$ К и $\sigma = 2{,}73$ А.

Эффективный парный потенциал вида

$$U(r) = U_{LJ}(r) + U_q(r)\,S(r), \qquad (9.1.32)$$

где $U_q(r)$ — электростатический потенциал; $S(r)$ — включающая функция:

$$S(r) = \begin{cases} 0, & 0 \leqslant r \leqslant R_L, \\ \dfrac{(r-R_L)^2\,(3R_U - R_L - 2r)}{(R_U - R_L)^3}, & R_L \leqslant r \leqslant R_U, \\ 1, & r \geqslant R_U, \end{cases} \qquad (9.1.33)$$

$R_L = 2{,}038$ Å; $R_U = 3{,}19$ Å, был использован Рахманом и Стилинджером [542] для исследования термодинамических свойств воды методом молекулярной динамики. Потенциал записан для простой трехзарядной модели молекулы воды. Результаты расчетов с параметрами потенциала Леннарда — Джонса $\epsilon/k = 36{,}3$ К и $\sigma = 2{,}82$ Å дают удовлетворительное описание структуры воды и ее термодинамических свойств. Модельные потенциалы содержат функции (6—12) и функции Морзе:

$$U_M(r) = D\{\exp^2\alpha(r - r_0) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))\}. \quad (9.1.34)$$

Они были использованы в работах [207, 208] для расчетов методом Монте-Карло свойств жидкой воды.

Число молекулярных потенциалов значительно возросло в связи с развитием квантовомеханических расчетов и успешным описанием молекулярной структуры и межмолекулярных сил в системах, содержащих несколько молекул воды [366, 447]. Потенциальные функции, аппроксимирующие результаты квантовомеханических расчетов, затем успешно использовались для расчетов методом Монте-Карло свойств жидкой воды.

Большое количество работ было посвящено расчетам потенциалов взаимодействия ионов (Li^+, Na^+, K^+, F^-, Cl^- и др.) с молекулой воды [340, 448]. Аналитические выражения для потенциалов взаимодействия, полученные аппроксимацией точек потенциальных поверхностей, рассчитанных квантовомеханическими методами, затем использовались для расчетов свойств водно-ионных кластеров методом Монте-Карло [342, 623].

Следующий уровень описания свойств водных систем требует формирования нежестких моделей молекулы воды, которые допускают внутримолекулярные колебания в молекуле, описывают процессы автодиссоциации молекулы воды и процессы, связанные с большой подвижностью протонов.

Одной из первых нежестких моделей воды была модель центральных сил, предложенная в 1975 г. Лембергом и Стиллинджером [471]. Водные системы в модели рассматривались как совокупность анионов кислорода и катионов водорода. Использовались три потенциальные функции U_{OO}, U_{OH} и U_{HH}, которые были подобраны таким образом, чтобы для соответствующего числа частиц могли быть получены правильные геометрические и энергетические характеристики молекулы воды и димера воды.

Особенностью модели является то, что одни и те же потенциальные функции используются как для межмолекулярных, так и для внутримолекулярных взаимодействий. Молекула воды в этой модели подвержена внутримолекулярным колебаниям и возможна ее диссоциация на ионы. Рахман, Стиллинджер и Лемберг [543] применяли модель центральных сил для расчета свойств воды методом молекулярной динамики с уточненными значениями параметров потенциалов и доказали ее работоспособность.

Парные потенциалы для нежесткой модели молекулы воды были предложены в работе [624]. Распределение точечных зарядов позво-

лило воспроизвести экспериментальное значение дипольного момента, а внутримолекулярные параметры подбирались по спектроскопическим данным. Короткодействующая часть потенциала описывалась функцией Борна — Майера, а взаимодействие атомов кислорода на больших расстояниях — дисперсионным членом. Для описания водородной связи использовалась функция Морзе (9.1.34).

Следующим шагом в развитии моделей воды было включение неаддитивных, кооперативных эффектов. Одна из известных моделей такого уровня — поляризационная модель, предложенная Стиллинджером и Дэвидом [588] и продолжающая развитие модели центральных сил. Вода в ней рассматривается как совокупность ионов, в данном случае H^+ и O^{2-}. Выражение для потенциальной энергии в поляризационной модели содержит два вклада — аддитивный, включающий парные взаимодействия, и поляризационный, отвечающий за неаддитивные, кооперативные эффекты:

$$U = U_{\text{add}} + U_{\text{pol}}. \tag{9.1.35}$$

Аддитивные парные потенциалы содержат обычные вклады, но имеют более сложный вид

$$U_{\text{OO}}(r) = \frac{1328{,}667}{r} + \frac{24}{1+\exp[2{,}5(r-2{,}9)]} + \frac{90}{1+\exp[8(r-2{,}45)]},$$

$$U_{\text{OH}}(r) = \frac{332{,}167}{r}[10\exp(-3{,}699r) - 2] + \exp(-8(r-r_0)^2] +$$

$$+ [-184{,}697(r-r_0) + 123{,}976(r-r_0)^2], \quad U_{\text{HH}}(r) = \frac{332{,}167}{r}, \tag{9.1.36}$$

где r — межчастичные расстояния; $r_0 = 0{,}9584$ Å.

Поляризационный вклад в модели связан с постулируемой скалярной поляризуемостью ионов кислорода ($\alpha = 1{,}444$ Å), которая приводит к наличию на них поляризационных дипольных моментов. Эти дипольные моменты вычисляются согласно формуле классической электростатики

$$\mu_{\text{pol}} = \alpha E_{\text{pol}}, \tag{9.1.37}$$

где μ_{pol} — поляризационный дипольный момент иона кислорода, E_{pol} — поляризующее поле, включающее электрические поля всех зарядов в системе и поля всех остальных ионов кислорода. Поляризационный вклад вычисляется также согласно несколько модифицированной формуле классической электростатики

$$U_{\text{pol}} = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{\mu_i r_{ij} q_i}{r_{ij}^3}[1 - L(r_{ij})]. \tag{9.1.38}$$

Здесь модифицирующий множитель $1 - L(r_{ij})$ служит выключающим множителем для поляризующего поля собственных протонов данного атома кислорода при малых расстояниях; при больших расстояниях он равен единице:

$$1 - L(r) = 1 - \exp(-3{,}169r)(1 + 3{,}169r + 5{,}024r^2 - 17{,}996r^3 + 23{,}923r^3). \tag{9.1.39}$$

Поляризационный потенциал — сложный многопараметрический потенциал, при вычислении которого самой трудоемкой процедурой является самосогласованный расчет поляризационных дипольных моментов в системе. Потенциал хорошо согласуется с экспериментальными и квантовомеханическими данными для кластеров воды и ионных водных кластеров [588].

Несмотря на существование большого количества разнообразных моделей воды, следует отметить, что ни одна из них не является универсальной и не дает полного совпадения по всему набору известных экспериментальных данных. Поэтому построение потенциалов межмолекулярных взаимодействий в водных системах, дающих правильные результаты и обладающих разумной вычислительной сложностью, остается актуальной задачей.

§ 2. Модифицированная поляризационная модель воды

Характерной особенностью водных систем является возможный заметный вклад кооперативных эффектов в межмолекулярные взаимодействия. Особенно важен учет коллективных взаимодействий при исследовании свойств водных систем вблизи поверхности. Значительная неаддитивность взаимодействий в водных системах определяется несферичностью молекулы воды, характером распределения электронной плотности, способствующим образованию тетраэдрических водородных связей, высокой поляризуемостью, способностью к автодиссоциации. Изучение коллективных эффектов в водных системах и исследования их влияния на структуру и свойства жидкостей представляют большой интерес, требуют выхода на более высокие уровни описания водных систем и соответственно построения моделей молекулы воды, включающих возможность самодиссоциации, поляризационные вклады.

Существует несколько способов учета кооперативных эффектов при построении потенциалов межмолекулярных взаимодействий. В простейшем случае многочастичные эффекты учитываются в какой-то мере в «эффективных» парных потенциалах, параметры которых подгоняются по экспериментальным значениям физических величин, включающих кооперативные вклады. В методе n-частичных разложений конфигурационная энергия системы записывается в виде суммы вкладов, учитывающих последовательные порядки взаимодействия, для молекулярного ансамбля из N частиц. Кооперативные эффекты в конфигурационном потенциале отражают величины ΔU_n с $n \geqslant 2$. Трудности, возникающие при попытках получить точные, многочастичные функции межмолекулярных взаимодействий, привели к тому, что, с одной стороны, большинство исследований свойств водных систем методами вычислительного эксперимента было проведено в приближении «парной аддитивности» с «эффективными» парными потенциалами, а с другой — были попытки модельного учета коллективных эффектов добавлением к парным потенциалам характерных неаддитивных вкладов. В модели вводилась дополнительная функция, описывающая водородную связь и имеющая угловую

зависимость, с помощью которой строились модели, учитывающие диссоциацию молекул воды, ее поляризуемость [471, 588].

Все большее внимание, оказываемое в настоящее время построению моделей, учитывающих кооперативные эффекты, объясняется тем, что они играют важную роль в описании конденсированных фаз воды [225]. Фактически большинство физических свойств, таких, как энергия, давление и т. д., содержит многочастичные вклады. Их влияние приводит к тому, что равновесное расстояние между молекулами воды во льду (2,76 Å) заметно отличается от равновесного расстояния в димере воды (2,98 Å). Большое значение константы диэлектрической релаксации $\tau_p \simeq 2 \cdot 10^5$ с для льда обусловлено кооперативными процессами вращения молекул воды в решетке льда [225, 632].

Высокая поляризуемость молекул воды проявляется в значительном увеличении (порядка 50 %) дипольного момента молекул в конденсированной фазе по сравнению с дипольным моментом изолированной молекулы H_2O. Кроме того, следует учитывать, что в конденсированной фазе имеется значительный разброс значений дипольных моментов отдельных молекул вокруг среднего значения. Этот разброс объясняется тем, что каждая молекула находится в своем локальном электрическом поле, определяемом окружением данной молекулы в данный момент времени. Если пренебречь разбросом значений дипольных моментов молекул воды в объемной фазе, погрешность, по расчетам методом Монте-Карло [393], достигает 13 %. Учет подобных эффектов еще более существен при исследованиях систем с граничными поверхностями, особенно с активной границей.

Следствием сильных корреляций в расположениях диполей в водных системах является большое значение диэлектрической константы ($\varepsilon = 80$). Это одно из замечательных свойств воды, которое делает ее универсальным растворителем.

На сложный кооперативный характер взаимодействий молекул воды указывают квантовомеханические расчеты [360, 417] малых кластеров, содержащих три-четыре молекулы H_2O. Результаты расчетов показывают, что в таких кластерах энергия водородных связей превышает на 20—30 % сумму энергий димеров. Оценку аддитивных вкладов ΔU_3, ΔU_4 и т. д. в n-частичном разложении конфигурационной потенциальной энергии получают на основе квантовомеханических расчетов [391, 538]. Неаддитивные вклады в потенциал межчастичного взаимодействия характерны как для дальнодействующей части потенциала, так и для обменной отталкивательной части потенциала. Из работы [391] следует, что слагаемое ΔU_3 дает основной неаддитивный вклад, который может описываться взаимодействием типа диполь — индуцированный диполь [588].

Возмущение электронной плотности при взаимодействии молекул воды, как показывают квантовомеханические расчеты [368], можно описывать в рамках классической электростатической модели. При этом моделируется распределение изолированной молекулы в виде нескольких разнесенных зарядов или в виде мультипольного разложения и учитывается каким-либо образом ее поляризуемость.

Такой учет поляризуемости молекул воды играет важную роль в описании свойств конденсированных фаз [294, 295, 588]. Включение многочастичных эффектов поляризации посредством индуцированных мультипольных взаимодействий соответствует учету вкладов от всех ΔU_n в n-частичном разложении конфигурационной потенциальной энергии.

В вычислительных экспериментах водных систем с учетом поляризуемости значительно возрастает сложность расчетов, однако изучение следствий учета поляризуемости в водных системах находит все большее развитие [588, 295].

Электрическая модель молекулы воды в виде точечных диполя и квадруполя рассмотрена в работе [294]. Получено хорошее согласие с квантовомеханическими расчетами силовых постоянных и равновесной конфигурации для димера воды. Расчеты кластеров воды показали, что энергия водородной связи изменяется от —5,09 до —11,36 ккал/моль. Среднее значение дипольного момента 2,5D с полушириной распределения 0,7D получено для жидкой воды и 2,88D с полушириной 0,3D для льда Ih. Эти данные, а также расчеты капли воды, состоящей из 50 молекул, свидетельствуют о существовании значительных неаддитивных эффектов в водных системах.

Широко используется поляризационная модель (ПМ), предложенная Стиллинджером и Дэвидом [588]. Она является развитием модели центральных сил, в которой молекула воды трактуется как совокупность иона кислорода и двух катионов водорода, потенциалы взаимодействия между которыми подобраны таким образом, чтобы в минимуме потенциальной энергии давать равновесную геометрию молекулы. Модель допускает внутримолекулярные колебания атомов и диссоциацию молекулы на ионы.

В трехточечной зарядовой ПМ добавлены специального вида неаддитивные взаимодействия, которые включают электронную поляризацию и позволяют отказаться от дробных зарядов на ионах кислорода и водорода, характерных для модели центральных сил. В ПМ учитывается, таким образом, наряду с электронной и средняя колебательная поляризуемость, обусловленная колебательными движениями остова.

Полная потенциальная энергия $U(r^N)$ системы из N частиц O^{2-} и H^+ в ПМ состоит из аддитивного и поляризационного вкладов:

$$U = U_{\text{add}} + U_{\text{pol}}. \qquad (9.2.1)$$

Первый вклад представляет собой сумму парных потенциалов для всех частиц в системе:

$$U_{\text{add}} = \sum_{i<j=1}^{N_H} U_{HH}(r_{ij}) + \sum^{N_H}\sum^{N_O} U_{OH}(r_{ij}) + \sum_{i<j=1}^{N_O} U_{OO}(r_{ij}); \qquad (9.2.2)$$

второй, неаддитивный вклад,—модифицированную классическую электростатическую энергию взаимодействия поляризуемых частиц:

$$U_{\text{pol}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,l \\ i\neq l}} q_i(\boldsymbol{\mu}_l \mathbf{r}_{li})\, r_{li}^{-3}[1 - L(r_{li})], \qquad (9.2.3)$$

где μ_l — индуцированный дипольный момент на атоме O. Предполагается, что все атомы O обладают изотопной поляризуемостью $\alpha = 1{,}444$ Å^3, равной поляризуемости молекулы воды в газовой фазе.

Электрическое поле, действующее на l-й атом O_l создает на нем точечный индуцированный дипольный момент

$$\mu_l = \alpha \mathbf{E}_l. \tag{9.2.4}$$

Полный дипольный момент молекулы воды $1{,}855D$ складывается из суммы зарядового и индуцированного дипольных моментов:

$$\mu_0 = \mu_q + \mu_l, \tag{9.2.5}$$

а источниками поляризующего электрического поля являются все заряды в системе (кроме собственного) и остальные индуцированные дипольные моменты:

$$\mathbf{E}_l = -\sum_{i \neq l} (q_i \mathbf{r}_{li}) r_{li}^{-3} [1 - K(\mathbf{r}_{li})] - \sum_{k=l} (\mu_k \mathbf{r}_{kl}^3 - 3\mu_k \mathbf{r}_{kl} \mathbf{r}_{kl}^{-5}) [1 - K(\mathbf{r}_{kl})]. \tag{9.2.6}$$

Для заданного расположения уравнения (9.2.4) и (9.2.6) образуют систему линейно связанных уравнений, которая однозначно определяет поле $\mathbf{E}_l$ и дипольные моменты μ_l.

Модернизирующие скалярные функции $L(r)$ и $K(r)$ введены с целью учета пространственного распределения электронного облака при малых расстояниях. При больших расстояниях эти функции стремятся к нулю и выражения (9.2.3) и (9.2.6) переходят к обычным электростатическим точным выражениям для точечных зарядов и диполей. При малых расстояниях, сравнимых с размером электронного облака, функции $L(r)$ и $K(r)$ стремятся к единице и ведут себя подобно функции на очень малых расстояниях. K_3 и L_3 — положительные константы, определяемые из выражений

$$\begin{aligned} L(r) &= 1 - L_3 r^3 + o(r^4), \\ K(r) &= 1 - K_3 r^3 + o(r^4). \end{aligned} \tag{9.2.7}$$

Функции $L(r)$ и $K(r)$ характеризуют пространственную оболочку электронов атома O и равны нулю для атомов водорода, т. е. предполагается, что это протоны, которые не содержат электронов и соответственно неполяризуемы. Таким образом, парный потенциал имеет чисто кулоновский вид

$$U_{\mathrm{HH}}(r) = \frac{e^2}{r}, \tag{9.2.8}$$

где e — полный заряд протона, а асимптотические значения функций $U_{\mathrm{OH}}(r)$ и $U_{\mathrm{OO}}(r)$ при $r \to \infty$ ведут себя как

$$U_{\mathrm{OH}}(r) \simeq -2\frac{e^2}{r}, \tag{9.2.9}$$

$$U_{\mathrm{OO}}(r) \simeq 4\frac{e^2}{r}. \tag{9.2.10}$$

В связи с наличием пространственной электронной оболочки на атомах кислорода О функции $U_{OH}(r)$ и $U_{OO}(r)$ будут отличаться от чисто кулоновских на малых расстояниях, включая отталкивание перекрывающихся электронных оболочек для $U_{OO}(r)$ и образования валентной ОН-связи для $U_{OH}(r)$.

Выбор параметров в ПМ осуществляется многомерной минимизацией большого числа переменных на базе значительного количества экспериментальных и квантовомеханических данных.

ПМ широко использовалась для изучения структурных и энергетических характеристик малых водных кластеров и гидратированиых кластеров ионов, явлений переноса протона, при исследовании реакций нейтрализации, гидратации и т. д.

Успехи в исследованиях свойств водных систем с помощью ПМ привели к попыткам расширения ее границ с целью включения в схему ПМ других ионов. Были выполнены работы по параметризации модели для ионов F^-, Li^+, N^{3+}, P^{5+} и др. Получены интересные результаты о структуре и свойствах малых молекул (HF, LiF, NH_3, P_2O_5, H_3PO_4, P_4O_{10}) и об их гидратации в рамках ПМ.

ПМ успешно используется для расчетов структурных и термодинамических свойств молекулярных систем с применением методов вычислительного эксперимента. Основной вычислительной сложностью ПМ является самосогласованная задача нахождения индуцированных дипольных моментов и электрических полей (9.2.4), (9.2.6).

Определенные трудности связаны также с параметризацией модели, так как многомерная минимизация является неоднозначной задачей, в связи с чем параметры ПМ неоднократно улучшались, с одной стороны, а с другой — эта же проблема возникает при включении в схему модели других ионов. Вызывает также вопрос и использование двух различных модернизирующих функций $L(r)$ и $K(r)$, имеющих одинаковый физический смысл.

С целью уменьшения указанных недостатков была построена модифицированная поляризационная модель (МПМ). Основными задачами модификации ПМ были следующие:

1) добиться упрощения ПМ с целью уменьшения вычислительных трудностей при расчетах на ЭВМ;

2) построить более строгую схему параметризации модели, исключающей неоднозначную процедуру многомерной минимизации;

3) разработать простую процедуру включения других ионов в схему ПМ (см. § 2 гл. 3);

4) ввести единую включающую функцию $S(r)$ простого вида вместо сложных многопараметрических функций $L(r)$ и $K(r)$;

5) использовать три силовые постоянные для параметризации модели вместо одной ПМ с целью лучшего описания спектроскопических свойств водных систем.

Таким образом, МПМ исследование системы представляет собой произвольный набор частиц O^{2-}, H^+ и I^{n+}, который в соответствии с постулируемыми силами может объединяться в водные, водно-ионные и водно-оксидные комплексы. Как и в ПМ, здесь обеспечивается возможность самодиссоциации молекул воды на ионные фраг-

менты:

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+ - \Delta U_{\text{пис}}. \qquad (9.2.11)$$

Потенциал межмолекулярного взаимодействия согласно (9.2.1) состоит из двух частей — аддитивного и поляризационного вкладов. Аддитивный вклад представляет собой сумму взаимодействий каждой пары ионов в системе

$$U_{\text{add}} = \sum_{i<j=1}^{N_H} U_{HH}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_H}\sum_{j=1}^{N_O} U_{OH}(r_{ij}) + \sum_{i<j=1}^{N_O} U_{OO}(r_{ij}) + \\ + \sum_{i=1}^{N_H}\sum_{j=1}^{N_I} U_{HI}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_O}\sum_{j=1}^{N_I} U_{OI}(r_{ij}) + \sum_{i<j=1}^{N_I} U_{II}(r_{ij}), \qquad (9.2.12)$$

где для потенциалов ион-ионного взаимодействия вводится унифицированная функция, значительно более простая, чем ПМ, состоящая из двух частей — отталкивательной и кулоновской:

$$U_{AB}(r) = \Phi_{AB}(r) + \varphi_{AB}(r). \qquad (9.2.13)$$

Здесь

$$\Phi_{AB}(r) = A_{AB}\frac{e^{-b_{AB}r}}{r}; \qquad (9.2.14)$$

$$\varphi_{AB}(r) = \frac{z_A z_B e^2}{r}; \qquad (9.2.15)$$

A_{AB} и B_{AB} — параметры отталкивательной части потенциала, связанной с отталкиванием перекрывающихся электронных оболочек; z_A и z_B — заряды ионов; e — целый заряд электрона.

Выражение для расчетов неаддитивного поляризационного вклада, как и в ПМ, основывается на результатах классической электростатики поляризуемых частиц. Поляризуемыми частицами являются только анионы кислорода O^{2-}, которым приписывается изотопная поляризуемость α. На анионе кислорода наводится индуцированный дипольный момент μ_l (9.2.4), который определяется поляризуемостью анионов и электрическим полем остальных зарядов E_l:

$$E_l = -\sum_{i\neq l}(q_i \mathbf{r}_{il}) r_{il}^{-3} S(r_{il}) - \sum_{k\neq l}\mu_k - 3\frac{\mu_k \mathbf{r}_{kl}\mathbf{r}_{kl}}{r_{kl}^2}\Bigg)\frac{S(r_{kl})}{r_{kl}^3}. \qquad (9.2.16)$$

Выражение для поляризационной энергии системы записывается в виде

$$U_{\text{pol}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,l \\ i\neq l}} q_i (\mu_l \mathbf{r}_{il}) r_{il}^{-3} S(r_{il}). \qquad (9.2.17)$$

В отличие от формализма классической электростатики здесь применяется скалярная выключающая функция $S(r)$, которая относится к анионам кислорода. При параметризации выключающей функции используются экспериментальные данные, однако можно сразу отметить, каким условиям она должна удовлетворять. Функция $S(r)$ стремится к единице при больших расстояниях:

$$S(r) \to 1 \quad \text{при } r \to \infty. \qquad (9.2.18)$$

При этом выражения (9.2.16) и (9.2.17) переходят в формулы классической электростатики. Функция $S(r)$ отличается от единицы только на малых расстояниях, сравнимых с радиусом электронного облака, когда нельзя использовать формулы для точечных зарядов и диполей. Для очень малых расстояний функция $S(r)$ стремится к нулю и ведет себя как

$$S(r) \simeq kr^3 + o(r^4) \quad \text{при } r \to 0, \tag{9.2.19}$$

где k — положительная константа. Это условие вытекает из необходимости исчезновения дипольного момента, наведенного на кислороде протоном, который находится близко к ядру кислорода. Оптимальным с точки зрения наложенных условий и наименьшей сложности для вычислений на ЭВМ является выбор выключающей функции в форме цепной дроби:

$$S(r) = \cfrac{r^3}{r^3 + \cfrac{c_1}{r^3 + [c^2/(r^3 + c^3)]}}, \tag{9.2.20}$$

где c_1, c_2, c_3 — определяемые параметры выключающей функции. Таким образом, функция $S(r)$, учитывающая пространственную делокализацию заряда на ионе кислорода, на малых расстояниях плавно спадает к нулю, а на больших — стремится к единице. Тогда уравнения (9.2.16) и (9.2.17) переходят в формулы классической электростатики.

Как и в ПМ, усложняющей вычислительной процедурой в МПМ является самосогласованная процедура определения электрических полей E_l и индуцированных дипольных моментов. Эта процедура разрушает аддитивность модели, значительно усложняя вычисления. Однако введение поляризационного вклада качественно обогащает модель воды, позволяет выйти на новый уровень описания свойств водных систем, дает возможность исследовать более широкий круг явлений, включая поляризационные кооперативные явления в системе и самодиссоциацию молекул воды.

Для параметризации МПМ использованы набор экспериментальных и квантовомеханических данных для молекулы воды, димера воды и наложение некоторых естественных условий на применяемые функции. В частности, приведем условия (9.2.18) и (9.2.19) и условия минимума энергии молекул воды при равновесном расстоянии r_0 и равновесном валентном угле θ_0:

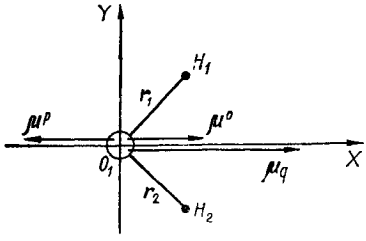


Рис. 9.4. Геометрия и дипольные моменты изолированной молекулы воды в МПМ.

$$\left.\frac{\partial U}{\partial r}\right|_{r=r_0} = 0, \tag{9.2.21}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \theta} = 0. \tag{9.2.22}$$

Вначале рассмотрим изолированную молекулу воды, потенциальная энергия которой зависит от трех переменных: r_1, r_2 и θ (рис. 9.4).

Поляризационный дипольный момент на атоме O создается двумя протонами молекулы воды:

$$\boldsymbol{\mu}^p = \alpha \mathbf{E}^p = -\left(\frac{e\mathbf{r}_1}{r_1^3} S(r_1) + \frac{e\mathbf{r}_2}{r_2^3} S(r_2)\right), \tag{9.2.23}$$

поляризационная энергия

$$U_{\text{pol}} = -\frac{1}{2}\alpha e^2 \left(\frac{S^2(r_1)}{r_1^4} + \frac{S^2(r_2)}{r_2^4} + \frac{2S(r_1)S(r_2)}{r_1^2 r_2^2}\cos\theta\right). \tag{9.2.24}$$

Запишем полную поляризационную энергию молекулы воды в МПМ:

$$U_W(r_1, r_2, \theta) = \Phi_{\text{OH}}(r_1) + \Phi_{\text{OH}}(r_2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta}} - \frac{1}{2}\alpha e^2 \left(\frac{S(r_1)}{r_1^4} + \frac{S(r_2)}{r_2^4} + 2\frac{S(r_1)S(r_2)}{r_1^2 r_2^2}\cos\theta\right), \tag{9.2.25}$$

где функции $\Phi_{\text{OH}}(r)$ имеют вид (9.2.14); $\Phi_{\text{HH}}(r)$ полагается равной нулю в связи с отсутствием отталкивания электронных оболочек у протонов; r_{12} — расстояние между протонами в молекуле воды.

Полный дипольный момент молекулы воды в МПМ, который соответствует экспериментальному значению дипольного момента молекулы воды в газовой фазе 1,855D, складывается из зарядовой и поляризационной составляющих:

$$\boldsymbol{\mu}^W = \boldsymbol{\mu}^q + \boldsymbol{\mu}^p = e(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) - \alpha e\left(\frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} S(r_1) + \frac{\mathbf{r}_2}{r_2^3} S(r_2)\right). \tag{9.2.26}$$

В равновесном состоянии молекулы воды

$$r_1 = r_2 = r_0, \quad \theta = \theta_0 \tag{9.2.27}$$

имеем следующие выражения для указанных выше величин:

$$\mu_0^W = 2er_0\left(1 - \frac{\alpha S(r_0)}{r_0^3}\right)\cos\frac{\theta_0}{2}, \tag{9.2.28}$$

$$U_W(r_0, \theta_0) = 2\Phi(r_0) - \frac{4e^2}{r_0} + \frac{e^2}{2r_0 \sin(\theta_0/2)} = -2\frac{\alpha e^2}{r_0^4} S^2(r_0)\cos^2\frac{\theta}{2}. \tag{9.2.29}$$

В равновесном состоянии (9.2.27) функция (9.2.29) имеет экстремум (условия (9.2.21) и (9.2.22)), что приводит к двум условиям механического равновесия:

$$\Phi'(r_0) + \frac{e^2}{r_0^2 4\sin^2(\theta_0/2)}\left(8\sin^3\frac{\theta_0}{2} - 3\sin^3\frac{\theta_0}{2} + \right.$$

$$+2-r_0\cos^2\frac{\theta_0}{2}\frac{S^1(r_0)}{S(r_0)}=0, \tag{9.2.30}$$

$$\frac{e^2}{r_0}\sin\theta_0\left(\frac{\alpha S^2(r_0)}{r_0^3}-\frac{1}{2\sin(\theta_0/2)^3}\right)=0. \tag{9.2.31}$$

Из выражения (9.2.31) получаем зависимость

$$\alpha S(r_0)=\frac{r_0^3}{8\sin^3(\theta_0/2)}. \tag{9.2.32}$$

Для параметризации модели можно использовать энергию «выпрямления» молекулы воды при фиксированном r_0, которая хорошо определяется квантовомеханическими методами (23,9 ккал/моль, расчеты ССПКВ, дабл-зета гауссовый базис). Выражение для нее в МПМ имеет вид

$$\Delta U(r_{0,180\to\theta_0})=\frac{e^2}{r_0}\frac{1}{4\sin^3(\theta_0/2)}\left(2\sin^3\frac{\theta_0}{2}-3\sin^2\frac{\theta_0}{2}+1\right). \tag{9.2.33}$$

При получении (9.2.33) используется условие (9.2.32).

Четыре независимые гармонические силовые постоянные молекулы воды имеют следующие экспериментальные значения [276]:

$$\frac{\partial^2U}{\partial\theta^2}=103{,}62\ \text{ккал/моль}\cdot\text{рад}^2, \tag{9.2.34}$$

$$\frac{\partial^2U}{\partial r_1^2}=1218{,}05\ \text{ккал/моль}\cdot\text{Å}^2, \tag{9.2.35}$$

$$\frac{\partial^2u}{\partial r_1\partial\theta}=54{,}03\ \text{ккал/моль}\cdot\text{Å}\cdot\text{рад}, \tag{9.2.36}$$

$$\frac{\partial^2U}{\partial r_1\partial r_2}=-13{,}65\ \text{ккал/моль}\cdot\text{Å}^2. \tag{9.2.37}$$

первые три из которых будут использованы для параметризации МПМ.

Первая гармоническая постоянная в модели записывается таким образом:

$$\frac{\partial^2U}{\partial\theta^2}=\frac{3e^2\cos^2(\theta/2)}{8r_0\sin^3(\theta_0/2)}, \tag{9.2.38}$$

откуда получаем

$$r_0=\frac{3}{8}\frac{e^2}{\partial^2U/\partial\theta_0^2}\frac{\cos^2(\theta_0/2)}{\sin^3(\theta_0/2)}. \tag{9.2.39}$$

Решая совместно уравнения (9.2.28), (9.2.29) с использованием экспериментальных значений дипольного момента и гармонической постоянной (9.2.34), имеем следующие значения величин: $r_0=0{,}933$ Å; $\theta_0=104{,}0$; $\Delta U(r_0,\ 180^\circ\to\theta_0)=21{,}5$ ккал/моль; $\alpha S(r_0)=0{,}531$.

Значение выключающей функции при равновесном расстоянии получаем, используя (9.2.32):

$$S(r_0) = \frac{\alpha S^2(r_0)}{\alpha S(r_0)} = 0{,}3848, \tag{9.2.40}$$

а величина поляризуемости иона кислорода в МПМ определяется соотношением

$$\alpha = \frac{\alpha S(r_0)}{S(r_0)} = 1{,}402\text{Å}^3, \tag{9.2.41}$$

что близко к экспериментальному значению изотопной поляризуемости молекулы воды в газовой фазе $\alpha_{\text{эксп}} = 1{,}444$ Å^3.

Производную от выключающей функции в точке r_0 определяем, используя экспериментальное значение гармонической постоянной (9.2.36) в МПМ:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r \partial \theta} = -\frac{3}{8}\frac{e^2 \cos\theta/2}{r_0^2 \sin^2\theta_0/2} + \frac{\alpha e^2 S(r_0) S'(r_0)}{r_0^4}, \tag{9.2.42}$$

тогда

$$S'(r_0) = 0{,}8542. \tag{9.2.43}$$

Для определения параметров $A_{\text{OH}}(r)$ и $b_{\text{OH}}(r)$ отталкивательной части потенциала $U_{\text{OH}}(r)$ используем условия механического равновесия (9.2.30) и силовую постоянную (9.2.35), которая в МПМ записывается так:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \Phi''(r_0) + \frac{e^2}{r_0^2 8\sin^3(\theta_0/2)}\left(32\sin^3\frac{\theta_0}{2} - 3\sin\frac{\theta_0}{2} + 1 + \right.$$

$$\left. + 2(5 + 3\cos\theta_0) + 4r_0(2 + \cos\theta_0)\frac{S'(r_0)}{S(r_0)} + r_0^2\frac{S'^2(r_0)}{S^2(r_0)}\right). \tag{9.2.44}$$

В выражения (9.2.30) и (9.2.44) входят первая и вторая производные потенциала $\Phi_{\text{OH}}(r_0)$:

$$\Phi_{\text{OH}}(r_0) = A_{\text{OH}}\frac{e^{-b_{\text{OH}}r_0}}{r_0}, \tag{9.2.45}$$

$$\Phi'_{\text{OH}}(r_0) = -\left(b_{\text{OH}} + \frac{1}{r_0}\Phi_{\text{OH}}(r_0)\right), \tag{9.2.46}$$

$$\Phi''_{\text{OH}}(r_0) = \left(b_{\text{OH}}^2 + 2b_{\text{OH}}\frac{1}{r_0} + 2\frac{1}{r_0^2}\right)\Phi_{\text{OH}}(r_0). \tag{9.2.47}$$

Вводя новую переменную

$$V = \frac{\Phi''(r_0)}{\Phi'(r_0)}, \tag{9.2.48}$$

значение которой определяется из (9.2.30) и (9.2.44), находим

$$b_{\text{OH}} = -\frac{2r_0^{-1} + V}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{2r_0^{-1} + V}{2}\right)^2 - (2r_0^{-1} + VV_0^{-1})} = 5{,}678, \tag{9.2.49}$$

$$A_{\text{OH}} = -\frac{\Phi'(r_0)\, r_0 e^{b_{\text{OH}}r_0}}{(b_{\text{OH}} + r_0^{-1})} = 17886{,}3. \tag{9.2.50}$$

Теперь найдем значения параметров C_1, C_2 и C_3 цепной дроби (9.2.20). Включающая должна удовлетворять условиям (9.2.18) и (9.2.19), а также уже найденным значениям $S(r_0)$ и $S'(r_0)$. Без ограничения общности распределения можно предположить, что

$$S''(r_0) = 0, \tag{9.2.51}$$

т. е. r_0 есть точка перегиба функции $S(r)$.

Введем переменную $x = r_0^3$, тогда цепная дробь запишется в виде

$$S(x) = \frac{p(x)}{p(x) + q(x)}, \tag{9.2.52}$$

где

$$\begin{aligned} p(x) &= x(x(x + c_3) + c_2); \\ q(x) &= (x + c_3)\, c_1. \end{aligned} \tag{9.2.53}$$

Запишем дробь и ее производную

$$\begin{gathered} (s(x) - 1)\, p(x) + s(x)\, q(x) = 0, \\ s'(x)[p(x) + q(x)] + (s(x) - 1)\, p'(x) + s(x)\, q'(x) = 0, \\ s''(x)[p(x) + q(x)] + 2s(x)[p(x) + q(x)] + (s(x) - 1)\, p''(x) + \\ + s(x)\, q''(x) = 0, \end{gathered} \tag{9.2.54}$$

где

$$\begin{aligned} p'(x) &= 3x^2 + 2c_3 x + c_2; \quad p''(x) = 6x + 2c_3; \\ q'(x) &= c_1; \quad q''(x) = 0. \end{aligned} \tag{9.2.55}$$

Подставив (9.2.55) в (9.2.54) и опустив обозначения (x), получим

$$\frac{s}{s-1} c_1 + c_2 + xc_3 = -x^2 - \frac{s}{x(s-1)} c_1 c_3, \tag{9.2.56}$$

$$\frac{s'_x + s}{s'_x + s + 1} c_1 + c_2 + \frac{x^2 s' + 2x(s-1)}{s'_x + s - 1} c_3 = -\frac{x^3 s' + 3x^2(s-1)}{xs + s - 1} - \frac{s' c_1 c_3}{xs' + s - 1}, \tag{9.2.57}$$

$$c_1 + c_2 + \frac{2xs' + (s-1)}{s''} c_3 = 3\frac{x^2 s' + x(s-1)}{s'}. \tag{9.2.58}$$

Вычитая (9.2.58) из (9.2.56) и (9.2.57) и преобразовывая, записываем

$$\frac{1}{s-1} c_1 - \frac{xs' + (s-1)}{s'} c_3 = x\frac{2xs' + (s-1)}{s'} - \frac{s}{x(s-1)} c_1 c_3, \tag{9.2.59}$$

$$\begin{gathered} \frac{1}{xs' + s - 1} c_1 - \frac{x^2 s'^2 + xs'(s-1) + (s-1)^2}{x'(xs' + s - 1)} c_3 = \\ = x\frac{2x^2 s'^2 + 3xs(s-1) + 3(s-1)}{s'(xs + s + 1)} - \frac{s'}{xs + s - 1} c_1 c_3. \end{gathered} \tag{9.2.60}$$

Это нелинейная система уравнений относительно параметров c_1 и c_2, которую можно переписать в более простом виде:

$$\begin{aligned} \gamma_{11} c_1 + \gamma_{13} c_3 &= \delta_1 + k_1 c_1 c_3, \\ \gamma_{21} c_2 + \gamma_{23} c_3 &= \delta_2 + k_2 c_1 c_3. \end{aligned} \tag{9.2.61}$$

Если пренебречь нелинейностью системы, то можно записать детерминант

$$D = \gamma_{11}\gamma_{23} - \gamma_{21}\gamma_{13} \tag{9.2.62}$$

и соответствующие решения системы (9.2.61) в виде

$$c_1 = \frac{\delta_1\gamma_{23} - \delta_2\gamma_{13}}{D} + \frac{k_1\gamma_{23} - k_2\gamma_{13}}{D} c_1c_3 = h_1 + a_1c_1c_3, \tag{9.2.63}$$

$$c_2 = \frac{\delta_1\gamma_{11} - \delta_2\gamma_{21}}{D} + \frac{k_1\gamma_{11} - k_2\gamma_{21}}{D} c_1c_3 = h_2 + a_2c_1c_3. \tag{9.2.64}$$

Поделив (9.2.63) на (9.2.64), исключим нелинейность из системы и получим выражение для c_1 через c_3:

$$c_1 = h_1 + \frac{a_1}{a_2}(c_3 - h_2). \tag{9.2.65}$$

Подставляя (9.2.65) в (9.2.63), записываем квадратное уравнение относительно c_3:

$$a_1c_3^2 - (a_1h_2 - a_2h_1 + 1)c_3 + h_2 = 0, \tag{9.2.66}$$

которое имеет два решения:

$$c_3 = \frac{(a_1h_2 - a_2h_1 + 1) \pm \sqrt{(a_1h_2 - a_2h_1 + 1)^2 - 4a_1h_1}}{2a_1}. \tag{9.2.67}$$

Истинность одного из двух решений определяется численным образом: коэффициент c_1 — из (9.2.65), а c_2 — из (9.2.58):

$$c_2 = -\left(c_1 + \frac{2xs' - s - 1}{s'} c_3 + 3\frac{x^2s' - xs - x}{s'}\right). \tag{9.2.68}$$

Указанная выше процедура приводит к следующим значениям коэффициентов цепной дроби:

$$C_1 = 1{,}9788,\ C_2 = 0{,}6550,\ C_3 = 0{,}1094. \tag{9.2.69}$$

График функции $S(r)$ с коэффициентами (9.2.69) показан на рис. 9.5.

Для нахождения параметров $A_{OO}(r)$ и $b_{OO}(r)$ в отталкивательной части потенциала $U_{OO}(r)$ были использованы квантовомеханические данные по расстоянию $r_{OO} = 2{,}96$ Å для равновесной конфигурации димера воды и энергии связи димера $\Delta E = -5{,}0$ ккал/моль. Эти данные являются средними для ряда квантовомеханических расчетов.

Данные по параметризации МПМ и данные расчетов некоторых систем в этой модели, а также их сравнение с ПМ и результатами экспериментов и квантовомеханических расчетов приведены в табл. 9.1.

Данные табл. 9.1 свидетельствуют о хорошем описании водных систем с помощью МПМ, о ее вполне удовлетворительном согласии с кван-

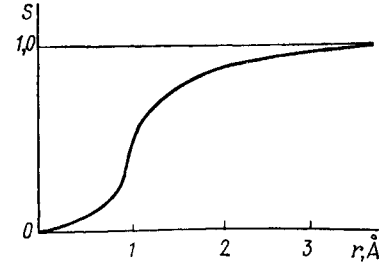


Рис. 9.5. График функции $S(r)$.

Таблица 9.1. **Результаты параметризации и расчетов для МПМ и их сравнение с данными ПМ, экспериментальными и квантовомеханическими данными**

Величина	МПМ	ПМС [588]	Данные эксперимента и квантовомеханического расчета
		H_2O	
μ, D	1,855	1,855	1,855
θ_0	104,0	104,0	104,0
r_0, Å	0,9332	0,9584	0,9584
$\frac{\partial^2 U}{\partial \theta_0^2}$, ккал/(моль · рад^2)	103,362	98,75	0,9584
$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}$, ккал/(моль · Å^2)	1218,05	1218,05	1218,05
$\frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial^2 \theta}$, ккал/(моль · рад · Å)	54,028	—20,36	54,028
$\frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_2^2}$, ккал/(моль · Å^2)	169,327	69,381	—13,651
s (r_0) ((1 — K, 1 — L))	0,3848	(0,4091; 0,3772)	—
s' (r_0) ((1 — K)′, (1 — L)′)	0,8542	(—1, 410; 0,300)	—
s'' (r_0) ((1 — K)″, (1 — L)″)	0,0	(0,0; 0,0)	—
c_1	1,9788	—	—
c_2	0,6550	—	—
c_3	0,1094	—	—
A_{OH}, ккал/(моль · Å^{-1})	17886,3	—	—
b_{OH}, Å^{-1}	5,678	—	—
A_{OO}, ккал/(моль · Å^{-1})	2.110	—	—
b_{OO}, Å^{-1}	5,05	—	—
U_W (r_0, θ_0), ккал/моль	—1074,861	—1032,928	—
ΔU_W (r_0, θ_0), ккал/моль	21,046	19,820	23,9
$\Delta U_{\text{дис}}$, ккал/моль	—411,361	—389,801	—395,9
		OH^-	
r_{OH}, Å	0,9	0,868	0,95
U_{OH} (r_0), ккал/моль	—663,319	—643,126	—
		$(H_2O)_2$	
r_{OO}, Å	2,960	2,954	3,0
ΔU, ккал/моль	5,0	—5,402	5,0
		$OH^-...H_2O$	
r_{OO}, Å	2,50	2,53	2,45
ΔU, ккал/моль	—41,258	—38,697	—40,73

товомеханическими расчетами и показывают, что МПМ позволяет добиться двойного выигрыша машинного времени.

Наибольшее отклонение наблюдается для гармонической постоянной с перекрестными членами, которая не использовалась для параметризации модели:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r_1 \partial r_2} = \Phi''(r_0) + \frac{e^2}{r_0} \frac{1}{8\sin^3(\theta/2)} \left\{3\sin^2\frac{\theta_0}{2} - 3\cos\theta_0 + \right.$$

$$\left. + 4\cos\theta_0 r_0 \frac{s'(r_0)}{s(r_0)} - r_0^2 \cos\theta_0 \frac{s'(r_0)}{s(r_0)}\right\} = 169{,}3 \text{ ккал/моль} \cdot \text{Å}^2, \quad (9.2.70)$$

Эта постоянная отличается от экспериментального значения (9.2.37) не только по порядку величины, но и по знаку, как и в ПМ.

Потенциальную энергию иона гидроксила можно получить из (9.2.25), если устремить, например, r_2 в бесконечность. Тогда для оставшейся связи r_1 имеем

$$U_{OH}(r_1) = \Phi_{OH}(r_1) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{1}{2}\alpha e^2 \frac{S^2(r_1)}{r_1^4}. \quad (9.2.71)$$

Равновесное расстояние для иона гидроксила равно 0,9 Å, что несколько меньше величины, экспериментально определяемой для изолированного аниона, однако это значение больше, чем в ПМ. Для такой системы поляризационный вклад несколько переоценивается, что приводит к заниженным значениям равновесного расстояния в анионе гидроксила.

Так как в модели катион водорода (протон) не обладает собственной потенциальной энергией, то энергия диссоциации молекулы воды (9.2.11) определяется разностью потенциальных энергий молекулы воды и иона гидроксила:

$$\Delta U_{\text{дис}} = -411{,}36 \text{ ккал/моль}, \quad (9.2.72)$$

что хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии самодиссоциации воды 395,9 ккал/моль [109].

§ 3. Квантовомеханические исследования потенциалов межионного взаимодействия

Для исследования свойств воды на поверхности оксидов в рамках МПМ необходимо построить потенциалы взаимодействий в системе оксид—вода, в частности потенциалы межионного взаимодействия $U_{II}(r)$ (9.2.12). Наиболее последовательным способом построения потенциалов являются методы, базирующиеся на квантовомеханических расчетах соответствующих систем, так как соответствующие модельные потенциалы не должны противоречить современным квантовомеханическим представлениям о строении ионов и характеру их взаимодействия. Таким образом, моделирование межмолекулярных потенциалов заключается в нахождении классических аналогов квантовомеханических составляющих этих потенциалов с учетом основных положений теории межмолекулярных сил [6].

Возможность и адекватность такого моделирования подтверждаются не только теоретическим анализом, но также широким и успешным использованием различных модельных потенциалов для расчетов разнообразных свойств самых различных систем и процессов [116, 164]. Потребность в таком моделировании связана в основном с огромной сложностью расчетов межмолекулярных потенциалов квантовомеханическими методами, а также с необходимостью иметь аналитические выражения для потенциалов при использовании их в вычислительных методах, в то время как неэмпирические потенциалы являются численными.

Следует отметить, однако, что теоретические расчеты потенциалов взаимодействия одноатомных ионов межионного взаимодействия не вызывали особого интереса. Это связано с тем, что простой кулоновский потенциал описывает межионное взаимодействие с точностью, достаточной для многих практических приложений, исключая случай очень малых расстояний между ионами. Вместе с тем очевидно, что кулоновский потенциал описывает взаимодействие между ионами только приближенно. Необходимость более строгих, чем кулоновская, моделей взаимодействия ионов связана с возрастанием требований к точности расчетов свойств ионных кристаллов, растворов и расплавов в теории плазмы и т. д.

Отклонения от кулоновского поведения потенциалов межионного взаимодействия определяются несколькими факторами. Отталкивание электронных оболочек, которое приводит к более сильному, чем кулоновский, росту потенциала на коротких расстояниях, является первым фактором. Такое поведение потенциала обычно описывается введением дополнительного экспоненциального члена типа Борна — Майера $A \exp(-br)$, однако эта форма потенциала не может быть теоретически обоснована при малых r.

Второй фактор — взаимная поляризуемость ионов, которая приводит к отклонениям от кулоновского поведения на средних (например, в ионных кристаллах) расстояниях между ионами. На важность учета этого вклада в потенциал между ионами обращали внимание многие исследователи, занимавшиеся теорией строения ионных кристаллов [2, 93].

В принципе есть еще один фактор, приводящий к отклонению от кулоновского закона взаимодействия между ионами при больших расстояниях,— дисперсионное взаимодействие. Однако вклад этого взаимодействия в потенциал между двумя одноатомными ионами мал. Дело в том, что дисперсионное взаимодействие проявляется в таких системах только при достаточно больших расстояниях (порядка 4—5 Å) между ионами. А при расстоянии больше 6 Å потенциал отличается от кулоновского на столь малые поправки, что на практике их можно не учитывать.

Важно, что оба существенных фактора — отталкивание электронных оболочек в соответствии с принципом Паули и взаимная поляризуемость этих оболочек — вносят противоположный энергетический вклад в потенциал. Это качественно объясняет успех простого кулоновского потенциала при описании взаимодействия между

ионами в довольно широком интервале расстояний. Но до какой степени такая компенсация верна количественно, на каких расстояниях потенциал можно считать кулоновским, остается неизвестным.

Естественно, что при очень малых расстояниях ответ на этот вопрос могут дать только квантовомеханические расчеты.

Следующей задачей является построение простого эмпирического модельного межионного потенциала, соответствующего квантовомеханическим данным и на малых расстояниях. Этот потенциал может быть представлен в виде атом-атомной функции, предложенной в [95].

Для ответа на поставленные выше вопросы были проведены неэмпирические квантовомеханические расчеты потенциалов $Li^+ - Li^+$, $Na^+ - Na^+$, $Mg^{2+} - Mg^{2+}$, $F^- - F^-$ и предложены адекватные модели этих потенциалов, а также потенциала $Li^+ - F^-$ [98].

Расчеты были выполнены в рамках теории самосогласованного поля Хартри — Фока — Рутана в одноконфигурационном приближении методом разложения в базисе гауссовых функций. Базисный набор для иона состоял из (7*s*)-гауссовых функций и был контрактирован до (4*s*)-базисных функций. Кроме базиса [4*s*], использовался еще более ограниченный базис [3*s*], который конструировался из [6*s*]-исходных гауссовых функций. Базисные наборы для ионов Na^+, Mg^{2+} и *F* состояли из (8*s*, 4*p*)-гауссовых функций, контрактированных до [3*s*, 2*p*]-базисных функций. Базисные наборы выбирали на основе данных работы [555].

Энергия взаимодействия $U_{AB}(r)$ рассчитывается как разность между полной энергией $E_{AB}(r)$ системы из двух ионов *A* и *B* и суммой энергий индивидуальных ионов E_A и E_B:

$$U_{AB}(r) = E_{AB}(r) - E_A - E_B. \qquad (9.3.1)$$

Наиболее подробно исследовался потенциал $Li^+ - Li^+$, расчеты которого были проведены в двух разных базисах и сравнивались с расчетами в третьем, оптимально выбранном базисе [340], дающем почти точное хартри-фоковское значение потенциала для иона Li^+.

Кулоновское поведение потенциала начинается с $r = 2{,}5$ а. е. Это число примерно соответствует сумме ионных радиусов двух ионов Li^+.

Понятие ионного радиуса, определяемого, как правило, из данных по расстояниям, не является строго однозначным, но дает достаточно надежную оценку размеров ионов и широко используется [195]. Ионный радиус Li^+ — наиболее неопределенная величина по сравнению с другими ионными радиусами: он равен 1,13, по данным [116], и 1,43, по данным [318]. Среднее значение составляет 1.28, и для суммы радиусов двух ионов можно принять число 2,6. В интервале $2{,}5 < r < 6$ потенциал $Li^+ - Li^+$ отличается от кулоновского менее чем на 1 %.

Основным источником погрешностей в расчетах является ограниченность используемого базисного набора. Кроме того, в таких

расчетах, как известно, не учитывается энергия корреляции, в частности энергия дисперсионного взаимодействия. Это начнет проявляться только при больших расстояниях (порядка 8—10 а. е.), где в любом случае отличие от кулоновского потенциала несущественно. Указанный результат можно объяснить только тем, что учет корреляции в движении электронов ведет в основном к понижению энергии самих ионов, не изменяя их энергии взаимодействия в довольно широком интервале расстояний. Только при больших расстояниях учет энергии корреляции приводит к дисперсионному взаимодействию, которое для одноатомных ионов на таких расстояниях мало, и им вполне можно пренебречь на практике.

Ограниченность используемых базисных наборов приводит, с одной стороны, к так называемой суперпозиционной ошибке [318], а с другой — к тому, что энергию невозможно понизить так, как это можно было бы сделать при расчете в широком базисе в силу вариационного принципа. Суперпозиционная ошибка заключается в том, что энергия системы $A + B$ и энергия подсистем A и B вычисляется в неэквивалентных базисах. Неэквивалентность базисов может приводить к недооценке тех или иных вкладов в энергию системы [98]. Поскольку разность между ними очень мала, то и суперпозиционная ошибка должна быть еще меньше. Известно, что вблизи хартри-фоковского предела понижение энергии за счет расширения базиса происходит очень медленно. Если суперпозиционная ошибка очень мала уже при $r = 4$, то она будет еще меньше при больших расстояниях и не будет вносить заметный вклад в погрешность потенциалов.

Таким образом, остается возможная ошибка потенциалов, связанная с недостаточной вариационной гибкостью ограниченных базисов, которая может приводить к неполному учету поляризационного взаимодействия между ионами. Ею можно пренебречь при малых расстояниях, но при средних и больших эта ошибка может стать относительно существенной.

Таким образом, потенциал взаимодействия между двумя одноатомными ионами можно считать кулоновским с точностью примерно 1—2 % вплоть до расстояния, равного сумме соответствующих ионных радиусов. При меньших расстояниях потенциал не будет кулоновским и должен быть заменен какой-либо быстро растущей функцией.

В работе [95] была предложена атом-атомная потенциальная функция, которая в случае взаимодействия двух одноатомных ионов имеет вид

$$U_{AB}(r) = \frac{z_A z_B}{r} e^{-a(r-\Delta)} + \frac{q_A q_B}{r \pm (\alpha_{AB}/r^2)}, \qquad (9.3.2)$$

где z_A, z_B — заряды ядер; q_A, q_B — заряды ионов; α_{AB} — параметр, имеющий смысл поляризуемости; a и Δ — параметры отталкивательной, короткодействующей части потенциала. Знак добавки к r в знаменателе второго слагаемого выбирается в зависимости от знака произведения $q_A q_B$. В работе [96] было показано, что правильная асимп-

тотика при очень малых расстояниях имеет вид $\frac{z_A z_B}{r} e^{-\alpha r}$ и что остальные слагаемые должны исчезать при некотором критическом расстоянии.

С целью получения наиболее простого, но тем не менее физически обоснованного и достаточного эмпирического потенциала взаимодействия двух одноатомных ионов можно провести следующие преобразования (9.3.2). Во-первых, отказаться от параметра Δ в коротководействующей части потенциала, ограничиваясь одним параметром a. Во-вторых, разложить второе слагаемое в ряд и, считая α_{AB}/r^2 малым по сравнению с r, ограничиться только первым членом разложения. Полагая, как было показано в [96], что

$$\alpha_{AB} = \frac{1}{2}\left(\alpha_A \frac{q_B}{q_A} + \alpha_B \frac{q_A}{q_B}\right), \qquad (9.3.3)$$

получаем

$$U_{AB}(r) = \frac{z_A z_B}{r} e^{-ar} + \frac{q_A q_B}{r} - \frac{1}{2}\alpha_A \frac{q_B^2}{r^4} - \frac{1}{2}\alpha_B \frac{q_A^2}{r^4}. \qquad (9.3.4)$$

Для того чтобы потенциал (9.3.4) был верен для любых малых значений r, следует умножить дальнодействующие части — кулоновскую и поляризационную — на обрезающий множитель

$$f(r, r_c) = 1 - e^{-(r-r_c)^2}, \qquad (9.3.5)$$

полагая, что $f(r, r_c) = 0$ при $r < r_c$. Тогда

$$U_{AB}(r) = \frac{z_A z_B}{r} e^{-ar} + \left(\frac{q_A q_B}{r} - \frac{1}{2}\alpha_A \frac{q_B^2}{r^4} - \frac{1}{2}\alpha_B \frac{q_A^2}{r^4}\right) f(r, r_c)). \qquad (9.3.6)$$

Значение r_c для потенциала He — He равно 0,6 [96]. Для потенциалов с участием ионов Na^+, Mg^{2+}, F^- оно должно быть больше, а для потенциала $Li^+ - Li^+$ меньше этого значения. Выберем $r_c = 0{,}3$ для потенциала $Li^+ - Li^+$ и $r_c = 0{,}9$ — для остальных. Точные значения неизвестны, но это несущественно для практических целей, главное — это само введение обрезающего множителя: при $r \leqslant r_c$ потенциал описывается только первым слагаемым в (9.3.6), при $r > 4$ потенциалы (9.3.6) и (9.3.4) не отличаются друг от друга.

Используя значения поляризуемостей ионов, приведенные в [195], и подбирая значения параметра a на основе данных неэмпирических расчетов, получаем следующие потенциалы взаимодействия для рассматриваемых пар ионов, включая потенциал $Li^+ - F^-$:

$$U_{Li^+-Li^+}(r) = \frac{9}{v} e^{-2{,}1r} + \left(\frac{1}{r} - \frac{0{,}2}{r^4}\right) f(r, 0, 3), \qquad (9.3.7)$$

$$U_{Na^+-Na^+}(r) = \frac{121}{r} e^{-2{,}1r} + \left(\frac{1}{r} - \frac{1{,}2}{r^4}\right) f(r, 0, 9), \qquad (9.3.8)$$

$$U_{Mg^{2+}-Mg^{2+}}(r) = \frac{144}{r} e^{-2{,}2r} + \left(\frac{4}{r} - \frac{2{,}4}{r^4}\right) f(r, 0, 9), \qquad (9.3.9)$$

$$U_{F^-_F^-}(r) = \frac{81}{r} e^{-1{,}55r} + \left(\frac{1}{r} - \frac{7{,}0}{r^4}\right) f(r,\ 0,\ 9), \qquad (9.3.10)$$

$$U_{Li^+_F^-}(r) = \frac{27}{r} e^{-1{,}7r} + \left(\frac{1}{r} - \frac{3{,}6}{r^4}\right) f(r,\ 0,\ 9). \qquad (9.3.11)$$

В табл. 9.2 приведены значения потенциалов (9.3.7) — (9.3.11). Как видно, эмпирические потенциалы достаточно точно воспроизводят неэмпирические расчеты. Формулы (9.3.7) — (9.3.11) являются сравнительно простыми и вместе с тем адекватными аналитическими выражениями потенциалов взаимодействия рассмотренных одноатомных ионов. Каждое слагаемое в них физически обосновано, имеет правильную зависимость от расстояния. Короткодействующая отталкивательная часть, пропорциональная $\frac{1}{r} e^{-ar}$, компенсируется на средних расстояниях поляризационной частью $\sim\alpha/r$, так что в результате кулоновский потенциал приближенно описывает межионный потенциал вплоть до суммы ионных радиусов. При меньших расстояниях эта компенсация нарушается в пользу короткодействующего вклада в потенциал, причем для получения результатов с большей точностью необходимо умножить дальнодействующие слагаемые на включающий множитель $f(r, r_c)$ [95]. Введение этого множителя позволяет правильно описать потенциал при любых, сколь угодно малых расстояниях. Например, расчет потенциала $Li^+ — Li^+$, проведенный при очень маленьком расстоянии $r = 0{,}2$, дает значение потенциала 29,019.

Формула (9.3.7) дает для этого расстояния значение 29,56711. Согласие очень хорошее, и погрешность составляет порядка 1,5 %.

Можно также отметить, что значение параметра a для потенциалов (9.3.7) — (9.3.11) было вполне закономерным. Этот параметр обычно близок к двум, причем для взаимодействия отрицательных ионов он должен быть заметно меньше (большое обменное отталкивание), чем для положительных, а для потенциала (9.3.11) между положительным и отрицательным ионами параметр a имел промежу-

Таблица 9.2. Потенциалы $Li^+ \ldots Li^+$ (а. е.)

r, а. е.	1	2	3	4
1,5	0,86443	0,86426	0,85360	—
2,0	0,53373	0,52887	0,53024	—
2,5	0,40522	0,40386	0,40408	0,40423
3,0	0,33406	0,33380	0,33366	0,33367
4,0	0,25000	0,25000	0,24991	0,24989
5,0	0,20000	0,19996	0,19996	0,19995
6,0	0,16667	0,16663	0,16665	0,16665
E_{Li^+}	—7,22937	—7,23279	—7,23605	—7,25123

Примечания: 1 — расчеты в базисе [3*s*]; 2 — то же [4*s*]; 3,4 — расчеты в органическом базисе [3*s*, 1*p*], который построен из исходного набора (7*s*)-гауссовых функций с добавлением одной поляризационной *P*-функции [340].

Таблица 9.3. Потенциалы $Na^+ — Na^+$, $Mg^{2+} — Mg^{2+}$, $F^- — F^-$ (а. е. м.)

r	$U_{NaNa}(r)$	$U_{MgMg}(r)$	$U_{FF}(r)$	r	$U_{NaNa}(r)$	$U_{MgMg}(r)$	$U_{FF}(r)$
2,0	1,30756	2,46821	1,96401	4,0	0,25011	0,99942	0,26821
2,5	0,57238	1,66657	0,86265	5,0	0,19988	0,79985	0,20083
3,0	0,36619	1,33863	0,48492	6,0	0,16662	0,66656	0,16658
3,5	0,29025	1,14204	0,33855	10,0	0,09999	0,39999	0,09999

Примечание. $r = \infty$; $E_{Na^+} = -161{,}55424$; $E_{Mg^{2+}} = -198{,}62681$; $E_{F^-} = -99{,}24623$.

точное значение. Постоянство значений a в случае потенциалов между однозаряженными положительными ионами видно на примере потенциалов $Li^+ — Li^+$ и $Na^+ — Na^+$, т. е. существуют достаточно определенные и физически обоснованные представления о значениях параметра a.

Эмпирическая модель потенциала $Li^+ — F^-$ представлена формулой (9.3.11). Дальнодействующая часть этого потенциала хорошо согласуется с потенциалом Риттнера [549] для взаимодействия иона щелочного металла M^+ с ионом галогена X^-:

$$U_{M^+X^-} = -\frac{1}{r} - \frac{1}{2}\frac{\alpha_{M^+} + \alpha_{X^-}q^2}{r^4} - \frac{2q^2\alpha_{M^+}\alpha_{X^-}}{r^7}. \quad (9.3.12)$$

Последнее слагаемое в (9.3.12) соответствует разложению дальнодействующей части потенциала (9.3.2) до второго порядка малости по степеням параметра α_{AB}/r^2. Сравним потенциал (9.3.11) с теоретическим расчетом потенциала $Li^+ — F^-$, который представляет собой комбинацию ионных ветвей двух нижайших $^1\Sigma^+$ потенциальных кривых в системе LiF [444]. Этот адиабатический потенциал описывает молекулу LiF при равновесном расстоянии, которая расходится на ионы Li^+ и F^- при увеличении расстояния. Полученный таким образом в [444] потенциал соответствует экспериментальным данным о положении равновесия, силовой константе и энергии связи в молекуле LiF. Модифицированный неэмпирический потенциал и значения эмпирического потенциала (9.3.11) приведены в табл. 9.3. Как видно, теоретический и модельный потенциалы согласуются между собой вплоть до $r \simeq 4$. При меньших расстояниях они и не должны совпадать друг с другом, ибо первый из них описывает взаимодействие в молекуле LiF, а второй — модель взаимодействия ионов $Li^+ — F^-$ при таких же расстояниях.

Совпадение потенциалов в табл. 9.3 при $r \geqslant 5$ очень точное, что свидетельствует о правильности выбора дальнодействующей части модельного потенциала (9.3.11). Поскольку потенциал при $r \geqslant 6$ а. е. состоит только из кулоновского и поляризационного членов, можно оценить поляризационный вклад в потенциал $Li^+ — F^-$; он составляет примерно 2 % величины потенциала на расстояниях 5—6 а. е., а затем уменьшается с ростом r. При меньших расстояниях кулоновское

поведение теоретического потенциала $Li^+ - F^-$ может быть прослежено вплоть до расстояния $r = 3{,}8$ а. е., где он пересекает кулоновский и начинает резко отклоняться от него вверх. Это расстояние равно сумме ионных радиусов Li^+ и F^-, что еще раз подтверждает вывод о границах кулоновского поведения, сделанный ранее.

Таким образом, правильная форма отталкивательной части потенциала, имеющая вид экранированного кулоновского потенциала

$$U_{AB}^{\text{отт}} = \frac{z_A z_B}{r} e^{-\alpha r}, \tag{9.3.13}$$

предложенная Борном и имеющая квантовомеханическое обоснование, в широкой области расстояний не является однозначной и с достаточной степенью точности не может быть заменена другими эмпирическими выражениями.

При аппроксимации экспериментальных или расчетных кривых для отталкивательной части потенциала используются экспоненциальные выражения вида

$$U_{AB}^{\text{отт}} = \frac{A}{r} e^{-\alpha r} \tag{9.3.14}$$

или потенциал Борна — Майера

$$U_{AB}^{\text{отт}} = Ae^{-\alpha r}, \tag{9.3.15}$$

где, однако, A — чисто эмпирический параметр, который нельзя обосновать теоретически, и даже степенные выражения

$$U_{AB}^{\text{отт}} = \frac{A}{r^n}, \tag{9.3.16}$$

где $n \geqslant 9$.

В работе [98] показано, что эмпирические потенциалы типа (9.3.4) с отталкивательной частью вида (9.3.14) при надлежащем выборе параметра A описывают неэмпирические межионные потенциалы для ионов Li^+, Na^+, Mg^{2+} и F^- с вполне удовлетворительной точностью.

Неэмпирические расчеты потенциалов межионного взаимодействия являются сложной и трудоемкой задачей. Если и есть основания считать, что дисперсным взаимодействием между двумя одноатомными ионами можно пренебречь, не совершая при этом серьезной ошибки, т. е. ограничиться в расчетах одноконфигурационным хартри-фоковским приближением, что обязательно, то такой расчет надо проводить в широком базисе с использованием большого количества поляризационных функций для того, чтобы правильно учесть поляризационное взаимодействие между ионами. Расчеты в ограниченных базисах не позволяют это сделать в полной мере. Однако во всех остальных соотношениях они вполне информативны и благодаря им можно сделать важное заключение: потенциал взаимодействия между одноатомными ионами можно с максимальной погрешностью в 1—2 % считать кулоновским вплоть до суммы ионных радиусов. При этом существенно то, что известна вся картина отклонений от кулоновского потен-

циала. При расстоянии, равном сумме ионных радиусов, потенциалы примерно на 1—2 % своей величины превышают кулоновский, затем, переходя через кулоновское значение при расстоянии, немного большем, потенциал отклоняется вниз от кулоновского. Это отклонение достигает 1—2 % самого значения потенциала при расстояниях, на 1—2 а. е. превышающих сумму ионных радиусов. Затем потенциал вновь приближается к кулоновскому снизу и не отличается от него при $r > 10$. На расстояниях меньше суммы ионных радиусов потенциал не является кулоновским.

Известно, что потенциал между ионами остается кулоновским до таких близких расстояний, как сумма ионных радиусов. Этот факт можно рассматривать как результат компенсации между обменным отталкиванием и поляризационным притяжением, и это позволяет строить простые эмпирические модели межионного потенциала достаточной степени точности.

Адекватная как по своему физическому содержанию, так и по точности модель межионного потенциала представлена в выражении (9.3.6). Эта формула содержит три главных слагаемых такого потенциала, каждое из которых выражено в физически правильной математической форме. Введение функции $f(r, r_c)$ в потенциал (9.3.6) также оправдано физически [96]. Потенциал (9.3.6) справедлив для любых значений расстояний между ионами и его можно с успехом использовать вместо сложных неэмпирических расчетов. Более того, во многих областях применения межионных потенциалов, например таких, как исследования структуры жидкостей ионных растворов и расплавов, изучаемых теоретически на современном уровне методами молекулярной динамики и методами Монте-Карло, вполне оправданным представляется применение потенциалов взаимодействия с использованием поляризационного вклада и в отталкивательной части выражений типа (9.3.14) — (9.3.16).

§ 4. Моделирование взаимодействия ионов с молекулой воды

Как уже отмечалось, для исследований гидратации поверхности оксидов необходимо строить соответствующие потенциальные функции в рамках МПМ. В § 3 обсуждались квантовомеханические расчеты и соответствующие им эмпирические потенциалы межионного взаимодействия. В этом параграфе речь пойдет о модели взаимодействия ионов с молекулой воды и о потенциалах ион—кислород.

На рис. 9.6 показана структура комплекса ион—вода и обозначены используемые величины; потенциальная энергия комплекса изменяется при изменении расстояний r_{OI}, а потенциал взаимодействия ион—вода рассчитывается как разность полной энергии системы и энергии молекулы воды в равновесной конфигурации. Именно указанная геометрия молекулы воды применялась при всех изменениях расстояния, однако это не вносит серьезных ошибок, так как при параметризации модели используются только небольшие изменения около положения равновесия.

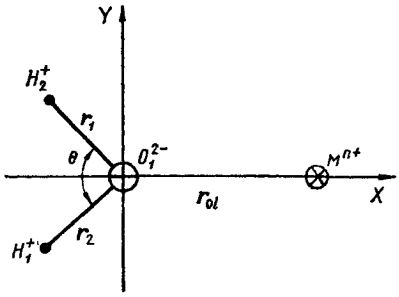


Рис. 9.6. Структура комплекса ион — вода.

Введение других ионов, кроме H^+ и O^{2-}, в схему ПМ приводит к изменениям и аддитивной, и поляризационной составляющих полной энергии системы. В случае катионов металлов их электростатическое описание заключается просто в наличии у них положительного заряда и в пренебрежении электронной поляризуемостью, которая у катионов, в отличие от анионов, очень мала. В этом приближении изменение поляризационной части (9.2.1) состоит во введении дополнительных соответствующих зарядов в расчеты электрических полей, действующих на поляризуемые атомы O (9.2.16), и в расчеты поляризационной энергии (9.2.17).

Таким образом, основная задача состоит в подборе параметров в отталкивательной части (9.2.14) потенциалов аддитивного слагаемого (9.2.13). Параметризация модели была проведена для катионов Be^{2+}, Mg^{2+} и Al^{3+}. В качестве исходных данных для параметризации МПМ с добавлением указанных выше ионов были использованы квантовомеханические данные по равновесному расстоянию и энергии связи комплекса соответствующего иона с молекулой воды (табл. 9.4).

Процедура параметризации имеет единую схему нахождения параметров отталкивательной части для любых ионов в приближении отсутствия у них электронной поляризуемости. Эта же схема может быть использована и при наличии заметной поляризуемости параметризуемого иона для предварительной оценки параметров аддитивной составляющей потенциальной энергии.

Энергию комплекса ион—вода в МПМ можно записать в виде

$$U_{\text{мпм}}(r_{\text{OI}}) = Q(r_{\text{OI}}) + A_{\text{OI}} \frac{e^{-b_{\text{OI}} r_{\text{OI}}}}{r_{\text{OI}}}, \qquad (9.4.1)$$

Таблица 9.4. Данные о равновесном расстоянии и энергии комплексов ион — вода

Комплекс	E_1, ккал/моль	r_0, Å	Литературный источник	Комплекс	E_1, ккал/моль	r_0, Å	Литературный источник
Mg^{2+}— H_2O	80,0	1,95	[169]	Be^{2+}— H_2O	140,0	1,52	[169]
	79,2	1,82	[172]		110,2	1,60	[172]
	76,2	1,889	[173]		128,4	1,529	[173]
	77,3	1,85	[174]	Al^{3+}— H_2O	180,0	1,75	[169]
					165,3	1,57	[172]
					176,4	1,690	[173]

где $r_{0I} = r_O - r_I$ — расстояние между ионами атомов кислорода в равновесном состоянии комплекса; A_{0I} и b_{0I} — искомые параметры (индексы в дальнейшем опускаем); $Q(r_{0I})$ — все остальные вклады в энергию комплекса, кроме экспоненциального отталкивания, связанного с перекрыванием электронных оболочек катиона и аниона кислорода. Воспользуемся также равенством нулю первой производной потенциала взаимодействия в равновесной конфигурации:

$$U'(r_0) = Q'(r_0) - Ae^{-br_0}r_0^{-1}(b + r_0^{-1}). \qquad (9.4.2)$$

Уравнения (9.4.1) и (9.4.2) представляют собой систему двух уравнений для нахождения неизвестных параметров A и b.

Для определения параметров отталкивательной части потенциала перепишем (9.4.2) в виде

$$Ae^{-br_0}r_0^{-1} = \frac{Q'r_0}{(b + r_0^{-1})} \qquad (9.4.3)$$

и подставим левую часть равенства (9.4.3) в (9.4.1). Тогда имеем

$$U(r_0) = Q(r_0) + \frac{Q'(r_0)}{(b + r_0^{-1})}. \qquad (9.4.4)$$

Из (9.4.4) находим

$$b = \frac{Q'(r_0)}{U(r_0) - Q(r_0)} - r_0^{-1}, \qquad (9.4.5)$$

а выражение для параметров A получим из равенства (9.4.1):

$$A = (U_{(r_0)} - Q(r_0))\, r_0\, e^{br_0}. \qquad (9.4.6)$$

Таким образом, для определения параметров A и b необходимо иметь значения величин $U(r_0)$, $Q(r_0)$, r_0 в равновесной конфигурации комплекса.

Равновесное расстояние r_0 определяем как среднее значение квантовомеханических данных (см. табл. 9.3). Так как в МПМ энергия изолированного иона равна нулю, энергия комплекса в равновесии

Таблица 9.5. Данные по параметризации МПМ для катионов и результаты расчетов соответствующих комплексов

Комплекс	Be^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
A, ккал/(моль · Å^{-1})	853 000,0	94 000,0	216 000,0
b, Å^{-1}	4,34	3,8	4,04
ΔU, ккал/моль$^{-1}$ (r_0, Å)			
Me^{n+}... H_2O	—140,139 (1,52)	—80,029 (1,85)	—180,108 (1,75)
	—140,0 (1,52)	—80,0 (1,95)	—180,0 (1,75) *
Me^{n+}... OH^-	—509,16 (1,42)	—404,101 (1,671)	—678,68 (1,63)
Me^{n+}... O^{2-}	—970,52 (1,35)	—814,22 (1,54)	—1300,95 (1,53)

* Данные работы [1].

определяется выражением

$$U(r_0) = U_W - \Delta U, \tag{9.4.7}$$

где U_W — энергия молекулы воды; ΔU — энергия связи комплекса ион—вода. Энергия связи комплекса, как и r_0, определяется как среднее значение квантовомеханических данных (см. табл. 9.3), а энергия молекулы воды в МПМ определена в § 2 и 9.

Значения величин $Q(r_0)$ и $Q'(r_0)$ можно найти численным путем. Величина $Q(r)$ рассчитывается в МПМ с некоторым шагом Δr (например, $\Delta r = 0{,}01$ Å) вблизи положения равновесия r_0, т. е. делается полный расчет комплекса ион—вода, за исключением отталкивающего вклада $\Phi_{OI}(r)$. Значение энергии системы в таком расчете при $r = r_0$ и есть значение величины $Q(r_0)$, а ее производную в этой точке определяем численно:

$$Q'(r) = \frac{\Delta Q(r)}{\Delta r} = \frac{Q(r_i) - Q(r_{i+1})}{r_i - r_{i+1}}, \tag{9.4.8}$$

где Δr — шаг изменения в расчете. Точность расчета $Q'(r)$, а соответственно и точность определения параметров A и b определяются как величиной шага Δr, так и производной $Q'(r)$, для нахождения которой можно воспользоваться более точными численными схемами.

В табл. 9.5 представлены результаты расчетов параметров A и b, найденные с использованием представленного выше алгоритма и квантовомеханических данных табл. 9.4. В табл. 9.5 также приведены данные расчета равновесных конфигураций комплексов ион — вода, ион — гидроксил и ион — анион кислорода для ионов Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}. Сравнение с квантовомеханическими расчетами соответствующих комплексов для иона Mg^{2+} свидетельствует о хорошем согласии эмпирических модельных потенциалов МПМ с квантовомеханическими данными, а также о правильности выбранной схемы нахождения параметров потенциалов.

Глава 10

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ МЕТОДОМ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА СВОЙСТВ ВОДЫ В ОБЪЕМНОЙ ФАЗЕ

§ 1. Особенности моделирования водных систем

Вода является сложным объектом для теоретического исследования из-за особого характера взаимодействия ее молекул. Квантовомеханические расчеты показывают, что гибридизация $2s$- и $2p$-орбиталей атома О при образовании молекул воды приводит к возникновению отрицательно заряженных областей, расположенных симметрично относительно плоскости молекулы. Эти области, в которых определяется отрицательный заряд, локализующийся на атоме О, называют гибридизованными неподеленными парами [276]. Вследствие такой зарядовой структуры молекул воды каждая молекула в жидкости может образовывать четыре направленные межмолекулярные связи (водородные связи).

Для расчета свойств реальной системы методом вычислительного эксперимента необходимо задать феноменологический потенциал межмолекулярного взаимодействия. В молекуле воды зарядовое распределение аппроксимируется, как правило, точечными зарядами. Кроме кулоновской энергии взаимодействия учитываются также короткодействующие силы отталкивания. Обзор используемых в настоящее время моделей молекулы воды дан в работах [10, 276].

Рассмотрим результаты расчета некоторых свойств объемной фазы воды для двух моделей. В модели межмолекулярного потенциала ST-2 [590] используются четыре точечных заряда, расположенных в вершинах тетраэдра. Электростатическое взаимодействие плавно выключается при малых расстояниях между молекулами. Короткодействующие силы отталкивания учитываются потенциалом Леннарда — Джонса между атомами О. Полный потенциал межмолекулярного взаимодействия ST-2 имеет вид

$$\varphi(r,\ \Omega_1,\ \Omega_2) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] + f(r)\sum_{ij}^{4}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (10.1.1)$$

где $\sigma = 2{,}82$ Å; $\varepsilon = 7{,}21 \cdot 10^{-2}$ ккал/моль; кулоновское взаимодействие зависит от ориентации молекул Ω_1 и Ω_2; r_{ij} — расстояние

между точечными зарядами. Выключающая функция

$$f(r)^2 = \begin{cases} 0, & 0 < r < n_1, \\ (r - n_1)^2 (3n_2 - n_1 - 2r)/(n_2 - n_1)^2, & n_1 < r < n_2, \\ 1, & r \geqslant n_2. \end{cases} \quad (10.1.2)$$

Дипольный момент молекулы воды в этой модели равен 2,35D, а абсолютный минимум энергии димера воды составляет 6,8 ккал/моль при расстоянии 2,85 Å между атомами O.

Модель молекулярного потенциала SPC [441] использует три заряда, расположенных на атомах водорода и кислорода. В ней, как и в модели ST-2, между молекулами воды учитывается короткодействующее взаимодействие Леннарда — Джонса. Для определения параметров этой модели выполнялась серия пробных расчетов с целью минимизировать отклонение рассчитанных величин от экспериментальных данных. В результате получены дипольный момент 2,27D, энергия водородной связи в димере воды 6,6 ккал/моль при равновесном расстоянии 2,76 Å между атомами O.

Из приведенных данных следует, что энергетические характеристики достаточно хорошо согласуются с результатами эксперимента, величина же фактора сжимаемости при плотности 1 г/см^3 не воспроизводится. Отрицательная величина давления, полученная при использовании потенциала SPC, свидетельствует о том, что система при заданной плотности находится в метастабильном «растянутом» состоянии. Это состояние реализуется в течение всего расчета, что обусловлено влиянием периодических граничных условий. В модели ST-2 при выбранной плотности давление намного больше 101 кПа (1 атм). Анализ показывает, что все потенциалы можно разделить на два класса. К одному относятся модели, которые при плотности 1 г/см^3 приводят к «растянутому» состоянию. Модели другого класса приводят к «пережатому» состоянию при этом же условии. Это связано с очень малым значением фактора сжимаемости в реальной системе, которое затруднительно воспроизвести простыми феноменологическими моделями при условии получения правильных значений молекулярных характеристик воды и энергетических характеристик в конденсированном состоянии.

Результаты, полученные методами вычислительного эксперимента, позволяют сделать вывод о том, что рассмотренные потенциалы межмолекулярного взаимодействия приводят к правильному качественному описанию свойств воды в объемной фазе. Для того чтобы избежать «растянутого» состояния, достаточно увеличить плотность числа частиц, что достаточно слабо сказывается на рассчитанных величинах структурных и энергетических характеристик водных систем. Анализ показывает, что это заключение справедливо и для ряда других моделей. Поэтому выбор потенциала межмолекулярного взаимодействия для описания молекулярно-статистических характеристик воды определяется в основном уменьшением времени, затрачиваемого на расчет энергии взаимодействия в системе. Кроме того, для сопоставления результатов, полученных при различных внешних условиях, необходимо использовать одну модель.

§ 2. Результаты расчетов свойств воды и водных систем

При моделировании свойств воды большое внимание уделялось расчетам атом-атомных корреляционных функций g_{OO}, g_{OH} и g_{HH}. Эти функции определены так, чтобы вероятность нахождения атома α в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от атома β равнялась $4\pi r^2 \rho_\alpha g_{\alpha\beta} dr$ (ρ_α — плотность атомов α).

В работе [478] методом Монте-Карло с использованием потенциала, полученного из хартри-фоковского решения уравнения Шредингера с учетом конфигурационного взаимодействия [492], были рассчитаны функции g_{OO}, g_{OH} и g_{HH}, которые хорошо воспроизводят поведение функций, построенных по данным рассеяния нейтронов и ренгеновских лучей [508, 509] (рис. 10.1). Заметим, однако, что для экспериментального разделения трех корреляционных функций необходимы результаты трех независимых экспериментов. В работах [442, 527] исследовалось рассеяние электронов, что в сочетании с результатами изучения рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей [508, 509] дало возможность впервые определить функции g_{OO}, g_{OH} и g_{HH} независимым способом. В этом случае наблюдается только качественное согласие между теоретическими и экспериментальными корреляционными функциями (см. рис. 10.1). Многие особенности экспериментальной структуры вообще отсутствуют на теоретических кривых.

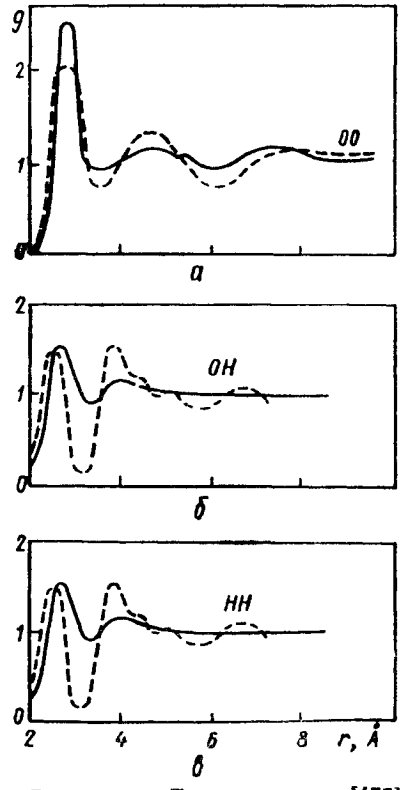


Рис. 10.1. Теоретические [477] (сплошные кривые) и экспериментальные [527] (штриховые) атом-атомные корреляционные функции воды.

Свойства жидкой воды, определенные методом Монте-Карло для изотермически-изобарического ансамбля (TPN-ансамбля), исследованы в работе [526] при температуре 289 К и давлении $P = 101$ кПа (результаты Клементи и сотрудников [479] получены в TVN-ансамбле для 289 К и плотности $\rho = 1$ г/см^3 — экспериментальной плотности при давлении 101 кПа). Средний объем воды был несколько больше экспериментального, что вызвало соответствующее снижение ее плотности по сравнению со значением, использованным в TVN-ансамбле [479]. Этим авторы [526] объясняют бо́льшую локальную тетраэдрическую упорядоченность, на которую указывают рассчитанные ими корреляционные функции, по сравнению с TVN-функ-

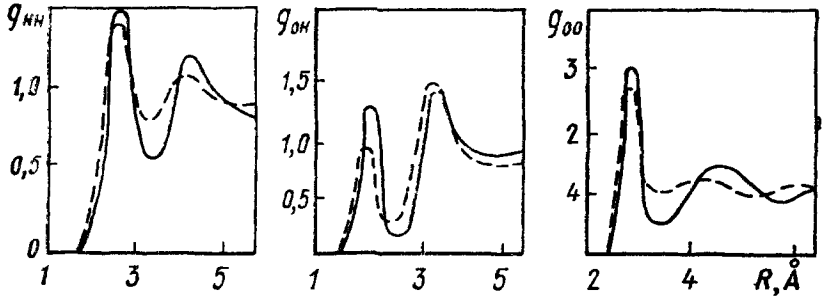


Рис. 10.2. Атом-атомные корреляционные функции воды при 298 К, рассчитанные методом Монте-Карло:

штриховая кривая — *TVN*-ансамбль, $V = 18{,}07$ см³/моль [477]; сплошная — *TPN*-ансамбль, $\langle V \rangle = 23{,}81$ см³/моль, $P = 101$ кПа [525].

циями для того же потенциала (рис. 10.2). Среднее корреляционное число K_1 определяемое по формуле

$$K = \rho_0 \int_0^{R_M} g_{OO}(R)\, 4\pi R^2 dR, \qquad (10.2.1)$$

где параметр R_M соответствует положению первого минимума функции g_{OO}, по экспериментальным данным равно четырем [527], пяти [508, 509] молекулам воды (при $T = 298$ К и $\rho = 1$ г/см³). Теоретический расчет по корреляционным функциям, полученным на основе потенциала Клементи и сотр. [508], дает среднее координационное число 5; в функции g_{OO}, рассчитанной в *TPN*-ансамбле при более низкой плотности, это число равно четырем. Заметим, что для простых жидкостей (таких, как аргон) среднее координационное число равно 12 атомам [540].

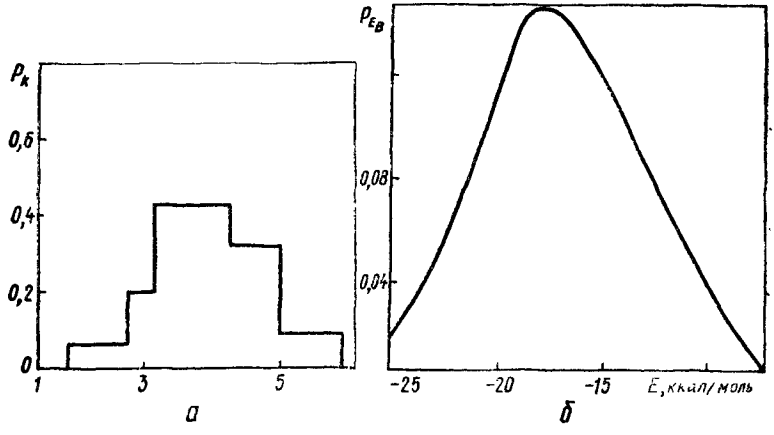


Рис. 10.3. Функции распределения вероятностей для координационного числа [600] (*а*) и энергии связи частицы [525] (*б*).

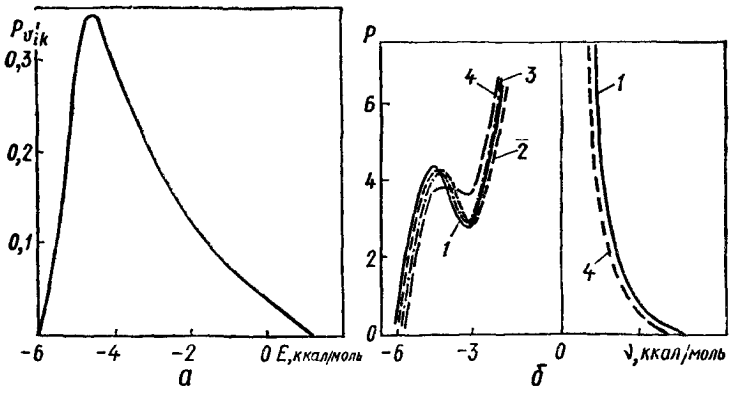


Рис. 10.4. Функции распределения вероятностей для двухчастичной энергии взаимодействия между ближайшими соседями U_{ik}^{-1} (*а*) и между всеми парами молекул при различных температурах U_{ik} (*б*):
1 — $T = -3$ °С; *2* — 10; *3* — 41; *4* — 118.

Изучение свойств объемной воды методом молекулярной динамики было начато Рахманом и Стиллинжером [540] с использованием эффективного парного четырехзарядного тетраздрически-симметричного потенциала Бзн — Найма — Стиллинжера (БНС). В работах [584, 586] используется система с периодическими граничными условиями, содержащая 216 молекул. Ребро куба основанной ячейки $L_0 = 18{,}62$ Å, а плотность системы $\rho = 1$ г/см^3. Исследуются термодинамические, структурные, кинетические и переносные свойства жидкости, их зависимость от температуры и давления.

Потенциал ST-2 приводит к лучшему согласию положений и значений первых двух максимумов и первого минимума радиальных функций и их температурных зависимостей, однако результаты еще нельзя считать полностью удовлетворительными.

В работах [540, 588, 600] рассчитывались функции распределения вероятностей для координационного числа, энергии связи отдельной молекулы и двухчастичной энергии взаимодействия между ближайшими соседями. При этом энергия связи E_{B_i} частицы с номером i определяется так:

$$E_{B_i} = U_N(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \ldots, x_N) - \\ - U_{N-1}(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_N), \qquad (10.2.2)$$

а в распределении по двухчастичным энергиям взаимодействия между ближайшими соседями учитываются только вклады от частиц, находящихся на расстоянии $R_M \approx 3{,}3$ Å от некоторой выделенной частицы. На рис. 10.3, 10.4 приведены результаты этих расчетов.

Функция распределения вероятностей для координационного числа (см. рис. 10.3, *а*) позволяет определить отношение среднего числа молекул с координационными числами $K \leqslant 4$ к числу молекул

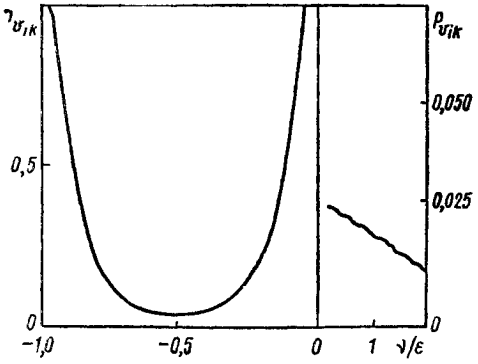


Рис. 10.5. Функция распределения вероятностей для двухчастичной энергии взаимодействия в жидком аргоне:

ε — минимальное значение потенциала Леннарда — Джонса, которым описывалось двухчастичное взаимодействие [540].

с $K > 4$. При 298 К эта величина равна $^7/_3$, при этом для 47 % молекул $K = 4$ [600].

Отсутствие пиков на графике функции распределения вероятностей для энергии связи отдельной частицы (см. рис. 10.4) свидетельствует, по мнению авторов [526, 600], в пользу континуальных моделей строения жидкой воды, а не смешанных (см., например, [277]). Вопросы, связанные с природой водородной связи в жидкой воде, обсуждались в работе [526] на основе функции распределения вероятностей для энергии взаимодействия между ближайшими соседями (см. рис. 10.4, *а*). В частности, выяснилось, имеет ли смысл говорить о «неразорванных» и «разорванных» водородных связях между двумя молекулами воды как о дискретных понятиях или в воде существует широкий непрерывный интервал энергии взаимодействия между близкими молекулами. В первом случае функция $P_{U_{ik}}(\nu)$ должна была бы иметь два максимума, соответствующие двум типам водородной связи — «неразорванной» и «разорванной». На теоретической кривой (см. рис. 10.4, *а*) имеется лишь один максимум при $\nu = -4{,}65$ ккал/моль, что свидетельствует о существовании сплошного «спектра» изогнутых и напряженных водородных связей.

Отсутствие в воде выделенных структур, характерных для смешанных моделей, подтверждается также наличием одного максимума у функции распределения вероятностей для числа водородных связей [540, 586]. В работах [540, 586] наличие водородной связи между двумя молекулами воды определялось условием $U_{ik} < U_{HB}$, где U_{ik} — энергия взаимодействия этих молекул; U_{HB} — некоторый параметр, изменяющийся от 0 до — 5 ккал/моль. В этих же работах исследовалась температурная зависимость функции распределения вероятностей для двухчастичной энергии взаимодействия (см. рис. 10.4, *б*). Для сравнения на рис. 10.5 показана аналогичная функция жидкого аргона. Отсутствие вращательных степеней свободы у атомов Ar проявляется в резком возрастании функции $P_{U_{ik}}(\nu)$ вблизи минимально возможной энергии E и отсутствии максимума, аналогичного максимуму при —4,5 ккал/моль для воды.

Качественное поведение функции $P_{U_{ik}}(\nu)$ можно объяснить следующим образом. Тенденция к росту при малых энергиях ($U_{ik} \approx \approx 0$) отображает вклад удаленных частиц. В области отрицательных энергий, близких к энергии водородной связи, происходят распределение частиц по больцмановской экспоненте $e^{-U/kT}$ и уменьшение

плотности микросостояний $\Omega(U)$ при подходе к минимально возможной энергии. Для молекулярных жидкостей $\Omega(U_{\min}) = 0$, так как минимально возможная энергия димера реализуется для избранных взаимных ориентаций двух молекул. Аналогичный ход кривой получен для жидкого состояния HF в работе [440]. Слабая зависимость положения точки пересечения кривых от температуры (см. рис. 10.4, *б*) позволяет, по мнению авторов [540, 586], сделать вывод о том, что в воде при участии некоторого механизма разрыва водородных связей существует динамическое равновесие между парами молекул, взаимодействующих с энергией $U_{ik} < -4$ ккал/моль, и парами молекул, взаимодействующих с энергией $U_{ik} > -4$ ккал/моль.

Различные усредненные характеристики структуры, такие, как среднее число водородных связей на одну молекулу, средний размер кластера в образце, среднее число связанных водородными связями молекул и др., изучены в работе [390]. Существование водородной связи между двумя молекулами воды определялось с помощью энергетического критерия. Исследовалась зависимость усредненных характеристик структуры от предельной энергии водородной связи U_{HB}. С возрастанием U_{HB} наблюдается порог «просачивания» связей, при котором водородные связи начальных несвязанных кластеров внезапно образовывали большую случайную решетку, заполняющую все пространство исследуемого образца. «Внезапность» проявлялась в разрыве исследуемых характеристик вблизи точки $U_{HB} \sim 4{,}7$ ккал/моль, что соответствовало среднему числу водородных связей на одну молекулу, равному 1,3, причем характер этого разрыва проявлялся ярче для большего из исследуемых образцов. Поскольку все известные теоретические и модельные оценки действительного числа водородных связей на одну молекулу больше порогового значения (приблизительно 1,6), в [390] сделан вывод, что структуру воды следует рассматривать как макроскопическую, равномерную и случайную сетку водородных связей, которая заполняет пространство и включает лишь малое число изолированных кластеров.

Влияние корреляционных добавок к хартри-фоковскому потенциалу [536] на структурные свойства воды рассматривалось в работах [456, 477, 478]. Было показано, что учет энергии корреляции существенно улучшает совпадение теоретических корреляционных функций с результатами эксперимента [508, 509] (рис. 10.6) [600]. Кроме того, учет корреляционной энергии приводит к увеличению (на 100 %) числа молекул с четырьмя ближайшими соседями и к уменьшению средней энергии, приходящейся на одну молекулу воды, на 1,7 ккал/моль.

Указанные статистические ошибки определяются как среднеквадратичные отклонения частичных средних, найденных по отдельным участкам реализации цепи Маркова (см., например, [64]). Поскольку потенциальная гиперповерхность взаимодействия молекул воды гораздо сложнее гиперповерхности для системы частиц с центральным взаимодействием, то для уменьшения ошибок необходима большая длина стационарного участка последовательности. В неко-

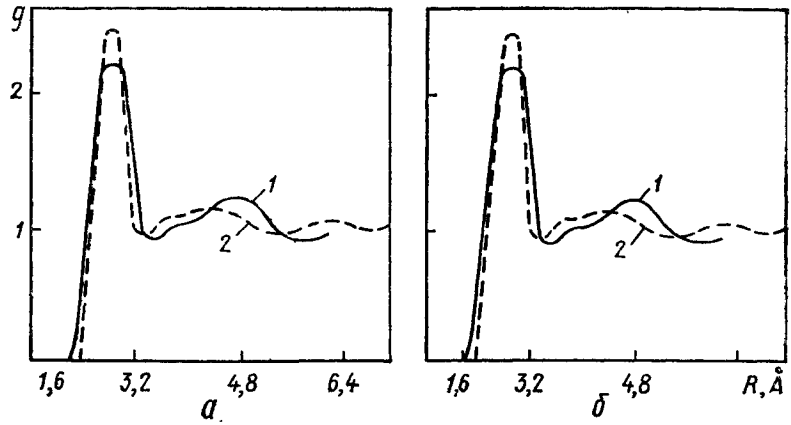


Рис. 10.6. Функция g_{OO} [507], полученная методом Монте-Карло:

а — с хартри-фоковским потенциалом [536]; *б* — то же, но с добавкой корреляционной энергии [479]; *1* — теория; *2* — эксперимент.

торых случаях сложность гиперповерхности взаимодействия может приводить к очень медленной сходимости средних по последовательности из-за блуждания реализации цепи Маркова в некоторой «почти изолированной» области конфигурационного пространства [530] («почти изолированная» область ω определяется соотношением $P_{ij} \approx \approx 0$ для $i \in \omega$ и $j \notin \omega$).

В работе [500] потенциал Клементи и сотр. [492] использовался для расчета свободной энергии воды. Выполнялось термодинамическое интегрирование по пути, определенному процессом включения взаимодействия:

$$F = F_0 + \int_0^1 d\xi \int U(x^N)\, \omega_{NVT}(\xi U(x^N))\, dx^N \qquad (10.2.3)$$

(по всему конфигурационному пространству), где $U(x^N)$ — потенциальная энергия системы в конфигурации x^N; $\omega_{NVT}(E)$ — нормированное распределение Больцмана для системы с энергией E. Интегрирование по конфигурационному пространству в (10.2.3) проводили методом Монте-Карло для канонического ансамбля при восьми значениях параметра ξ. Полученное значение $F = F - F_0 = -4{,}31$ ккал/моль согласуется с экспериментальным (−5,74 ккал/моль).

Интересные данные о термодинамических свойствах системы с различным числом частиц опубликованы в работе [466].

Увеличение числа частиц в основной ячейке приводит не только к количественному, но и качественному улучшению результатов. Например, известен факт о плохом воспроизведении давления методом Монте-Карло. Для системы с малым числом частиц вообще получается отрицательное значение и только для системы, содержащей больше 256 частиц, результат удовлетворителен.

Таблица 10.1. **Термодинамические свойства системы [466]**

Число частиц	E/N, кДж/моль	$PV/N_A kT$	c_V, Дж/моль$^{-1}$ × × К
32	—45,8	—0,8	80
129	—42,1	—0,2	70
256	—39,9	—0,6	70
Эксперимент	—41,1	0,5	75

Экспериментальные максимум плотности и минимум изотермической сжимаемости на температурных зависимостях этих величин пытались воспроизвести методом молекулярной динамики [593]. Результаты исследования этим методом термодинамических свойств системы молекул воды с потенциалом ST-2 при плотности 1 г/см^3 приведены в табл. 10.1.

Данные о внутренней энергии на одну молекулу, давлении, теплоемкости и плотности скорректированы с учетом эффекта обрезания потенциала взаимодействия. Согласие с экспериментом можно считать лишь качественным, поскольку положение максимума плотности сдвинуто в сторону больших температур (1,0047 г/см^3 при 27 °С), а удельная теплоемкость c_V для ST-2 модели при 0 °С составляет 34,7 ккал/моль · град, в то время как экспериментально получено значение 18,1 ккал/моль · град при той же температуре. Приведем вычисленные и экспериментально полученные константы самодиффузии:

T, °С	—3	10	41	118
$D \cdot 10^{-5}$, см$^2 \cdot$ с$^{-1}$				
Молекулярная динамика	1,3	1,9	4,3	8,4
Эксперимент	1,00	1,55	3,32	—

В работе [341] исследовались гидратные оболочки ионов K^+, F^- и Cl^- и соответствующих ионных пар. Были рассчитаны координационные числа, радиусы для первой и второй гидратной оболочек (табл. 10.2) и получена детальная усредненная картина расположения молекул воды вокруг ионов (см. [388, 452, 622, 623]). Теплота образования процесса

$$\text{ион}\,(H_2O)_{N-1} + (H_2O)_{\text{пар}} = \text{ион}\,(H_2O)_N \qquad (10.2.4)$$

при $N = 1 \div 6$ рассчитывалась методом Монте-Карло в [450]. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Таблица 10.2. **Структура мономера и димера воды**

Система	R_{OO}, Å	θ_A, °	θ_D, °	Донор			Акцептор		
				R_1, Å	R_2, Å	θ, °	R_1, Å	R_2, Å	θ, °
Мономер	—	—	—	0,9572	0,9572	104,52	0,9572	0,9572	104,52
Димер	2,745	53,45	53,75	0,9788	0,9568	103,75	0,9606	0,9606	104,61

Следует отметить, что результаты этих расчетов довольно чувствительны к выбору потенциала $H_2O...H_2O$. Так, в работе [341] указывается, что использование потенциала $H_2O...H_2O$, учитывающего корреляционные поправки, приводит к отличным от приведенных в табл. 10.2 значениям координационных чисел. Например, значения координационных чисел иона Li^+ составляют $4 \pm 0{,}1$, $10{,}3 \pm 4$ и 18 ± 6 соответственно для первой, второй и третьей гидратных оболочек. Более подробно этот вопрос рассмотрен в [449, 450].

Разбавленный водородный раствор метана моделировался в работах [526, 601, 389]. Расчеты приводились для ансамблей *TPN* [526] и *TVN* [601]. Было обнаружено, что первая гидратная оболочка метана «размазана» в пространстве и содержит около 23 [526] (20 [601]) молекул воды. Сравнение рассчитанных функций распределения вероятностей с соответствующими функциями для чистой воды подтверждает представление о том, что неполярная молекула метана увеличивает число водородных связей между молекулами своих гидратных оболочек, снижает энергию водородных связей и, следовательно, является «структурообразователем».

Наряду с уже имеющейся информацией о взаимодействии двух молекул воды методы машинного эксперимента позволяют найти данные о структуре и термодинамике воды, достаточные для сравнения с экспериментальными или полученными с помощью моделей строения воды. Например, результаты, полученные методами машинного эксперимента, не подтверждают представления о компактных кластерах, плавающих в несвязанной водородными связями воде. Этот же вывод относится и к модели льдоподобной решетки со многими пустотами.

Исходя из результатов, найденных методом Монте-Карло и методом молекулярной динамики, можно предположить, что структура жидкой воды состоит из беспорядочной сетки водородных связей, которые деформированы, напряжены или ослаблены, а сама сетка постоянно подвержена спонтанной перестройке в результате теплового движения.

§ 3. Спектроскопические методы и вычислительный эксперимент *

Спектроскопические методы позволяют исследовать структурные свойства жидких систем, в частности воды. Размеры и форма молекулы изменяются при возбуждении в ней вращательных, колебательных и электронных степеней свободы. На этом основана спектроскопия как метод исследования структурных свойств.

Область ОН-растяжений колебательного спектра жидкой воды исследовалась с помощью методов Рахмана и ИК спектроскопии [465], а также спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов [335]. Однако долгое время наблюдаемые спектры интерпретировались на уровне феноменологических моделей.

* § 3 и 4 написаны совместно с Л. А. Оверченко.

В методе INS неупругого рассеяния нейтронов [326] фурье-образ автокорреляционной функции плотности тока единственной частицы

$$G_S(Q,\ \omega) = \int_0^\infty C_S(\omega,\ t)\cos\omega t dt \qquad (10.3.1)$$

позволяет рассчитать моды движения протона. В (10.3.1) $C_S(\omega,\ t)$ определяется как

$$C_S(\omega,\ t) = \frac{1}{Q^2}\left\langle \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}[Q\cdot v_j(t+\tau)][Q\cdot v_j(\tau)]\times \right.$$
$$\left. \times \exp\{iQ\cdot[r_j(t+\tau) - r_j(\tau)]\}\right\rangle_\tau, \qquad (10.3.2)$$

где v_j, r_j — скорость и положение j-го протона в системе; $Q = 2\pi/L$ (μ, r, ν); L — длина кубической ячейки. Здесь Q позволяет учесть периодические граничные условия, а скалярная величина $C_S(\omega, t)$ получается усреднением по возможным ориентациям момента Q; $\lim\limits_{Q\to 0} G_S(Q,\ \omega) = f_p(\omega)$ — функция распределения частот.

Интенсивность инфракрасного поглощения рассчитывают, опираясь на теорию линейного отклика. Согласно этой теории ИК спектр $\alpha(\omega)$ системы движущихся частиц вычисляется из дипольного момента посредством соотношений

$$\alpha(\omega) = (4\pi^2\omega^2\beta/3cn)\, I(\omega),$$
$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi}\lim_{r\to\infty}(2r)^{-1}\sum_{j=x,y,z}\left|\int dt\exp(-i\omega t)\,\mu_j(t)\right|^2, \qquad (10.3.3)$$

где $\alpha(\omega)$ — поперечное сечение поглощения как функция частот; $\beta = (k_B T)^{-1}$; T — абсолютная температура; c — скорость света; n — коэффициент преломления среды; $\mu(t)$ получается из молекулярно-динамического моделирования системы.

Развитие в последнее время теории жидкого состояния связано с использованием стандартных методов статистической механики. Наиболее успешные методы основаны на компьютерном моделировании жидкой фазы воды с применением как метода Монте-Карло, так и метода молекулярной динамики.

Несколько подходов расчета ИК спектров жидкой воды было основано на использовании сгенерированных с помощью процедуры Монте-Карло конфигураций или траекторий КМД твердых молекул воды (взаимодействующих посредством феноменологического потенциала типа ST-2, потенциала Роулинсона и т. д.) и последующем вычислении на базе этих конфигураций плотности состояний и интенсивности инфракрасного поглощения с применением обычной техники Вильсона. Такого рода подход был разработан, в частности, Рэйссом с соавторами [325, 546].

Альтернативный подход разработали Ваттс и соавторы [344, 624]. Они с помощью процедуры Монте-Карло построили множество конфигураций твердых молекул воды в жидком состоянии, взаимо-

действующих посредством потенциала RWK-2, и, чтобы получить инфракрасный спектр, выполнили квантовый локально-модовый анализ для единственной молекулы воды, используя внутримолекулярный потенциал в виде суммы трех осцилляторов Морзе. Повторяя расчет для всех молекул конфигурации и перебирая поочередно все конфигурации, накапливая частоты и интенсивности в гистограмме, авторы получили спектры жидкой фазы воды. Детали нормально-модового метода, т. е. техники Вильсона, и локально-модового метода расчета инфракрасных спектров будут описаны далее. Укажем только, что нормально-модовый метод позволяет корректно рассчитать энергетические уровни, а следовательно, и частный спектр для ямки вблизи минимума полной потенциальной поверхности; ангармонизм здесь учитывается с помощью вариационной техники или теории возмущений. В локально-модовом методе мы работаем с локальными потенциальными поверхностями, изначально учитывающими ангармонизм (параметры которых изменены для конденсированных фаз по сравнению с газовой); вариационная техника или теория возмущений в данном методе необходима для учета связи локальных мод.

В расчетах ИК спектров жидкой воды на основе созданного множества конфигураций из твердых молекул вычисляли мгновенные силы, действующие на отдельную молекулу со стороны ее окружающих ее соседей. Усредняя этот процесс по достаточно большому числу конфигураций, они получили спектральные полосы.

Противоположный рассмотренным выше подход в ИК спектроскопии состоит в использовании изначально для генерации конфигураций «гибкого» молекулярного потенциала, который включает как внутри-, так и межмолекулярные члены. Например, в [542] разработана центрально-силовая модель, позволяющая описывать как внутри-, так и межмолекулярный потенциал множеством атом-атомных взаимодействий. В рамках своей модели они рассчитали плотность колебательных состояний и интенсивность ИК поглощения из диполь-дипольной корреляционной функции. Однако рассчитанные в этой модели значения противоречили имеющимся экспериментальным. Несоответствие расчета и эксперимента связано с выбором в качестве внутримолекулярной части потенциала, не включающего ангармоничность [543].

Рассмотрим более детально некоторые из упомянутых выше подходов.

§ 4. Квантовый локально-модовый анализ

Модель, приведенная в [344, 624], основывается на двух ключевых предположениях:

1) межмолекулярные и внутримолекулярные движения слабо связаны, т. е. осуществляются на различных временных масштабах; колебательное движение предполагается гораздо быстрее трансляционного. Фактически это означает, что внутримолекулярные колебания не изменяют состояния системы в целом;

2) предположение «стационарного поля», согласно которому любая молекула считается колеблющейся в стационарном внешнем поле, создаваемом другими молекулами. Поэтому молекула воды в конденсированной фазе ничем иным, кроме изменившейся геометрии вследствие воздействия этого внешнего стационарного поля соседей, не отличается от мономера. Именно это предположение является основополагающим в возможности проведения спектрального анализа для единственной молекулы воды с последующим перебором всех молекул сгенерированных конфигураций.

В качестве координат для описания внутримолекулярных движений выбираются локальные координаты s с компонентами

$$S_1 = R_1 \cos\left(\frac{\theta - \theta_0}{2}\right) - R_0,$$

$$S_2 = R_2 \cos\left(\frac{\theta - \theta_0}{2}\right) - R_0, \qquad (10.4.1)$$

$$S_3 = (R_1 + R_2)/2R_0 \sin\left(\frac{\theta - \theta_0}{2}\right),$$

где R_1, R_2, θ — мгновенные значения двух длин связи и угла связи в молекуле воды соответственно; $R_0 = 0{,}9572$ Å — равновесная длина связи в мономере; $\theta_0 = 104{,}52°$ — равновесный угол связи.

Полная потенциальная поверхность, называемая RWK-2м, состоит из двух частей:

$$\Phi_T = \Phi_{INTRA} + \Phi_{INTER}. \qquad (10.4.2)$$

Внутримолекулярная часть Φ_{INTRA} представляется суммой трех осцилляторов Морзе:

$$\Phi_{INTRA}(S_1, S_2, S_3) = \sum_{i=1}^{3} D_i [1 - \exp(-\alpha_i S_i)]^2. \qquad (10.4.3)$$

Значения параметров Морзе получают подгонкой к экспериментальным результатам: 37 наблюдаемым колебательным уровням для H_2O, 9 — для D_2O, 10 уровням — для HDO при $D_1 = D_2 = 131{,}1404$ ккал/моль; $D_3 = 99{,}0249$ ккал/моль; $\alpha_1 = \alpha_2 = 2{,}13498$ Å^{-1} и $\alpha_3 = 0{,}70337$ Å^{-2}:

$$\Phi_{INTER}(R) = \Phi_{OO}(R) + \Phi_{OH}(R) + \Phi_{HH}(R) + \Phi_Q(R), \qquad (10.4.4)$$

$$\Phi_{HH}(R) = A_{HH} \exp(-\alpha_{HH} R) + Q^2/R, \qquad (10.4.5)$$

$$\Phi_{OH}(R) = A_{OH} \{\exp[-\alpha_{OH}(R - R_0)] - 1\}^2 - A_{OH}, \qquad (10.4.6)$$

$$\Phi_{OO}(R) = A_{OO} \exp(-\alpha_{OO} R) - f(R) \sum_{n=3}^{5} C_{2n} (g_{2n}/R)^{2n}, \qquad (10.4.7)$$

где второй член (10.4.7) представляет затухающие дисперсионные взаимодействия:

$$f(R) = 1 - 3{,}8845 R^{2{,}326} \exp(-1{,}7921 R),$$

$$g_{2n} = 1 - \exp(-1{,}8817 R/n - 0{,}2475 R^2/n^2),$$

$$c_6 = 625{,}45 \ \text{(ккал/моль}^{+1})\,\text{Å}^6,$$

$$c_8 = 2626{,}79 \ \text{(ккал/моль}^{+1})\,\text{Å}^8,$$

$$c_{10} = 17947{,}5 \ \text{(ккал} \cdot \text{моль}^{-1})\,\text{Å}^{10}.$$

Параметры были определены из второго вириального козффициента пара, статической энергии решетки, козффициента сжимаемости льдов Ih VII и VIII модификаций: $A_{OO} = 2{,}0736$ ккал/моль; $A_{HH} = 631{,}92$ ккал/моль; $Q^2 = 119{,}53$ ккал/моль; $\alpha_{OO} = 4{,}970$ Å^{-1}; $\alpha_{OH} = 7{,}3615$ Å^{-1}; $\alpha_{HH} = 3{,}2806$ Å^{-1}; $\alpha_{OH} = 3{,}2049 \cdot 10^6$ ккал/моль. Помимо этих атом-атомных взаимодействий, межмолекулярный потенциал включает еще член $\Phi_Q(R)$ кулоновского притяжения с козффициентом $2Q^2$ между атомом H одной молекулы и зарядом, локализованном на биссектрисе угла связи другой молекулы, а также кулоновское отталкивание двух таких зарядов на различных молекулах. Положение этого заряда

$$\mathbf{R}_N = (\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)\,\delta/2\mathbf{R}_0 \cos(\theta/2). \qquad (10.4.8)$$

Здесь $\delta = 0{,}26$ Å; $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$ — радиус-векторы двух атомов в системе координат, центрированной на атоме O. Таким образом, потенциал RWK-2 соответствует четырехзарядной модели с зарядами, локализованными на атомах H, O и на биссектрисе валентного угла.

Согласно основным постулатам модели, система, скажем, из 27 молекул воды в базисной единичной ячейке представляет собой систему связанных внутримолекулярных осцилляторов, находящихся во внешнем стационарном поле соседей, а не систему связанных межмолекулярных осцилляторов. Поэтому полный гамильтониан системы можно записать в блочно-диагональном виде из 27 блоков, каждый — для отдельной молекулы:

$$H_\alpha = \sum_{k=1}^{3} V_{\alpha k}(S_{\alpha k}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{9} G^*_{\alpha_{ij}} P_{\alpha_i} P_{\alpha_j}. \qquad (10.4.9)$$

Нас интересуют только колебательные степени свободы, поэтому вращательные и трансляционные движения молекулы как целого можно не учитывать. В этом смысле в качестве координат удобно выбирать локальные координаты с компонентами S_k (см. 10.4.1). В (10.4.9) P_i, P_j — компоненты импульса, сопряженного декартовым координатам. Как будет показано ниже, при переходе к локальным координатам с компонентами S_k сумма в выражении для кинетической энергии понижается до трех слагаемых. Потенциальная энергия представима в виде суммы трех эффективных осцилляторов Морзе:

$$V_\alpha(S_\alpha) = \sum_{k=1}^{3} V_{\alpha k}(S_{\alpha k}), \qquad (10.4.10)$$

$$V_{\alpha k}(S_{\alpha k}) = V^0_{\alpha k} + D_{\alpha k}\{1 - \exp[-a(S_{\alpha k} - S^0_{\alpha k})]\}^2. \qquad (10.4.11)$$

Потенциал Морзе аппроксимирует полную потенциальную поверхность для одной степени свободы с целью учесть изменения внутримолекулярного движения вследствие воздействия межмолекулярных сил. В (6.4.11) $V^0_{\alpha k}$, $S^0_{\alpha k}$ — параметры, определяющие положение потенциальной кривой относительно осей координат; $D_{\alpha k}$ — глубина потенциальной кривой; $a_{\alpha k}$ — ее форма. Параметры потенциала Морзе $V^0_{\alpha k}$, $S^0_{\alpha k}$ определяются минимизацией полной потенциальной поверхности как функции одной локальной координаты $S_{\alpha k}$ со всеми остальными замороженными. В отношении (10.4.3), произведя преобразование от R к координатам S, можем получить $\Phi\ (S_{\alpha k})$:

$$\frac{\partial \Phi\ (S_{\alpha k})}{\partial S_{\alpha k}} = 0 \Rightarrow \begin{matrix} V^0_{\alpha k} = 0, \\ S^0_{\alpha k} = S_{\alpha k}. \end{matrix} \tag{10.4.12}$$

Два других параметра потенциала Морзе $D_{\alpha k}$ и $a_{\alpha k}$ находятся из двух других точек, взятых вдоль этой координаты. Например, возьмем одну точку вдоль потенциальной кривой так, чтобы $S_{\alpha k} - \tilde{S}_{\alpha k} = S^1_{\alpha k}$, а вторую точку так, чтобы $S_{\alpha k} - \tilde{S}_{\alpha k} = S^2_{\alpha k} = 2S^1_{\alpha k}$. Зная значения потенциала в этих точках

$$V^1_{\alpha k}\ (S^1_{\alpha k}) = D_{\alpha k}\ \{1 - \exp\ [-\ a_{\alpha k} S^1_{\alpha k}]\}^2, \tag{10.4.13}$$

$$V^2_{\alpha k}\ (S^2_{\alpha k}) = D_{\alpha k}\ \{1 - \exp\ [-\ a_{\alpha k} S^2_{\alpha k}]\}^2, \tag{10.4.14}$$

$$\sqrt{\frac{V^1_{\alpha k}}{V^2_{\alpha k}}} = \frac{1 - \exp\ (-\ a_{\alpha k} S^1_{\alpha k})}{1 - \exp\ (-\ a_{\alpha k} S^2_{\alpha k})}, \tag{10.4.15}$$

$$y = \exp\ (-\ a_{\alpha k} S^1_{\alpha k}), \quad \frac{1-y}{1-y^2} = c = \sqrt{\frac{V^1_{\alpha k}}{V^2_{\alpha k}}},$$

находим $a_{\alpha k}$, а из (6.4.13) — $D_{\alpha k}$. Повторяя этот процесс для двух других координат $S_{\alpha k}$, определяем параметры двух других эффективных осцилляторов Морзе.

Второе слагаемое в (10.4.9) — член кинетической энергии в декартовой системе координат. В прямоугольной декартовой системе координат выражение для кинетической энергии в матричном виде будет иметь вид $T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \| \tilde{\mathbf{P}} \| E \| P \|$, где $G^*_{\alpha i j} = E$ — диагональная матрица с элементами $\varepsilon_j = \frac{m_0}{m_j}$ (обратные массы атомов в безразмерных единицах). Совершаем переход к новым локальным координатам S_k. Импульс, сопряженный новым координатам S_k, есть $P_k = \frac{\partial T_{\text{кин}}}{\partial S_k}$:

$$\mathbf{P}_j = \frac{\partial T_{\text{кин}}}{\partial \mathbf{r}_j} = \sum_k \frac{\partial T_{\text{кин}}}{\partial \dot{S}_k} \frac{\partial \dot{S}_k}{\partial \mathbf{r}_j} = \sum_k P_k \frac{\partial \dot{S}_k}{\partial \dot{\mathbf{r}}_j}, \tag{10.4.16}$$

$$\| S \| = \mathbf{B} \cdot \| \mathbf{r} \|. \tag{10.4.17}$$

Найдя матрицу векторов **B**, можем связать импульсы в декартовых и локальных координатах соотношением

$$\|\mathbf{P}\| = \mathbf{B}\|p\|, \tag{10.4.18}$$

как это следует из (10.4.16). Выражение для кинетической энергии в локальных координатах примет вид

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2}\|\tilde{p}\|(\mathbf{B}E\tilde{\mathbf{B}})\|p\| = \frac{1}{2}\|\tilde{p}\|T\|p\|. \tag{10.4.19}$$

Элементы матрицы кинетических коэффициентов T, являющейся произведением $\mathbf{B}E\tilde{\mathbf{B}}$, получаются в форме линейных комбинаций скалярных произведений отдельных составляющих векторов. Значения скалярных произведений зависят не от расположения соответствующих векторов в пространстве, а только от относительного расположения этих векторов. Следовательно, элементы матрицы кинематических коэффициентов — инварианты относительно поступательного и вращательного движений молекулы как целого.

Рассмотрим рис. 10.7, где $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_{01}$, $\mathbf{e}_{02}$ — единичные векторы $\mathbf{f}_1$, $\mathbf{f}_2$; $\mathbf{f}_1 \perp \mathbf{e}_{01}$; $\mathbf{f}_2 \perp \mathbf{e}_{02}$ — радиус-векторы в декартовой системе координат, описывающие мгновенные положения атомов H и O. Матрица **B** перехода от декартовых скоростей к скоростям изменения локальных координат в обозначениях для векторов, соответствующих рис. 10.8, имеет вид

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{01} & 0 & -\mathbf{e}_{01} \\ 0 & \mathbf{e}_{02} & -\mathbf{e}_{02} \\ \dfrac{-\mathbf{f}_1}{2R_0} & \dfrac{-\mathbf{f}_2}{2R_0} & \dfrac{\mathbf{f}_1+\mathbf{f}_2}{2R_0} \end{pmatrix}. \tag{10.4.20}$$

Перемножая матрицы $(\mathbf{B}E\tilde{\mathbf{B}})$, находим матрицу кинематических коэффициентов

$$T = \begin{bmatrix} P_{\text{H}} + P_{\text{O}} & P_{\text{O}}\cos\theta_0 & \dfrac{-P_{\text{O}}\sin\theta_0}{R_{\text{O}}} \\ P\cos\theta_0 & P_{\text{H}} + P_{\text{O}} & \dfrac{-P_{\text{O}}\sin\theta_0)}{R_0} \\ \dfrac{-P\sin\theta_0}{R_0} & \dfrac{-P_{\text{O}}\sin\theta_0}{R_0} & \dfrac{P_{\text{O}}(1-\cos\theta_0)+P_{\text{H}}}{2R_0^2} \end{bmatrix}, \tag{10.4.21}$$

$$P_{\text{H}} = \frac{1}{m_{\text{H}}}, \quad P_{\text{O}} = \frac{1}{m_{\text{O}}}.$$

Пренебрегая сначала недиагональными членами матрицы кинематических коэффициентов (т. е. в первом приближении, не учитывая связь между локальными модами), получаем, что уравнение Шредингера с потенциалом Морзе для нахождения уровней энергии распадается на три одномерных уравнения Шредингера, каждое из которых зависит только от одной соответствующей локальной координаты. Решение каждого одномерного дифференциального уравнения представляется через вырожденные гипергеометрические функции в стан-

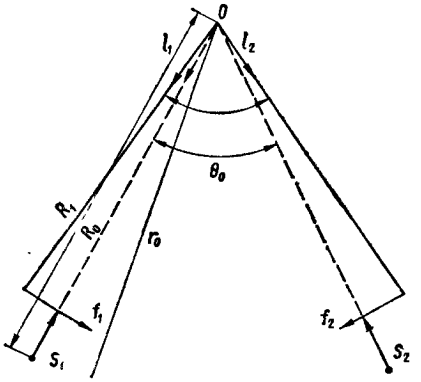


Рис. 10.7. Система координат, описывающая положение координат атомов H и O.

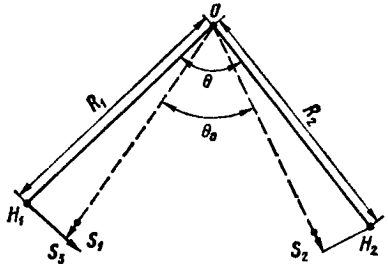


Рис. 10.8. Локальные координаты атомов H и O.

дартной форме. Однако для нахождения соответствующих энергетических уровней необходимо воспользоваться асимптотическим разложением для гипергеометрической функции. Уровни энергии для одномерной задачи имеют вид

$$E_{\alpha k}(v) = -D_{\alpha k} + \hbar\omega_{\alpha k}\left\{\left(v+\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\xi}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right\}, \quad (10.4.22)$$

где $v = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$ — квантовое число; $\hbar$ — постоянная Планка; $\xi = \frac{4D_{\alpha k}}{\hbar\omega_{\alpha k}}$; $\omega_{\alpha k}^2 = \frac{2D_{\alpha k}a_{\alpha k}^2}{M\tilde{S}_{\alpha k}^2}$; M — приведенная масса атомов. Для первых двух уравнений Шредингера $M = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_O}$, для третьего $M = \frac{1}{2R_0^2}\left(\frac{1-\cos\theta_0}{m_O} + \frac{1}{m_H}\right)$.

Вариационная техника позволяет вычислить энергетические уровни более корректно, с учетом связи между локальными модами (т. е. с учетом недиагональных членов матрицы кинематических коэффициентов). В основе вариационной техники лежит принцип, согласно которому энергетические уровни являются экстремальными значениями интеграла $\int\psi\hat{H}\psi dV$, если функция ψ варьируется по всей области задания. Возьмем в качестве пробных функций ψ такие линейные комбинации: $\psi = \sum_k c_k\chi_{k_a}$ где c_k — варьируемые параметры; χ_k — решения одномерных уравнений Шредингера, выраженные через вырожденные гипергеометрические функции. Тогда

$$\overline{H} = \int\psi\hat{H}\psi dV = \sum_{km}\left(\int\chi_k\hat{H}\chi_m dV\right)c_k c_m. \quad (10.4.23)$$

Из условий нормировки для волновой функции

$$\int\psi^2 dV = \sum_{km} c_k c_m\int\chi_k\chi_m dV = 1. \quad (10.4.24)$$

Таким образом, задача нахождения экстремальных значений интеграла $\int \psi \hat{H} \psi dV$ свелась к нахождению экстремальных значений для квадратичной формы на эллипсоиде, что эквивалентно задаче о совместной диагонализации двух матриц с элементами h_{km} и S_{km}, где

$$h_{km} = \int \chi_k \hat{H} \chi_m dV; \quad S_{km} = \int \chi_k \chi_m dV. \tag{10.4.25}$$

§ 5. Нормально-модовый анализ как один из основных методов расчета инфракрасных спектров воды

Разработана случайная сеточная модель, в основе которой лежат два ключевых предположения:

1) существует континуальная сеть водородных связей, охватывающая все пространство системы,— жидкая вода. Взаимодействия посредством водородных связей являются основными межмолекулярными взаимодействиями. По-видимому, одной из главных причин образования водородных связей X—H...Y является то, что, обладая единственным электроном, осуществляющим связь X—H, водород допускает максимальное приближение электроотрицательного атома Y;

2) скорость релаксации деформированной сети водородных связей мала по сравнению со скоростями остальных видов движения: трансляционного, либрационного, OH-растяжений. Следовательно, динамика случайной сеточной модели может быть рассмотрена как колебания атомов относительно деформированной квазистатичной конфигурации, определенной сетью водородных связей.

С целью расчета изменения внутримолекулярных мод в конденсированной фазе по сравнению с газовой достаточно рассмотреть внутримолекулярный гармонический гамильтониан системы молекул жидкой воды:

$$H_h = \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} p(k\alpha)\, p(k\beta) + \sum_{\alpha\beta} k_{\alpha\beta} x(k\alpha)\, x(k\beta) \right\}. \tag{10.5.1}$$

Суммирование по k происходит по всем молекулам конфигурации; α и β — внутренние координаты молекул r_1, r_2, θ; $x(k\alpha)$ — смещение от положения равновесия внутренней координаты α в положении k; $p(k\alpha)$ — сопряженный импульс; $G_{\alpha\beta}$ — матрица кинематических коэффициентов, полученная по методике, описанной в § 4; $k_{\alpha\beta}$ — гармонические силовые постоянные.

Внутримолекулярную гармоническую потенциальную энергию для одной молекулы запишем в виде

$$V = \frac{1}{2} k_{rr} (\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + \frac{1}{2} k_{\alpha\alpha} r_l^2 \Delta\alpha^2 + k_{r\alpha} r_l \Delta\alpha (\Delta r_1 + \Delta r_2) + \\ + k_{rr'} \Delta r_1 \Delta r_2, \tag{10.5.2}$$

где r_1, r_2 — длины валентных OH-связей; α — валентный угол HOH; $r_l = 0{,}9584$ Å — равновесное значение OH-связи.

В рамках модели, построенной в [561], вводится параметр η (сила водородной связи), через который выражаются изменения гармонических силовых постоянных в конденсированных фазах водородосвязанных систем по сравнению с их значениями для мономера:

$$k_{rr}(\eta) = 8{,}4452\,(1-\eta)^2 \ \text{(мдин/Å)}, \tag{10.5.3}$$

$$k_{rr'}(\eta) = -0{,}132 + 2{,}119\bar{\eta} \ \text{(мдин/Å)}. \tag{10.5.4}$$

Здесь η — параметр силы водородной связи для единственного OH-осциллятора; $\bar{\eta}$ — среднее его значение для молекулы. Силовые постоянные $k_{\alpha\alpha}$ и $k_{r\alpha}$ незначительно изменяются из-за водородных связей, поэтому им можно приписать значения, равные соответствующим для изолированной молекулы:

$$k_{\alpha\alpha} = 0{,}761 \ \text{мдин/Å}, \tag{10.5.5}$$

$$k_{r\alpha} = 0{,}288 \ \text{мдин/Å}. \tag{10.5.6}$$

Матрица силовых постоянных для одной молекулы представляется в виде

$$V = \begin{pmatrix} k_{rr} & k_{rr'} & k_{r_\alpha r_1} \\ k_{rr'} & k_{rr} & k_{r_\alpha r_1} \\ k_{r_\alpha r_1} & k_{r_\alpha r_1} & k_{\alpha\alpha r_\alpha^2} \end{pmatrix}. \tag{10.5.7}$$

Перейдем от внутренних координат q ($\equiv \Delta r_1,\ \Delta r_2,\ \Delta\alpha$) к нормальным координатам Q, т. е. таким, в которых одновременно диагонализуются матрица силовых постоянных и матрица кинематических коэффициентов:

$$\|q\| = L_q\|Q\|, \quad L_q V L_q = \Lambda, \quad \tilde{L}_p T L_p = I, \tag{10.5.8}$$

где L_q — матрица преобразования $q \to Q$; Λ — диагональная матрица с элементами λ; I — диагональная единичная матрица. Найдем L_p:

$$\tilde{L}_p T L_p = I \Rightarrow T L_p = \tilde{L}_p^{-1},$$

$$\|p\| = L_p\|p\| = T\|q\| = TL_q\|Q\| = \tilde{L}_q^{-1}\|p\|. \tag{10.5.9}$$

Поэтому $L_p = \tilde{L}_q^{-1}$, тогда

$$\tilde{L}_p T L_p \tilde{L}_q V L_q = \Lambda I = L_q^{-1}T\tilde{L}_q^{-1}\tilde{L}_q V L_q = L_q^{-1} T V L_q = \Lambda. \tag{10.5.10}$$

Отсюда вытекает, что

$$TVL_q = L_q\Lambda, \quad (TV - \lambda I)\,L_q = 0. \tag{10.5.11}$$

Собственные значения в (10.5.11) находят из характеристического уравнения

$$\det(a_{ik} - \lambda\delta_{ik}) = 0, \tag{10.5.12}$$

где a_{ik} — элементы динамической матрицы $A = TV$; T — матрица кинематических коэффициентов (как и в § 4)

$$\begin{vmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33}-\lambda \end{vmatrix} = c_3\lambda^3 + c_2\lambda^2 + c_1\lambda + c_0 = 0. \quad (10.5.13)$$

Здесь $c_1 = -1$; $c_2 = a_{11} + a_{22} + a_{33}$; $c_3 = a_{13}a_{31} + a_{23}a_{32} + a_{12}a_{21} - a_{22}a_{33} - a_{11}a_{22}$; $c_4 = \det A$.

Корни уравнения (10.5.13) можно легко найти. Нормально-модовые частоты системы из k молекул будут совокупностью частот, соответствующих каждой молекуле. Нормально-модовый анализ проводится для множества конфигураций водных молекул, сгенерированных с помощью молекулярно-динамического моделирования ST-2. На основе этих данных путем накопления в гистограмме можно построить внутримолекулярный спектр воды.

В выражения для силовых постоянных (10.5.3) и (10.5.4) входит параметр водородной связи η. Наблюдаемая частота $\tilde{\nu}_{OH}$ растяжения механически изолированного OH-осциллятора в D_2O определена по аналогии через $\tilde{\nu}_{OD}$ с учетом дополнительного частотного сдвига, обусловленного неполной изоляцией OH (OD) осциллятора в D_2O (H_2O) окружении:

$$H_2O: \begin{cases} \eta = -0{,}8569 + (2{,}0344 - 1{,}3007\xi_{OH})^{1/2}, \\ \xi_{OH} = (\tilde{\nu}_{OH} - 10{,}0)/3711{,}46, \end{cases} \quad (10.5.14)$$

$$D_2O: \begin{cases} \eta = -1{,}1183 + (3{,}0675 - 1{,}8169\xi_{OD})^{1/2}, \\ \xi_{OD} = (\tilde{\nu}_{OD} + 5{,}0)/2729{,}39. \end{cases} \quad (10.5.15)$$

Согласно параметризации

$$\tilde{\nu}_{OH} = 1{,}359\tilde{\nu}_{OD}, \quad \tilde{\nu}_{OO} = 2727{,}0 - \exp(20{,}96 - 5{,}539R_{OO}). \quad (10.5.16)$$

В разупорядоченной системе, такой, как жидкая вода, значение параметра η меняется от молекулы к молекуле. Поэтому каждая молекула имеет свое значение η. В (10.5.16) R_{OO} также меняется от молекулы к молекуле. Для осцилляторов, участвующих в водородной связи, R_{OO} определяется согласно геометрическому критерию, описанному в [324]. Для осцилляторов, не участвующих в водородной связи, как предложили авторы [635], $\tilde{\nu}_{OH} = 3628$ см$^{-1}$.

Проще и нагляднее всего установить спектроскопические закономерности, рассматривая спектры небольших кластеров воды. Для них легко определить структуры минимальной энергии путем многоразмерной минимизации полной потенциальной поверхности. Оказалось, что существует всего одна стабильная структура минимальной энергии для димера, три таких структуры — для тримера и семь — для тетрамера. Стабильная структура димера приведена на рис. 10.9.

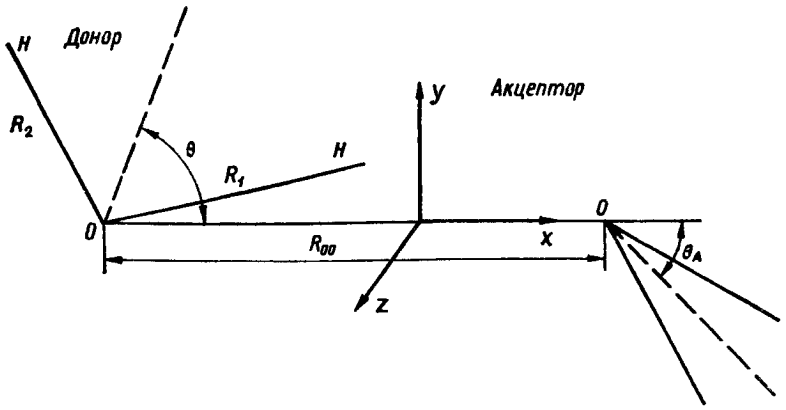


Рис. 10.9. Стабильная структура димера.

С помощью нормально-модового анализа были получены 12 нормальных мод для димера. Анализируя формы колебаний, оценили, какие именно структурные элементы подвержены деформации (рис. 10.10).

Три моды мономера (две валентные и одна деформационная) представлены парами. Это вырождение снимается межмолекулярным взаимодействием. Моды изгиба ν_7 и ν_8 сдвинуты по отношению к значению для мономера на -20 см$^{-1}$ для ν_7 и $+40$ см$^{-1}$ для ν_8, т. е. межмолекулярные силы ослабляют изгиб акцептора и усилива-

ν	Моды		Частота (см$^{-1}$)		
	донор	акцептор	мономер	димер ПМ	димер ГП
1			—	115	115
2			—	169	169
3			—	219	219
4			—	272	269
5			—	483	482
6			—	782	780
7			1640	1621	1650
8			1640	1682	1708
9			3830	3520	3780
10			3830	3797	3843
11			3886	3852	3951
12			3886	3872	3920

Рис. 10.10. Результаты нормально-модового анализа.

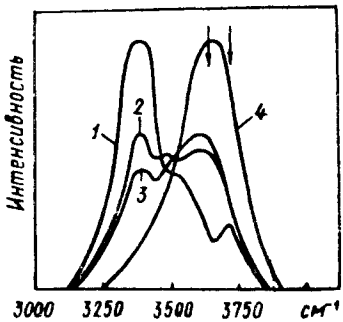


Рис. 10.11. Спектры интенсивности ИК поглощения:
1 — 100 К; *2* — 298; *3* — 350; *4* — 1100.

ют изгиб донора водородной связи. Частоты растяжения акцептора ν_{10}, ν_{11} смещены приблизительно на 34 $см^{-1}$, сохраняя при этом форму симметрии растяжений. Моды растяжений донора ν_9, ν_{12} при появлении водородной связи ведут себя по-разному. Мода ν_9 связана с движением атома Н, вовлеченного в водородную связь, тогда как ν_{12} — с движением атома Н, не участвующего в водородной связи. Сдвиг ν_9 очень большой, порядка 300 $см^{-1}$ ниже значения для мономера, тогда как ν_{12} понижается только на 14 $см^{-1}$. Это свидетельствует о том, что атом Н донора димера, вовлеченный в водородную связь, вследствие сильного межмолекулярного притяжения движется в более широкой потенциальной яме, чем в случае мономера. Шесть низкочастотных мод относят к межмолекулярным колебаниям.

Таким образом, спектральный анализ такой простой системы, как димер воды, позволил обнаружить изменение внутримолекулярных мод за счет межмолекулярных взаимодействий и появление собственно межмолекулярных мод. Наиболее соответствующие эксперименту результаты получаются при использовании потенциала RWK-2M. Роль межмолекулярного потенциала состоит только в искажении равновесной геометрии мономера, а размер частотных сдвигов определяется ангармоничностью внутримолекулярного потенциала.

В табл. 10.2 приведена структура мономера и димера воды. ИК спектры димера были рассчитаны при различных температурах. Сделан вывод, что с повышением температуры у полосы вблизи растяжения донора ν_9 появляется высокочастотный хвост, что, по-видимому, обусловлено разрушением водородной связи.

Спектральные особенности были изучены не только на кластерах, но и в объемной фазе воды. Рассмотрение рассчитанных плотностей состояний и интенсивностей ИК поглощения позволяет изучить спектральные закономерности. Плотность состояний жидкой воды при 298 К представляет собой четыре полосы: в областях 100—200 $см^{-1}$, около 800, 1600 и 3500 $см^{-1}$. Эти полосы соответствуют колебаниям молекулы воды в пределах оболочки ближайших соседей, либрационным движениям молекул, внутримолекулярным деформационным и валентным колебаниям соответственно. Однако расчеты с использованием нормально-модовой методики, верно отражая качественную картину, дают нереально большие ширины полос, что, по-видимому, обусловлено некорректной обработкой ангармонических членов в потенциале. Поскольку потенциалы довольно сильно ангармоничны, вторые производные этих потенциалов очень быстро изменяются как функции длины связи. Эти производные определяют частоты нормальных мод, которые будут также

быстро изменяться с изменением длины связи, приводя к нереально широким полосам плотности состояний. Поэтому для лучшего количественного согласия с экспериментом необходимо более корректно обрабатывать эти ангармонические члены в потенциале посредством теории возмущений или вариационной техники или же проводить спектральный анализ, используя локально-модовую методику.

Спектры интенсивности ИК поглощения в области 3000—4000 $см^{-1}$ были рассчитаны для аморфного льда при 100 К и для жидкой воды при различных температурах на основе локально-модового анализа монте-карловских конфигураций (рис. 10.11). Все вычисленные спектры оказались сдвинутыми в сторону низких частот на ≈ 300 $см^{-1}$ от частот мономера (соответствующих модам ОН-растяжений) 3669 и 3719 $см^{-1}$. При низкой температуре, соответствующей аморфному льду, сильный пик интенсивности вблизи 3300 $см^{-1}$ соответствует водородосвязанным ОН-осцилляциям, а слабый пик вблизи 3600 $см^{-1}$ — «свободным» (не участвующим в водородной связи) ОН-осцилляциям. С повышением температуры первый пик интенсивности падает, второй — поднимается. Так, в газовой фазе при 1100 К почти вся ИК активность сосредоточена вокруг 3700 $см^{-1}$. Такая температурная зависимость распределения интенсивности ИК поглощения наталкивает нас на вывод, что в аморфном льде почти все ОН-осцилляторы вовлечены в водородные связи. С повышением температуры все большая часть водородных связей разрушается.

Глава 11

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОЙ ВОДЫ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ

§ 1. Исследование свойств жидких пленок методами вычислительного эксперимента

Методы вычислительного эксперимента играют важную роль в понимании и интерпретации равновесных свойств однородных жидкостей. На протяжении последних 30 лет опубликовано много работ, в которых методы вычислительного эксперимента применялись при исследовании простых, полярных, молекулярных жидкостей и их смесей. Многие вопросы и детали структуры однородных жидкостей выяснены именно благодаря использованию методов вычислительного эксперимента. В то же время результаты, полученные этими методами, являются мерилом точности аналитических приближений. Из последних обзорных работ, дающих подробную картину результатов для однородных жидкостей, следует назвать [10, 168, 294, 476].

Для неоднородных жидкостей продуктивность методов вычислительного эксперимента очевидна. Это связано с трудностями построения согласованной статистической теории поверхности жидкости. Но существует и другая трудность. Метод корреляционных функций в его обычной форме не позволяет выяснить ни структуру, ни положение поверхности раздела. Поэтому для выяснения многих вопросов в неоднородных жидкостях использование методов вычислительного эксперимента является единственным способом получения надежных результатов.

Первые исследования неоднородных систем были посвящены простым жидкостям. В работах [10, 13, 70, 553, 576] рассматривалась система твердых сфер, в [10, 62, 63, 72, 106, 114, 144] — система частиц с потенциалом Леннарда — Джонса. В этих работах были выяснены основные структурные проявления неоднородности, рассматривался профиль микроплотности по ограниченному направлению, структурные силы, возникающие в тонких прослойках, и выяснились методологические вопросы.

В работе [576] на основе данных для профиля микроплотности вблизи одной ограниченной поверхности проводилось сравнение для двух аппроксимаций профиля микроплотности в тонкой прослойке

$\rho_H(z)$:

$$\rho_H(z) = (\rho_1(z) + \rho_1(H-z)] - \rho_B,$$
$$\rho_H(z) = \rho_1(z)\,\rho_1(H-z)/\rho_B, \qquad (11.1.1)$$

где $\rho_1(z)$ — профиль микроплотности для одной поверхности; ρ_B — плотность равновесной объемной фазы. Показано, что второе уравнение из (11.1.1) при высоких плотностях ρ_B дает лучшие результаты. С другой стороны, вблизи КС жидкость — газ первое уравнение существенно лучше воспроизводит сольватационную силу. Сравнение результатов, полученных с помощью этих простых аппроксимаций с точными результатами, позволяет определить область расстояний, где существенными становятся неаддитивные вклады обеих поверхностей.

В последнее время выполнен ряд работ, в которых исследовалось поведение воды в тонких прослойках между ограничивающими поверхностями. Хорошо известно, что метод Монте-Карло для μVT-ансамбля хорошо применим при низких плотностях, а с повышением плотности системы сходимость замедляется за счет малых вероятностей добавления частиц. При плотностях, соответствующих плотности воды, этот вариант метода не подходит [612]. Поэтому большинство расчетов для воды проводилось в каноническом ансамбле. Так, в работах [10, 12] изучали влияние твердых стенок на поведение воды методом Монте-Карло с использованием канонического ансамбля, а в [14, 16] — методом молекулярной динамики с использованием различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия и для различных видов потенциала поверхность — вода (идеальная поверхность, потенциалы Леннарда — Джонса, отталкивательная экспонента). Во всех этих исследованиях поверхность не имела структуры и потенциал стенка — вода зависел только от расстояния до стенки. В этих работах анализировались структура воды на основании профилей микроплотности кислорода и водорода, которые всегда содержали более или менее выраженные осцилляции, исследовалась структура водородных связей вблизи поверхности, определялись ориентационные характеристики молекул воды относительно стенки.

Необходимо отметить, что в основном ориентационные характеристики определялись путем исследования распределения углов между направлением дипольного момента молекулы воды и нормалью к поверхности. Однако такое рассмотрение недостаточно. Молекула воды, рассматриваемая как молекула с жесткой геометрией, требует для описания углового положения двух векторов. В работах [10, 15] изучалось также распределение углов между нормалью к плоскости молекулы и нормалью к поверхности. Сравнение результатов, полученных для твердой идеальной поверхности и поверхности, учитывающей дисперсионное взаимодействие с помощью потенциала Леннарда-Джонса, показывает качественное их совпадение. Некоторое различие результатов по ориентационной структуре пристеночных слоев воды объясняется, по-видимому, чувствительностью

ориентации приповерхностных молекул воды к деталям потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия.

Известны исследования поведения пленки воды, описываемой потенциалом ST-2, между металлическими пластинами. Взаимодействие молекул воды с поверхностью включало в себя дисперсионный потенциал типа 9—3 и силы электростатического изображения. Для такой системы обнаружено ориентационное упорядочение молекул воды, приводящее к образованию слоев с молекулами, расположенными преимущественно параллельно поверхности. Для достаточно толстой пленки ($H = 4{,}1$ нм) осцилляции микроплотности были различимы на статистическом фоне в центре пленки. Расчеты выполнялись методом Монте-Карло в каноническом ансамбле при температурах 298 и 333 К. Повышение температуры привело к некоторому росту поверхностного электростатического потенциала, в то же время парные функции распределения практически не изменились.

В работах [420, 556] стенка моделировалась твердой решеткой атомов, взаимодействующих с водой. Методом молекулярной динамики исследовалось поведение воды (ST-2) в узкой прослойке между двумя полярными поверхностями. Поверхность выбиралась двух видов: а) минерал с полностью адсорбированными противоионами, для чего применялась решетка атомов, моделирующая поверхность слюды; б) моделировалась поверхность лецитина в L_α-фазе, в которой явно задавались полярные хвосты и короткие сегменты углеводородных цепочек. Поверхностные атомы жестко закреплялись. Взаимодействие их с водой включало в себя электростатические члены и члены Леннарда-Джонса. Авторов интересовало распределение числа водородных связей, в которых участвуют молекулы воды по ограниченному направлению. Водородная связь определялась по энергетическому признаку: две молекулы считались связанными водородной связью, если их энергия взаимодействия лежала ниже некоторого порога $\varepsilon_0 = -3$ ккал/моль, что соответствует 3,1 водородных связей на молекулу для объемной модели ST-2.

Из сравнения результатов для двух типов поверхностей видно, что в приповерхностных слоях, несмотря на увеличение числа ближайших соседей (что коррелирует с локальным повышением плотности воды вблизи поверхности), число водородных связей для поверхности слюды уменьшается. Для поверхности лецитина вследствие наличия полярных хвостов микроплотность и число ближайших соседей в пристеночных слоях уменьшаются и наблюдается некоторое относительное уменьшение числа водородных связей. Такое поведение вблизи поверхности определяется полем электростатических сил, связанным с дискретными поверхностными зарядами. Следовательно, в ориентации молекул влияние поля превалирует над стремлением молекул к образованию открытой сетки водородных связей.

Другое направление исследований, которое активно развивается в последние годы, связано с выяснением вопросов растворимости неполярных и полярных веществ в воде [10, 37, 55, 441].

В этих работах подробно исследованы изменения структурных и динамических свойств молекул воды вблизи растворенного вещества (гидрофобная гидратация). Результаты этих исследований являются микроскопическим базисом, позволяющим объяснять такие термодинамические характеристики, как отрицательная энтропия растворения и аномально высокая удельная теплоемкость.

Подробно рассмотрены особенности растворения в воде инертных примесей, а также метанола и этанола, содержащих полярную О—Н группу. Анализ водородных связей и атом-атомных функций распределения в этих расчетах показывает, что структура воды вблизи растворенной молекулы существенно отличается от структуры чистой воды вследствие того, что неполярные молекулы не участвуют в образовании водородных связей. Полярная же группа участвует в среднем в образовании трех водородных связей, причем в одной она выступает как донор, а в двух — как акцептор.

Общим для неполярных групп метанола и этанола является уширение первого максимума в радиальной функции распределения $C—O_B$. Первая координационная сфера для них соответствует расстояниям $(3 \div 5{,}5) \cdot 10^{-1}$ нм и содержит около 20 молекул воды, т. е. существенно больше, чем в случае тетраэдрически упорядоченной воды. Число водородных связей, в которых участвуют молекулы в первой координационной сфере, не отличается существенно от объемного значения, но при этом происходит перераспределение водородных связей. Ориентационные корреляции молекул воды в первой координационной сфере сильнее выражены, что свидетельствует о наличии ориентационного упорядочения. Сравнение радиальных функций распределения $C—O_B$ и $C—H_B$ показывает, что молекулы воды имеют преимущественную ориентацию атомов Н в сторону неполярной группы с образованием в среднем трех водородных связей с соседними молекулами первой сферы и одной связи, направленной наружу.

В целом, как показывает анализ результатов, в настоящее время получена детальная, но во многих вопросах пока еще качественная картина структуры воды и водных систем. Остается открытым вопрос об оценке свободной энергии для воды. Для неоднородных водных систем картина более фрагментарная. Дальнейшие успехи применения методов вычислительного эксперимента к исследованию неоднородных водных систем будут обусловлены, с одной стороны, применением более реалистических потенциалов для воды, сохраняющих тем не менее возможность интерпретации результатов, а с другой— развитием средств вычислительной техники, что позволит исследовать более сложные системы.

§ 2. Молекулярно-статистические свойства тонких пленок воды

Рассмотрим систему, состоящую из N молекул воды, находящихся в прослойке, ограниченной по одному из направлений двумя идеальными ограничивающими поверхностями. Предполагается, что

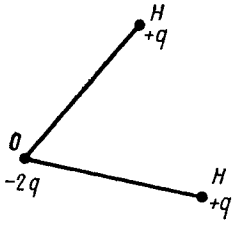


Рис. 11.1. Сравнение моделей молекулы воды Роулинсона и Йоргенсена.

поверхности по двум другим измерениям имеют размеры существенно большие, чем расстояние между ними, и по этим направлениям накладываются периодические граничные условия. Размеры ячейки по направлениям, параллельным ограничивающим поверхностям, выбирались равными 12,428 · 10^{-1} нм, по ограниченному направлению — 9,3 · 10^{-1}; 12,428 · 10^{-1}; 20,6 · 10^{-1} нм. Для описания взаимодействия молекул воды использовались два модельных потенциала — Роулинсона [554] и Йоргенсена [441]. Модели молекул воды, полученные с помощью этих потенциалов, приведены на рис. 11.1. Отметим, что в модели Роулинсона отрицательные заряды, соответствующие неподеленной паре электронов кислорода, находятся на оси, перпендикулярной к плоскости молекулы и проходящей через ядро кислорода. Для того чтобы избежать перекрывания зарядов, вокруг каждого атома O при расчете межмолекулярных взаимодействий строилась твердая сфера диаметром 0,2 нм.

Взаимодействие молекул с ограничивающими стенками описывается потенциалом U_w:

$$e^{-\beta U_w} = \begin{cases} 0, & z_{\text{ц.м}} < 0; \quad z_{\text{ц.м}} > H, \\ 1, & 0 < z_{\text{ц.м}} < H, \end{cases} \tag{11.2.1}$$

где $z_{\text{ц.м}}$ — z-я координата центра масс молекулы. Такой потенциал взаимодействия не ограничивает вращение молекул вблизи ограничивающей поверхности.

В процессе моделирования накапливались и усреднялись следующие величины:

а) энергия взаимодействия молекул воды

$$\langle U \rangle = \langle N^{-1} \Sigma U_{ij}(r_{ij}) \rangle; \tag{11.2.2}$$

б) удельная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = N^{-1} \beta [\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2]; \tag{11.2.3}$$

в) распределение локальной плотности центров молекулы по оси z

$$\rho_1(z) = \langle N(z, z + \delta z) \rangle / S \delta z. \tag{11.2.4}$$

Для характеристики ориентации молекул вводились усредняемые по получающимся конфигурациям величины: а) косинус угла между направлением дипольного момента молекулы и осью z; б) проекция орта, нормального к плоскости молекулы на ось z, а также определялся параметр порядка, характеризующий ориентацию плоскостей молекул и определяемый вторым полиномом Лежандра для косинусов углов между нормалью к плоскости молекулы и нормалью к ограничивающей поверхности:

$$S = {}^1/_2 (3 \cos^2 \theta - 1). \tag{11.2.5}$$

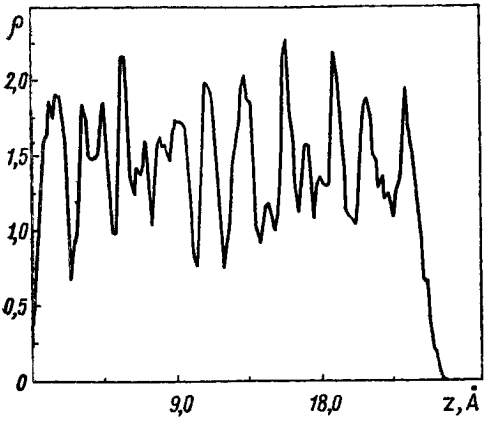


Рис. 11.2. Микроплотность центров масс молекул H_2O по ограниченному направлению.

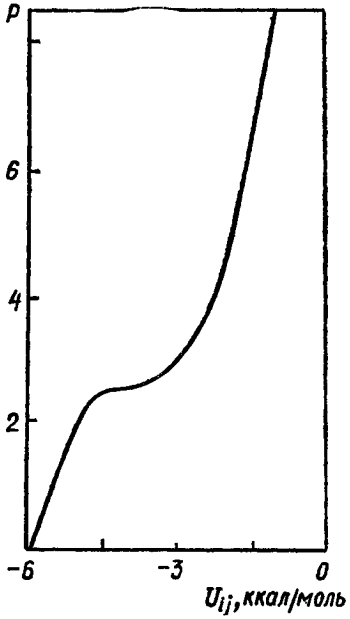


Рис. 11.3. Относительное распределение парных энергий в пленке воды.

Расчет проводился при температуре $T = 298$ К и средней плотности, соответствующей плотности объемной фазы (1 г/см^3). В качестве начальной конфигурации молекул выбиралась последняя конфигурация из соответствующей объемной фазы. Для того чтобы избежать влияния начальной конфигурации и выйти на равновесный участок цепи Маркова, первые $0{,}5 \cdot 10^6$ шагов отбрасывались и далее исследуемые величины усреднялись по 10^6 шагам.

Результаты расчета микроплотности для пленки воды толщиной 2,8 нм приведены на рис. 11.2. Для описания взаимодействия молекул воды использовался потенциал Роулинсона. На рисунке видны характерные осцилляции микроплотности, которые в несколько раз превышают статистический фон по неограниченному направлению. На правой границе пленка сжалась, образовав свободную поверхность. Это связано с тем,

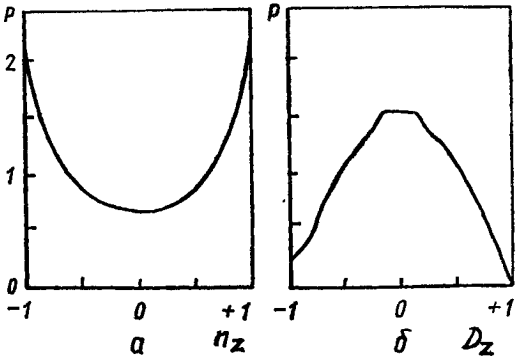


Рис. 11.4. Плотности распределения вероятностей для проекции орта нормали к плоскости молекулы на ось z (*а*) и для проекции единичного вектора в направлении дипольного момента молекулы на ось z (*б*).

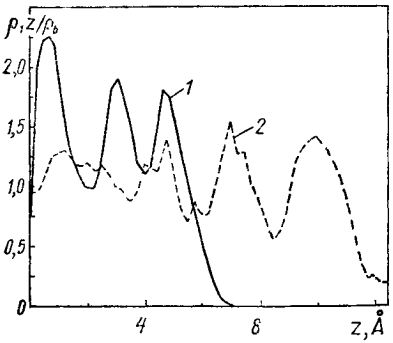


Рис. 11.5. Микроплотности центров масс молекул воды по ограниченному направлению для двух модельных потенциалов:
1 — Роулинсона; *2* — Йоргенсена.

что потенциал Роулинсона при экспериментальной плотности дает большое и отрицательное давление. При расчетах объемной фазы данный эффект не проявлялся, так как жидкость находилась в «растянутом» состоянии вследствие наложения периодических граничных условий. Достаточно длительный расчет показал, что такая пленка является метастабильной, примерно через 10^6 марковских шагов она оторвалась от стенки, образовав свободную пленку. Осцилляции микроплотности при этом уменьшились и стали одного порядка с фоновыми.

На рис. 11.3 приведено распределение парных энергий в пленке и объемной фазе. Небольшое плато на кривой соответствует молекулам, связанным водородной связью. Ориентационные характеристики молекул воды в пленке представлены на рис. 11.4.

Как видно из результатов рис. 11.3 и 11.4, для молекул воды в пленке характерна ориентационная упорядоченность, приводящая к тому, что молекулы располагаются преимущественно в плоскостях, параллельных плоскости *XOY*.

Вычисленный для такой пленки скачок электростатического потенциала на свободной границе оказался равным 0,13 В, что хорошо согласуется с экспериментальными оценками (0,1 В).

Для проверки полученных результатов был выполнен расчет тонкой (0,93 нм) пленки воды с тем же потенциалом. Результаты расчетов представлены на рис. 11.5—11.7. Для сравнения там же приведены результаты расчета пленки воды с потенциалом Йоргенсена.

Из этих рисунков видно, что для двух выбранных потенциалов структурная перестройка молекул воды вблизи ограничивающей поверхности приводит к одинаковой ориентационной упорядоченности. На профилях микроплотности для обоих потенциалов видны характерные осцилляции с периодом, хорошо коррелирующим с размерами молекул воды. Различие в средней плотности пленок связа-

Таблица 11.1. Энергетические характеристики пленки воды

Система	Потенциал	$H \cdot 10^{-1}$, нм	U_i, ккал/моль	c_v, кал/(моль × × град)
Пленка	Роулинсон	28,0	—10,24	15,3
Пленка	Роулинсон	9,33	—10,33	19,6
Объемная фаза	Роулинсон	—	—9,64	17,8
Пленка	Йоргенсен	12,43	—9,68	25,9
Объемная фаза	Йоргенсен	—	—10,02	18.5

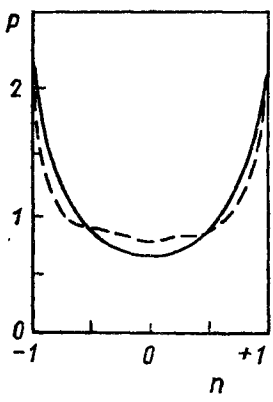


Рис. 11.6. Ориентационные характеристики тонких пленок воды для двух модельных потенциалов:
1 и *2* — см. рис. 11.5.

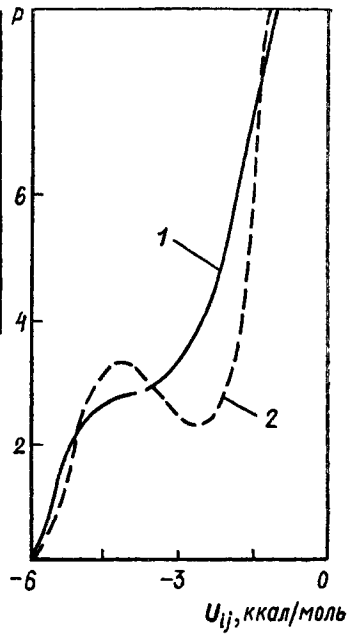


Рис. 11.7. Распределение парных энергий для пленок воды:
1 и *2* — см. рис. 11.5.

но, как уже отмечалось, с особенностями потенциала Роулинсона, приводящими к тому, что пленка сжимается, образовав более плотный слой со средней плотностью 1,35 г/см^3 (плотность определялась с помощью разделяющей поверхности Гиббса, проведенной на правой границе пленки).

Энергетические характеристики пленки собраны в табл. 11.1. Из приведенных в ней данных видно, что в пленке с потенциалом Йоргенсена средняя энергия, приходящаяся на молекулу воды, выше, чем в объемной фазе. Это связано с урезанием взаимодействия по одному из направлений. Понижение энергии в пленках с потенциалом Роулинсона по отношению к объемной фазе является одним из проявлений того, что в объемной фазе вода находится в растянутом состоянии для экспериментальной плотности. Это — артефакт данного потенциала. Теплоемкость в прослойке несколько выше, чем в объемной фазе, и увеличивается с уменьшением толщины.

§ 3. Зависимость характеристик пленок воды от температуры

Структурные особенности, описанные в § 2 и проявляющиеся в пространственном, ориентационном и энергетическом упорядочении молекул воды вблизи поверхности раздела с твердым телом, связывают обычно с изменением сетки водородных связей. Как показывают экспериментальные исследования [91, 92], при повышении температуры от комнатной до 65—70 °С особая структура граничных

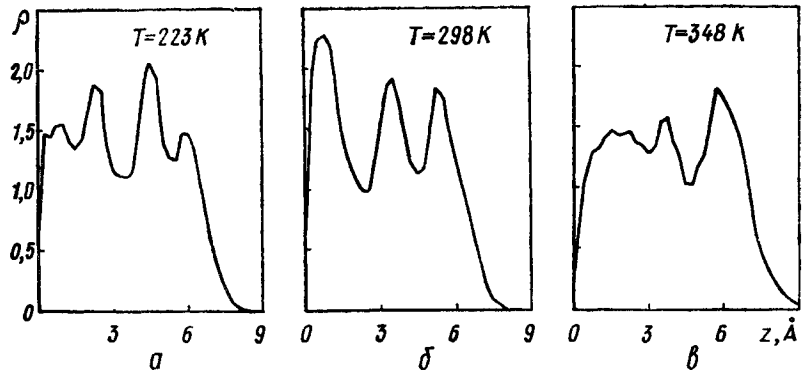


Рис. 11.8. Микроплотности центров масс молекул воды по ограниченному направлению при различной температуре.

слоев воды разрушается вследствие разрушения сетки водородных связей, ответственной за структурное дальнодействие. Поэтому сильная температурная зависимость каких-либо свойств является индикатором их структурной природы.

Для исследования влияния температуры на термодинамические и структурные свойства пленок воды были выполнены расчеты при температурах 223, 298 и 348 К. Результаты расчета локальных плотностей центров масс молекул воды по ограниченному направлению приведены на рис. 11.8. Во всех случаях видны осцилляции микроплотности, но при этом при 298 К структурирование микроплотности сильнее выражено, чем при более низкой и более высокой температурах. Интересно отметить, что в зависимости толщины пленки от температуры имеется локальный экстремум вблизи 300 К. Так, при изменении температуры от 223 до 298 К толщина пленки несколько уменьшается, что соответствует увеличению средней плотности пленки (табл. 11.2). Далее с ростом температуры толщина увеличивается. Таким образом, для данного потенциала имеется температурный максимум плотности.

В табл. 11.2 представлены средняя потенциальная и полная энергия, приходящаяся на молекулу воды, теплоемкость и средняя плотность воды в пленке. С увеличением температуры повышается

Таблица 11.2. Характеристики пленки воды при различной температуре

T, К	$-E_i$, ккал/моль	$-U_i$, ккал/моль	C_v, кал/(моль × × град)	ρ, г/см³
223	9,7	11,0	20	1,20
298	8,6	10,4	19	1,24
348	7,4	9,5	15	1,05

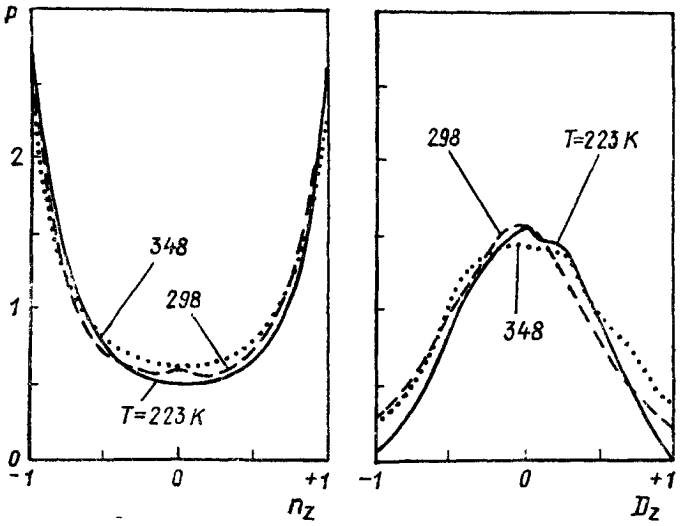


Рис. 11.9. Плотности распределения вероятностей для проекций единичного вектора n, нормального к НОН на ось z (n_z), и в направлении дипольного момента молекулы воды на ось z (D_z).

средняя потенциальная энергия молекулы воды, а теплоемкость пленки уменьшается.

На рис. 11.9 приведены ориентационные характеристики пленок для этих случаев. Видно, что в широком интервале температур от 223 до 348 К сохраняется ориентационное упорядочение молекул воды. Относительное изменение невелико, что свидетельствует об устойчивости такого ориентационного упорядочения.

Ориентационное упорядочение молекул воды может быть обусловлено ближайшим к поверхности раздела монослоем и может изменяться в последующих. Для выяснения этого были рассчитаны плотности распределения вероятностей проекций единичного вектора в направлении дипольного момента молекулы воды на ось z по слоям, границы которых определялись минимумами микроплотности (см. рис. 11.8). Полученные распределения для трех рассмотренных температур представлены на рис. 11.10. Видно, что при выбранной толщине пленок ориентационное упорядочение в слоях сохраняется при всех температурах. Во всех случаях в среднем монослое оно менее выражено, чем в пристеночном слое и слое, образующем свободную поверхность. При T = 298 К наиболее выражено ориентационное упорядочение в пристеночном слое.

Как следует из рис. 11.11, в области парных энергий (—4 ÷ ÷ —6) ккал/моль, относящейся к молекулам, связанным водородной связью, при T = 223 К имеется выраженный максимум, отсутствующий при более высоких температурах. Относительное изменение распределения энергий, соответствующих водородной связи при изменении температуры от 223 до 298 К, заметно больше, чем при

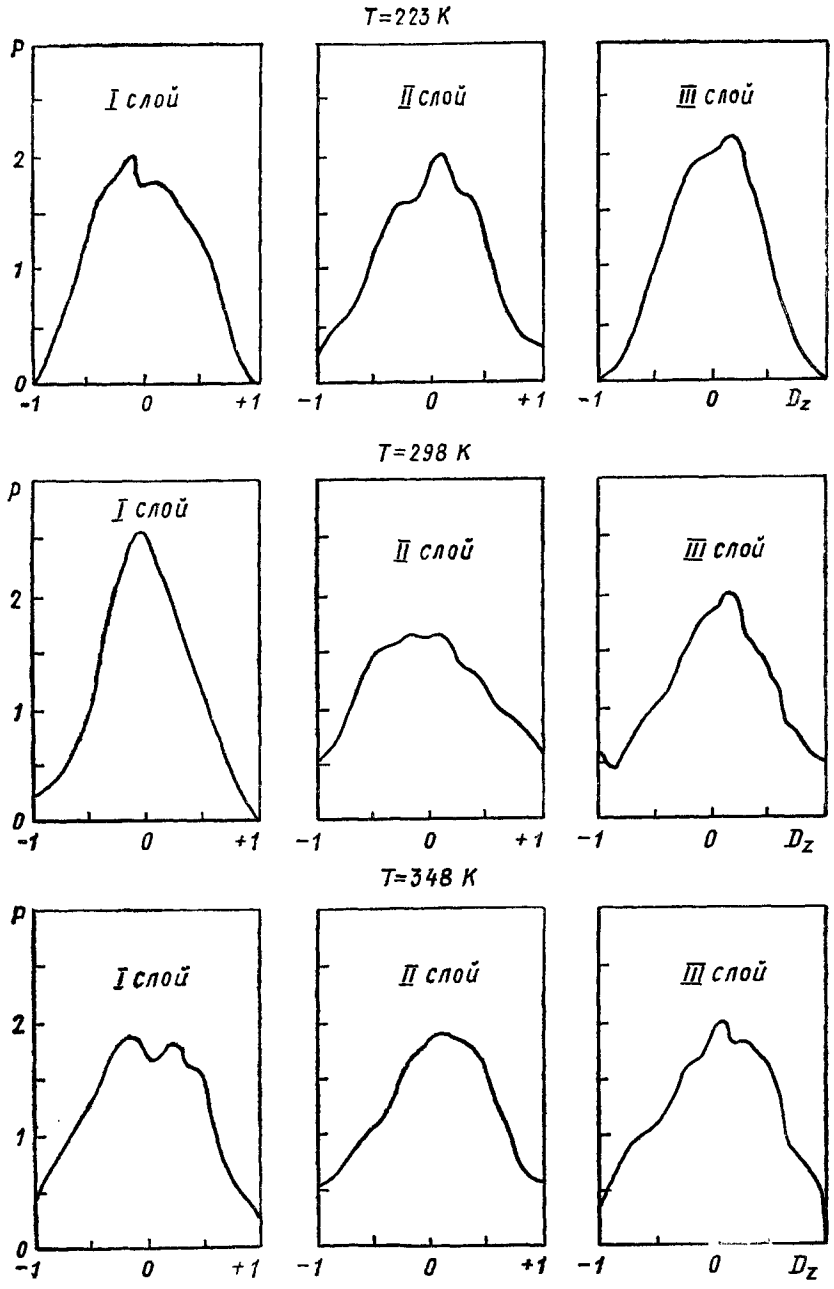


Рис. 11.10. Плотность вероятностей распределения проекций вектора n на ось z по слоям при различных температурах.

изменении температуры от 298 до 348 К, хотя полное изменение потенциальной энергии, как видно из табл. 11.2, имеет обратный характер. Во втором случае потенциальная энергия изменяется в большей степени за счет перераспределения слабосвязанных молекул.

Таким образом, в тонких пленках воды существует пространственное и ориентационное упорядочение молекул воды, которое сохраняется в широком интервале температур. Детальный анализ конфигураций показал, что в слоях с повышенной плотностью усиливаются водородные связи за счет ослабления связей между слоями. Такое перераспределение водородных связей совместно с пространственным и ориентационным упорядочением позволяет говорить о выделенных квазидвумерных структурах со свойствами жидкокристаллической фазы. По-видимому, при дальнейшем увеличении температуры ориентационное упорядочение должно разрушаться, а свойства воды — приближаться к свойствам простых жидкостей. Это усилит роль короткодействующих сил отталкивания, и микроплотность по ограниченному направлению будет иметь вид, характерный для системы твердых сфер.

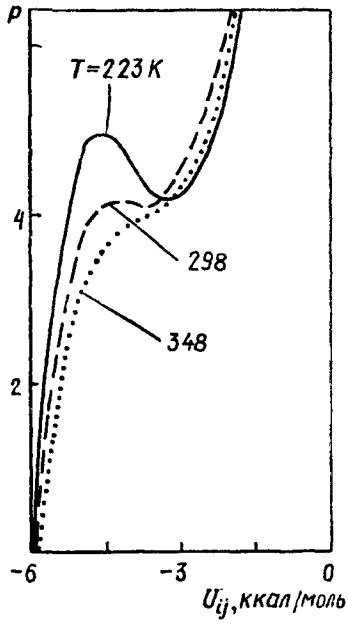


Рис. 11.11. Распределение парных энергий в пленках воды при различных температурах.

§ 4. Эффекты изменения транспортных характеристик в тонких пленках воды

При решении уравнений движения молекул воды необходимо разделить поступательное движение центра масс молекулы и ее вращение в подвижной системе центра масс, связанной с главными осями инерции молекулы. Поступательное движение описывается уравнениями Ньютона. Вращение молекулы определяется уравнениями Эйлера

$$\begin{aligned} I_1 \frac{d\omega_1}{dt} + (I_3 - I_2)\,\omega_2\omega_3 &= k_1, \\ I_2 \frac{d\omega_2}{dt} + (I_1 - I_3)\,\omega_1\omega_3 &= k_2, \\ I_3 \frac{d\omega_3}{dt} + (I_2 - I_1)\,\omega_1\omega_2 &= k_3, \end{aligned} \qquad (11.4.1)$$

где ω_i и k_i — проекции угловой скорости и суммарного момента сил на главные оси инерции; I_i — соответствующие компоненты момента

инерции. Компоненты угловой скорости связаны с углами Эйлера φ, θ, ψ соотношением

$$\begin{pmatrix}\omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sin\varphi & \sin\theta & \cos\psi & 0\\ \cos\varphi & \sin\theta & -\sin\psi & 0\\ 0 & 0 & 1 & \end{pmatrix}\begin{bmatrix}\dfrac{d\varphi}{dt}\\ \dfrac{d\theta}{dt}\\ \dfrac{d\psi}{dt}\end{bmatrix}. \qquad (11.4.2)$$

Для интегрирования уравнений поступательного движения центра масс молекулы использовалась прямая разностная схема второго порядка

$$\mathbf{R}_i(t+h)=-\mathbf{R}_i(t-h)+2\mathbf{R}_i(t)+\frac{1}{m}\mathbf{F}_i(t)\,h^2, \qquad (11.4.3)$$

где $\mathbf{R}_i(t)$ — вектор, определяющий положение центра масс i-й молекулы в момент времени t; $\mathbf{F}_i(t)$ — проекция в направлении центра масс суммарной силы, действующей на силовые центры i-й молекулы со стороны остальных молекул; h — шаг разностной схемы.

Интегрирование уравнений движения (11.4.1) и (11.4.2), описывающих вращение молекулы, более сложное. Время выхода системы частиц на равновесный режим различно в рамках метода молекулярной динамики для вращательных и поступательных степеней свободы [540, 541]. Поэтому с целью достижения оптимальной длительности расчета необходим тщательный выбор как порядка разностной схемы для решения этих уравнений, так и значений шага используемых разностных схем. Кроме того, как следует из (11.4.2), определитель матрицы преобразования обращается в нуль при $\theta = \pi n$, где $n = 0, \pm1, \pm2, \ldots$. В молекулярно-динамических расчетах это приводит к потере точности при интегрировании уравнений вращательного движения, если величина θ близка к соответствующей величине. В результате возникают флуктуации полной энергии системы [377, 378], которые не имеют физического смысла. Для преодоления этой трудности был использован переход от углов Эйлера к квартернионам

$$\begin{aligned}\xi&=\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{\psi-\varphi}{2},\\ \eta&=\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\psi-\varphi}{2},\\ \zeta&=\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\psi+\varphi}{2},\\ \chi&=\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{\psi+\varphi}{2},\\ \xi^2+\eta^2+\zeta^2+\chi^2&=1.\end{aligned} \qquad (11.4.4)$$

Тогда уравнения (11.4.2) заменяются следующими:

$$\begin{bmatrix} \frac{d\xi}{dt} \\ \frac{d\eta}{dt} \\ \frac{d\zeta}{dt} \\ \frac{d\chi}{dt} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\zeta & -\chi & \eta & \xi \\ \chi & -\zeta & -\xi & \eta \\ \xi & \eta & \chi & \zeta \\ -\eta & \xi & \zeta & \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \\ 0 \end{pmatrix}. \qquad (11.4.5)$$

При вычислении проекций вектора момента сил в (11.4.1) необходимо совершить переход от лабораторной системы координат к подвижной системе главных осей инерции:

$$\mathbf{k}_{\text{гл}} = R\mathbf{k}_{\text{лаб}}. \qquad (11.4.6)$$

Матрица поворота, используемая для получения координат вектора в системе главных осей инерции по координатам векторов в лабораторной системе, имеет вид

$$R = \begin{pmatrix} -\xi^2+\eta^2+\zeta^2+\chi^2 & 2(\zeta\chi-\xi\eta) & 2(\eta\zeta+\xi\chi) \\ -2(\xi\eta+\zeta\chi) & \xi^2-\eta^2-\zeta^2+\chi^2 & 2(\eta\chi-\xi\zeta) \\ 2(\eta\zeta-\xi\chi) & -2(\xi\zeta+\eta\chi) & -\xi^2-\eta^2+\zeta^2+\chi^2 \end{pmatrix}. \qquad (11.4.7)$$

На каждом шаге расчета по известным координатам частиц в лабораторной системе находились силы, действующие на молекулу. Интегрирование уравнений поступательного движения центров масс молекул проводилось в лабораторной системе координат. Затем с помощью преобразований (11.4.5) и (11.4.6) определялись моменты сил в системе главных осей и интегрировались системы уравнений (11.4.1) и (11.4.5) для каждой молекулы с использованием разностной схемы четвертого порядка точности [377]. Преобразование, обратное (11.4.6), с использованием новых значений квартерионов, полученных из решения (11.4.5), дает новые координаты силовых центров в лабораторной системе координат.

Описанный алгоритм применялся для расчета свойств водной прослойки в модели ST-2 методом молекулярной динамики [10]. Выбор этого потенциала межмолекулярного взаимодействия обусловлен тем, что в рамках этой модели исследовались свойства объемной фазы воды [377].

Движение молекул ограничивалось двумя плоскопараллельными поверхностями. Как и в случае частиц с несферическим жестким кором, поверхность не ограничивала способность молекул к вращению. При столкновении молекул с поверхностью импульс центра масс изменялся согласно закону зеркального отражения. По направлениям, вдоль которых движение молекул не ограничивалось, накладывались периодические граничные условия в приближении бли-

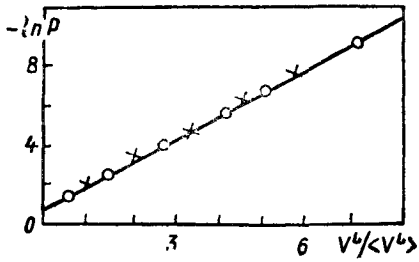


Рис. 11.12. Распределение вероятностей для поступательной (×) и вращательной (○) скоростей молекул воды в пленке.

жайших соседей [10]. Число частиц в элементарной ячейке выбиралось $N = 36$. При расстоянии между ограничивающими поверхностями $H = 0{,}5$ нм средняя плотность составляла 1 г/см³. В начальной конфигурации центры масс молекул воды располагались равномерно в элементарной ячейке. Шаг разностной схемы был $h = 2 \cdot 10^{-15}$ с, длительность расчета составляла 5000 шагов.

Для выхода системы на равновесие потребовался расчет длительностью 3000 шагов. Критерием того, что система находится в равновесии, являлись стабилизация средних значений энергии и максвеллизация поступательной и вращательной скоростей молекул воды (рис. 11.12) [10]. В результате коррекции скоростей частиц на равновесном участке поддерживалась температура системы, равная 306 К.

В процессе выхода системы на равновесие пленка воды сжималась под действием сил межмолекулярного притяжения. На рис. 11.13 приведены результаты расчета локальной плотности системы на равновесном участке. Отметим, что локальная плотность отлична от нуля на протяжении 0,38 нм, что соответствует средней плотности 1,3 г/см³. После сжатия пленки не было столкновения молекул с ограничивающими поверхностями. Таким образом, влияние потенциала границ не сказывалось на характеристиках системы. Структура локальной плотности сравнима с влиянием статистиче-

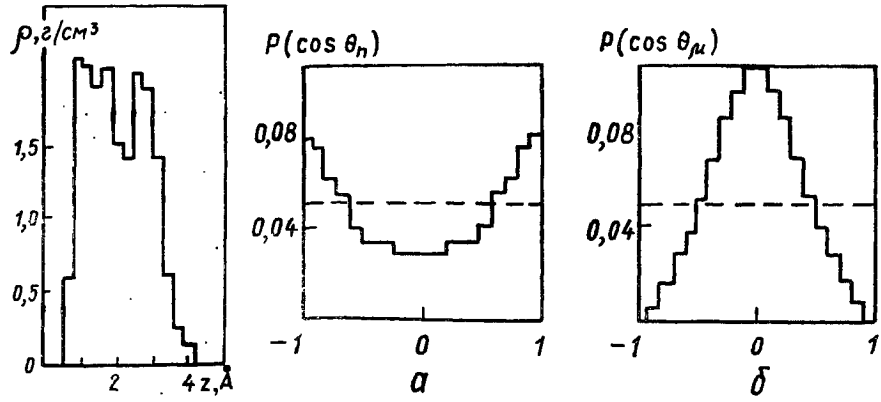


Рис. 11.13. Локальная плотность центров масс молекул воды ориентационного направления.

Рис. 11.14. Распределение вероятностей:

а — косинуса угла между ортом оси *z* и единичным вектором нормали к плоскости молекулы; *б* — косинуса угла между ортом оси *z* и направлением дипольного момента.

ских ошибок, поэтому данные проведенного расчета не позволяют сделать вывод о неоднородности свободной пленки воды.

Ориентация молекул воды Ω_i может быть задана либо тремя углами Эйлера, либо введенными в (11.4.4) квартернионами. Однако для большей наглядности можно рассмотреть ориентацию в пространстве вектора μ дипольного момента молекулы воды и вектора $\mathbf{n}$, нормального к плоскости, в которой расположены атомы молекулы. Поскольку в плоской пленке воды ось, перпендикулярная свободным границам, является выделенным направлением, естественно рассмотреть ориентацию относительно нее векторов μ и $\mathbf{n}$. На рис. 11.14 показано распределение вероятностей встречи заданного значения косинуса угла между вектором дипольного момента μ и выделенной осью z и такое же распределение для вектора $\mathbf{n}$. Как следует из приведенных данных, вектор дипольного момента направлен преимущественно перпендикулярно к оси z. Этот результат совпадает с выводами работы [578], сделанными на основе расчета методом молекулярной динамики пленки воды, ограниченной поверхностью, с которой молекулы воды взаимодействуют посредством потенциала Леннарда-Джонса. Вектор $\mathbf{n}$, как видно из рис. 11.14, с большей вероятностью располагается коллинеарно оси z (поскольку задание ориентации молекулы воды двумя векторами $\mathbf{n}$ и μ при такой ориентации избыточно, последний результат означает также, что вектор μ направлен преимущественно параллельно свободной границе пленки). Поэтому можно считать, что в пленке воды структура водородных связей искажается таким образом, что в системе появляется ориентационная упорядоченность молекул, причем плоскости молекул воды расположены в основном параллельно границам пленки. Этот вывод полностью совпадает с результатом, полученным в рамках метода Монте-Карло при задании межмолекулярного взаимодействия с помощью потенциала Роулинсона [554].

Для того чтобы количественно описать среднюю ориентацию молекулы в системе, обычно вводят параметр порядка (ср. (11.2.5))

$$S = \frac{3\langle\cos^2\theta\rangle - 1}{2}, \qquad (11.4.8)$$

где $\langle\cos^2\theta\rangle$ — среднее значение квадрата косинуса угла между вектором, определяющим ориентацию частицы в пространстве и выделенной осью.

Из (11.4.8) следует, что при ориентации всех частиц строго параллельно выбранной оси $s = 1$; если векторы направлены перпендикулярно этой оси, то $s = -0{,}5$; если распределение векторов случайно, то $s = 0$.

Рассчитанные для пленки воды значения параметра порядка для векторов $\mathbf{n}$ и μ составляют соответственно $s_n = 0{,}11$ и $s_\mu = -0{,}31$ (в [578] получено значение в пристеночном слое $s_\mu = 0{,}22$). Отметим, что, как показали экспериментальные исследования характеристик нитробензола на границе твердого тела [92], в этом случае также возникает ориентационная упорядоченность молекул, причем измеренное значение составляло $s = 0{,}27$.

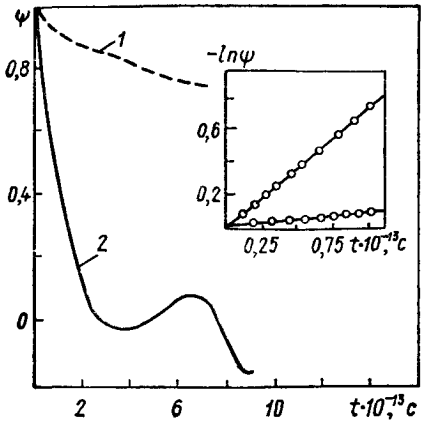


Рис. 11.15. Нормированная автокорреляционная функция скорости: *1* — неограниченное направление; *2* — ограниченное направление.

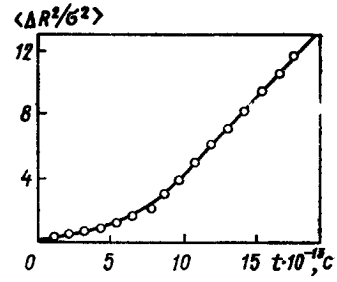


Рис. 11.16. Зависимость среднего квадрата смещения молекулы вдоль неограниченного направления.

Изучение транспортных характеристик молекул воды в пленках представляет особый интерес. Характеристикой коллективного движения частиц в жидкости является автокорреляционная функция скорости

$$\psi(\mathbf{v}) = \frac{\langle \mathbf{v}(t)\,\mathbf{v}(0)\rangle}{\langle v^2\rangle}. \qquad (11.4.9)$$

На рис. 11.15 приведена зависимость автокорреляционных функций скорости от времени для ограниченного направления и направлений, по которым накладываются периодические граничные условия. Автокорреляционная функция скорости, соответствующая движению частиц поперек пленки, имеет осцилляционный характер, что связано с ограниченностью системы. При малых значениях времени — порядка 10^{-13} с — автокорреляционная функция скорости, как следует из результатов расчета, хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью. В этом случае оценка времени затухания приводит к значению $9{,}5 \cdot 10^{-13}$ с для неограниченного направления и $1{,}4 \cdot 10^{-13}$ с для ограниченного.

Из приведенных данных следует, что для тонких пленок воды характерна анизотропия подвижности молекул, движение молекул относительно затруднено вдоль направления, перпендикулярного границе. В экспоненциальном приближении для автокорреляционной функции скорости коэффициент самодиффузии связан со временем затухания:

$$D = \langle v^2\rangle\, t^3. \qquad (11.4.10)$$

При подстановке времени затухания автокорреляционной функции скорости вдоль неограниченного направления получим коэффициент самодиффузии $D = 18 \cdot 10^{-3}$ см^2/с. Это значение существенно выше результата расчета для объемной фазы при той же темпера-

туре ($D = 4{,}2 \cdot 10^{-5}$ см^2/с) [540]. Более корректным по сравнению с (11.4.10) является расчет козффициента самодиффузии по зависимости среднего значения квадрата смещения частицы от времени с помощью соотношения Эйнштейна [617]. На рис. 11.16 приведена эта зависимость для рассматриваемой системы. На линейном участке вычислен козффициент самодиффузии $D = 20 \cdot 10^{-4}$ см^2/с, что согласуется с оценкой, выполненной по формуле (11.4.10).

Необходимо отметить, что в случае, когда молекулы жидкой пленки взаимодействуют с ограничивающими поверхностями, козффициент самодиффузии резко уменьшается при толщине пленки, сравнимой с эффективным диаметром молекулы [10]. Этот эффект объясняется переходом к квазидвумерной системе.

§ 5. Ориентационная упорядоченность в водных системах

В § 4 было показано, что под влиянием поверхности изменяется структура водородных связей между молекулами воды, что приводит к эффекту ориентационной упорядоченности. С целью исследования влияния поверхности на структурные и термодинамические характеристики воды были выполнены расчеты для нескольких модельных систем [10, 14, 16, 20].

Для описания межмолекулярного взаимодействия в расчетах методом Монте-Карло использовался потенциал Роулинсона [554]. В модели Роулинсона (RWL) на атомах H молекулы воды располагаются положительные заряды. Отрицательные заряды помещаются на линии, проходящей через атом O перпендикулярно к плоскости молекулы. Дипольный момент молекулы в этой модели равен $1{,}85D$. Энергия связи димера воды равна 5,4 ккал/моль при равновесном расстоянии 0,269 нм.

Расчет выполнялся для свободной пленки воды и воды, заполняющей цилиндрическую пору радиусом $R = 0.35$ нм. Поверхность цилиндра непроницаема для центров масс молекул воды, но не ограничивает вращательных степеней свободы. Исследовались также изменения свойств воды под влиянием внешней стороны цилиндра. Для этого бесконечно длинные стержни радиуса 0,45 нм располагались в шахматном порядке на расстоянии 1,3 нм между их осями. Пространство между стержнями заполнялось молекулами воды, стержни непроницаемы для их центров масс. Такая система моделирует свойства мембранной фазы воды [10].

В табл. 11.3 приведены результаты расчета одночастичной энергии и теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_v = \frac{1}{NkT}(\langle U^2\rangle - \langle U\rangle^2). \qquad (11.5.1)$$

Кроме перечисленных систем, был выполнен расчет для объемной фазы воды. При плотности 1 г/см^3 жидкость в модели Роулинсона находится в «растянутом» состоянии. Плотность свободной пленки воды составляет 1,3 г/см^3, поэтому свойства объемной фазы

Таблица 11.3. Термодинамические свойства водных систем (модель молекулы воды Роулинсона)

Система	η	U_i, ккал/моль	C_φ, кал/(моль × × град)
Объемная фаза	0,32	10,3	17,6
Объемная фаза	0,42	11,2	12,1
Свободная пленка	0,42	10,2	19,8
Цилиндр, заполненный водой	0,42	7,8	21,6
	0,54	8,3	15,1
Одномерная цепочка молекул воды	0,79 *	3,9	9,0
Мембранная фаза воды	0,54	10,5	21,9

* В одномерной системе безразмерная плотность равна $\eta = \rho\sigma$.

рассчитывались и при этом значении. Плотность в табл. 11.3 приведена в безразмерных единицах $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\delta^3$ ($\delta = 0{,}264$ нм).

Из табл. 11.3 следует, что искажение сетки водородных связей значительно сильнее в цилиндрической поре по сравнению с прослойкой. Как видно из рис. 11.17, *а*, при плотности $\eta = 0{,}42$ система разделяется на микрокапли. Для сплошного заполнения цилиндрической поры необходимо увеличить плотность, но и при $\eta = 0{,}54$ результаты расчета указывают на сохранение пространственной неоднородности вдоль оси цилиндра. Приведенные на

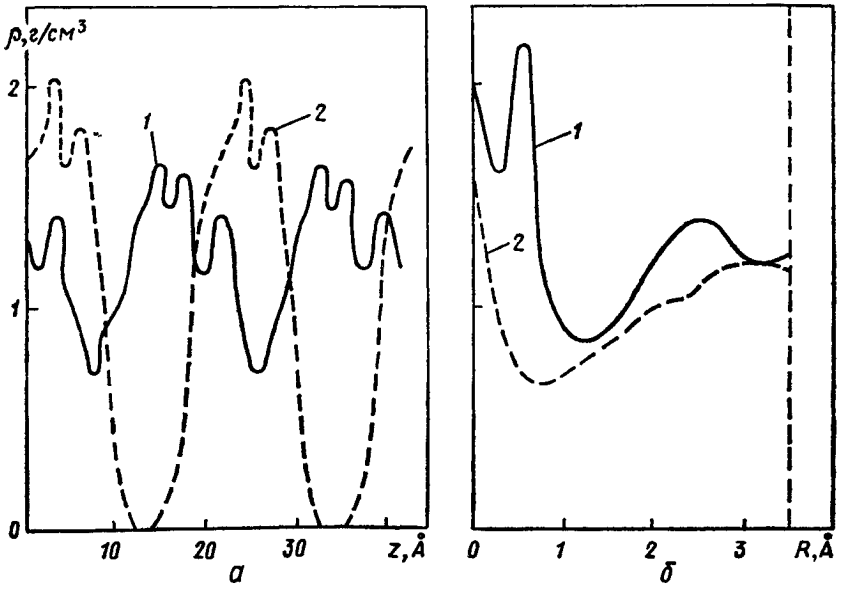


Рис. 11.17. Распределение локальной плотности молекул воды вдоль оси цилиндрической поры (*а*) и радиальные распределения локальной плотности для молекул воды и цилиндрической поре (*б*):
1 — $\eta = 0{,}54$; 2 — $\eta = 0{,}42$.

рис. 11.17, *б* радиальные распределения локальной плотности показывают, что ее величина возрастает при приближении к поверхности. Такая зависимость обусловлена особенностями оптимальной упаковки частиц в цилиндрической поре и согласуется с результатами расчета для систем частиц с жестким кором. Тем более напряжены водородные связи в одномерной системе.

Для исследования изменения структуры водородных связей в приповерхностных слоях воды необходимо проанализировать ориентационные характеристики ее молекул. Цилиндрическая пора имеет два выделенных направления. Одно из них — ось цилиндра, другое радиус-вектор, перпендикулярный к поверхности. Для цилиндрической поры можно рассмотреть два предельных случая. В одном из них, когда радиус цилиндра стремится к нулю, мы переходим к одномерной системе, и остается одно выделенное наравление — ось. При устремлении радиуса цилиндра к бесконечности переходим к плоской границе. В этом случае также остается одно выделенное направление — нормаль к поверхности. В табл. 11.4 даны рассчитанные согласно (11.4.8) значения параметра порядка s_n для вектора $\mathbf{n}$ и s_μ для вектора $\boldsymbol{\mu}$ относительно направления, нормального к поверхности.

Из приведенных данных следует, что, несмотря на большую кривизну поверхности цилиндрической поры, плоскости молекул воды располагаются преимущественно параллельно границе. Таким образом, независимо от кривизны поверхности (ср. данные § 2 и 4) искажение водородных связей между молекулами воды в приповерхностной области приводит к ориентации их плоскостей.

Результаты расчета термодинамических характеристик одномерной системы молекул воды (см. табл. 11.3) показывают, что, несмотря на значительное увеличение энергии по сравнению с объемной фазой, между молекулами преобладают силы притяжения. Результаты расчета (рис. 11.18) свидетельствуют, что в системе реализуется ориентация «голова и хвост», т. е. упорядочиваются дипольные моменты молекул вдоль выделенной оси. Из анализа следует, что плоскости молекул располагаются произвольно. Так как в одномерной системе полное упорядочение невозможно, система разделяется на кластеры молекул с одинаково ориентированными дипольными моментами. Поэтому между кластерами действуют силы элект-

Таблица 11.4. **Ориентационная упорядоченность молекул воды и ограниченных водных системах относительно направления, нормального к поверхности**

Система	s_n	s_μ
Свободная пленка	0,23	—0,21
Прослойка воды	—	—0,22
Цилиндр, заполненный водой		
$\eta = 0{,}42$	0,12	—0,11
$\eta = 0{,}54$	0,15	—0,13

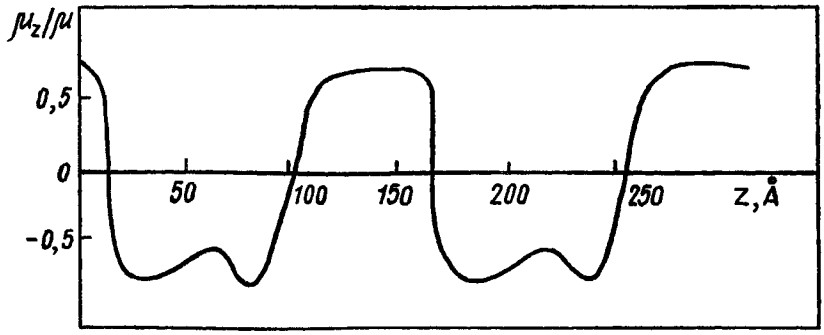


Рис. 11.18. Ориентационная поляризация в одномерной системе молекулы воды.

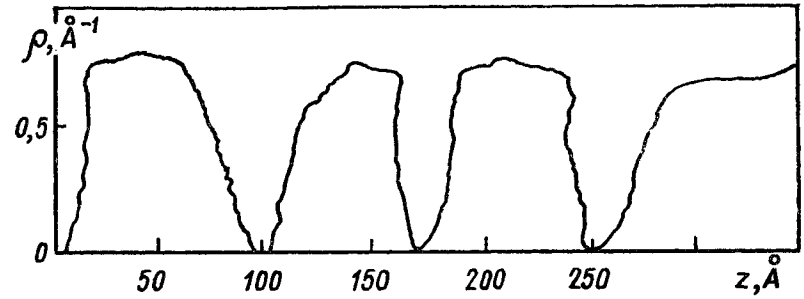


Рис. 11.19. Локальная плотность одномерной системы молекулы воды.

ростатического отталкивания. Это приводит к их разделению в пространстве (рис. 11.19).

Аналогичный эффект наблюдается в цилиндрических порах. Приведенные в табл. 11.4 данные по ориентационному упорядочению молекул относительно оси цилиндра показывают, что дипольные моменты располагаются преимущественно параллельно этой оси. Распределение величины дипольного момента в цилиндрических порах иллюстрирует рис. 11.20. В отличие от одномерного случая ярко выраженная ориентация дипольных моментов наблюдается на границах микрокапель. Следовательно, разделение системы на микрокапли обусловлено в основном силами электростатического отталкивания за счет ориентационного упорядочения дипольных моментов системы.

Как видно из табл. 11.5, в мембранной фазе воды также наблюдается ориентационная упорядоченность молекул.

В рамках метода Монте-Карло исследовались также термодинамические и структурные характеристики воды, заполняющей клиновидную пору. Модель поры представляла собой треугольную призму бесконечной длины, вдоль этого направления накладывались периодические граничные условия. Угол между гранями призмы принимался равным 10°, а высота H равнобедренного треугольника в сечении призмы 5 нм.

Таблица 11.5. Характеристики ориентационного упорядочения молекул воды и ограниченных водных системах относительно направления, параллельного оси цилиндра и приповерхностном слое толщиной 0,075 нм

Система	η	ε_n	ε_μ
Цилиндр, заполненный водой	0,42	—0,11	0,08
	0,54	—0,14	0,11
Мембранная фаза воды	0,54	—0,10	0,12

Потенциал взаимодействия молекул воды с границами был выбран следующим образом:

$$e^{-\frac{\psi(x,y)}{kT}} = \begin{cases} 1, & -\operatorname{tg}\alpha \quad x < y < \operatorname{tg}\alpha \quad x, \; 0 < x < H, \\ 0 - \text{в противном случае}, \end{cases} \qquad (11.5.2)$$

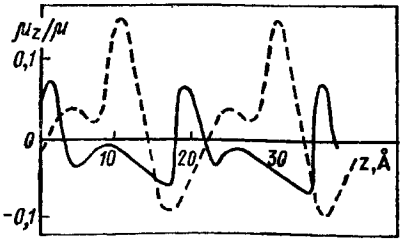
где x и y — координаты центра масс молекулы воды.

Взаимодействие между молекулами воды учитывалось с помощью потенциала Роулинсона. Расчет выполнялся в каноническом ансамбле при $T = 300$ K.

Как видно из рис. 11.21, локальная плотность равна нулю при $x = 2$ нм. Этот результат свидетельствует о том, что образование двухмерной системы молекул воды (т. е. в области, где между границами не помещается более одной молекулы, которая находится в равновесии с ограниченным объемом) невыгодно.

Граница пространства, заполненного водой, определяется возможностью образования минимальной свободной поверхности, на которой молекулы связываются водородными связями.

Для рассматриваемой системы средняя энергия межмолекулярного взаимодействия, отнесенная к одной частице, составляет $\langle U \rangle = -10{,}1$ ккал/моль, а теплоемкость при постоянном объеме $C_V = 12{,}4$ кал/моль · град.



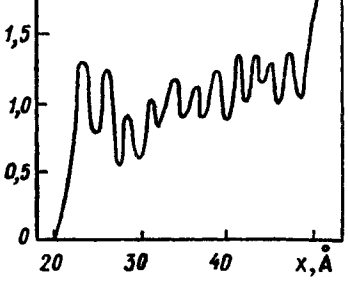


Рис. 11.20. Ориентационная поляризация молекул воды в цилиндрической поре.

Рис. 11.21. Распределение локальной плотности вдоль оси x.

Анализ ориентационных характеристик молекул воды в поре показывает, что, несмотря на сложную геометрию системы, плоскости молекул воды ориентируются параллельно границам.

В работе [90] на основе экспериментального исследования селективных характеристик обратноосмотических мембран был сделан вывод, что изменение селективности не коррелирует с изменением заряда поверхности пор использованных стеклянных мембран. Мембраны сохраняли селективные свойства и при нулевом поверхностном заряде. Это позволило сделать заключение о доминирующем вкладе структурных изменений воды в механизм селективности. В [92] было также показано, что повышение концентрации разделенных растворов приводит к разрушению структуры приповерхностных слоев воды, при этом селективные характеристики мембран снижаются.

Таким образом, в отличие от простых жидкостей в водных системах под влиянием поверхности проявляется эффект ориентационной упорядоченности молекул. Этот эффект качественно не зависит от формы поверхности и определяется искажением водородных связей под влиянием поверхности. Поэтому экспериментальные данные о селективных характеристиках ограниченных объемов воды могут служить подтверждением данного эффекта.

При ориентации молекул вблизи поверхности прослойки возникает дополнительный вклад в давление на ее границы, который при малых значениях параметра порядка описывается зависимостью (13.2.7). Экспериментальные данные [92] показывают, что в водных прослойках, кроме вклада структурных сил на больших расстояниях, регистрируется вклад вида ориентации при малых s_0. В простых жидкостях этот вклад отсутствует [10]. Поэтому результаты измерения сил в тонких водных прослойках также могут служить подтверждением специфических для водных систем микроструктурных эффектов, проявляющихся в ориентационной упорядоченности молекул.

§ 6. Учет кооперативных эффектов при моделировании микроструктурных характеристик воды

Несмотря на известные трудности, методы вычислительного эксперимента наиболее эффективны при изучении молекулярно-статистических характеристик водных систем. Индивидуальные характеристики молекулярной системы вводятся в вычислительный эксперимент посредством конфигурационной потенциальной энергии. Чтобы формально определить эту величину, сопоставим N-частичной конфигурации молекулярного ансамбля вектор $X^N = \{X_1, X_2, \ldots \ldots X_N\}$, где каждый вектор X_α ($\alpha = 1, 2, \ldots, N$) есть совокупность переменных, определяющих положение и ориентацию молекул α в пространстве. Конфигурационная потенциальная энергия $\Phi(X^N)$ в этих обозначениях представляет собой энергию системы N частиц, расположенных в конфигурации X^N, отсчитываемую отно-

сительно энергии изолированных молекул. Конфигурационная энергия может быть представлена в виде суммы членов, учитывающих последовательные порядки взаимодействия:

$$\Phi(X^N) = \sum_{\alpha<\beta}^{N} \varphi_2(X_\alpha,\ X_\beta) + \sum_{\alpha<\beta<\gamma}^{N} \Delta\varphi_3(X_\alpha,\ X_\beta,\ X_\gamma) + \cdots$$

Здесь φ_2 — энергия димеризации:

$$\varphi_2(X_\alpha,\ X_\beta) = \varphi(X_\alpha,\ X_\beta) - 2\varphi(X_\alpha);$$

$\Delta\varphi_3$ — поправочный член для трехчастичных эффектов:

$$\Delta\varphi_3(X_\alpha,\ X_\beta,\ X_\gamma) = \varphi(X_\alpha,\ X_\beta,\ X_\gamma) - 3\varphi(X_\alpha) - \\ - [\varphi_2(X_\alpha,\ X_\beta) + \varphi_2(X_\beta,\ X_\gamma) + \varphi_2(X_\alpha,\ X_\gamma)].$$

Аналогично могут быть выведены выражения для членов $\Delta\varphi_4$, $\Delta\varphi_5$, ..., учитывающих эффекты высших порядков. Присутствие слагаемых $\Delta\varphi_n$ с $n > 2$ отражает кооперативные эффекты в конфигурационном потенциале. Если пренебречь всеми этими слагаемыми, то конфигурационная энергия будет выражаться через энергии взаимодействия молекулярных пар, т. е. в приближении так называемой парной аддитивности. До настоящего времени большая часть исследований по моделированию статических и динамических свойств воды с помощью вычислительного эксперимента была выполнена в этом приближении. Играющие важную роль при описании конденсированных фаз воды многочастичные поляризационные эффекты в этих потенциалах или не учитывались совсем, или учитывались частично в «эффективных парных потенциалах» путем подгонки их параметров по экспериментальным значениям макроскопических физических величин — давления, энергии и др., содержащих многочастичные вклады. Изучение кооперативных эффектов для взаимодействий в воде и влияния этих эффектов на структуру жидкого состояния представляет значительный интерес. Значимость кооперативных эффектов в конденсированных фазах H_2O отчетливо проявляется при сравнении наблюдаемых равновесных расстояний в димере воды (0,298 нм) и во льду (0,276 нм). На необходимость учета многочастичных эффектов указывают также квантовомеханические расчеты малых кластеров воды, содержащих три-четыре молекулы. Энергия водородной связи в таких кластерах на 20—30 % превышает энергию димера воды.

Существует два основных подхода к построению потенциальных функций, учитывающих кооперативные эффекты: метод n-частичных разложений и поляризационная модель. В n-частичном потенциале функции $\Delta\varphi_3$, $\Delta\varphi_4$, ... строятся исходя из результатов квантовомеханических расчетов. Неаддитивный вклад в энергию взаимодействия от тримеров воды составляет приблизительно 10 % и приписывается взаимодействиям типа диполь — индуцированный диполь. Потенциальные функции с учетом поляризации вводят на рассмотрение кооперативности посредством индуцированных электриче-

ских моментов в мультипольном разложении энергии взаимодействия и включают вклады от всех $\Delta\varphi_n$ для $n \leqslant N$. Кооперативный вклад в обменной отталкивательной части потенциала не учитывается. Для потенциала [391] было показано, что в этом случае член $\Delta\varphi_3$ дает доминирующий неаддитивный вклад. Для другой поляризационной модели [328] также было найдено, что как в малых кластерах, так и во льду *Ih* четырехчастичный вклад составляет 10—15 % трехчастичного.

Одним из следствий поляризуемости молекул воды является увеличение в конденсированных фазах дипольного момента молекул приблизительно на 50 % по сравнению со значением для изолированной молекулы воды (1,855*D*). Экспериментально найдено среднее значение дипольного момента молекул для льда *Ih* (на основе анализа ИК спектра поглощения), которое лежит в интервале 2,6—3,0*D*. Кроме того, в зависимости от окружения будут различаться значения индивидуальных дипольных моментов молекул воды, что должно учитываться при описании систем, в которых вода является растворителем или имеет поверхность раздела (в том числе и на границах раздела фаз). Для эффективных парных потенциалов, используемых при моделировании свойств воды, характерно наличие постоянного среднего дипольного момента в электростатических моделях молекулы, большего по величине, чем в газовой фазе [10, 304]. При этом в расчетах не учитываются возможность изменения среднего значения дипольного момента и разброс значений индивидуальных дипольных моментов каждой отдельной молекулы воды. Поэтому необходимо проявлять некоторую осторожность при сравнительной интерпретации данных, полученных с помощью одного и того же эффективного парного потенциала [393]. Требуется также некоторая предварительная оценка упомянутого среднего дипольного момента, например, методом вычислительного эксперимента. Последнее требование остается и в случае использования эффективного парного потенциала для одной определенной системы. Кроме того, расчеты методом Монте-Карло объемных свойств воды указывают на то, что из-за пренебрежения разбросом значений индивидуальных дипольных моментов молекул воды погрешность в энергии составляет 13 % [393]. Таким образом, несмотря на большие трудности (в частности, на значительно большее время, затрачиваемое при расчетах на ЭВМ), необходимо попытаться выявить следствия учета эффектов поляризуемости молекул воды в конкретных вычислительных экспериментах для водных систем.

Конкретные способы учета поляризуемости молекул воды для молекулярных потенциалов предлагаются в работах [295, 328, 330, 337, 588]. Квантовомеханические расчеты показывают [368], что возмущение электронной плотности вследствие взаимодействия молекул воды можно описать в приближении классической электростатической модели, т. е. представляя распределение электронного заряда на изолированной молекуле в виде мультипольного разложения или нескольких сосредоточенных зарядов и учитывая тем или иным образом поляризуемость молекулы.

В работе [529] метод Монте-Карло используется для расчета термодинамических и структурных свойств системы твердых сфер диаметра σ, содержащих точечные диполи m с поляризуемостью α. Индуцированный дипольный момент μ_α частицы с номером α предполагается зависящим от локального поля E_α вблизи этой частицы:

$$\mu_\alpha = \alpha E_\alpha.$$

Локальное поле равно сумме вкладов от всех полных дипольных моментов $\mu_\alpha^+ = m_\alpha + \mu_\alpha$:

$$E_\alpha = -\sum_{\beta \neq \alpha} T_{\alpha\beta}\mu_\beta^t,$$

где $T_{\alpha\beta}$ — тензор, определяющий зависимость поля частиц с номером β от расстояния и ориентации по отношению к ее диполю. Полная конфигурационная энергия N частиц в этом случае равна сумме электростатического Φ_{ES} и обменного Φ_{HS} вкладов:

$$\Phi_N = \Phi_{HS} + \Phi_{ES} = \sum U_{HS}(r_{\alpha\beta}) - \frac{1}{2}\sum_\alpha \mu_\alpha^t E_\alpha + \\ + \frac{1}{2}\sum_\alpha \mu_\alpha E_\alpha = \sum_{\alpha<\beta} U_{HS}(r_{\alpha\beta}) - \frac{1}{2}\sum_\alpha m_\alpha E_\alpha, \qquad (11.6.1)$$

где $U_{HS}(r_{\alpha\beta})$ — потенциал твердых сфер. В свою очередь электростатическая энергия Φ_{ES} может быть представлена в виде суммы энергии взаимодействия постоянных диполей и энергии индукционного взаимодействия:

$$\Phi_{ES} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} m_\alpha T_{\alpha\beta} m_\beta + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} m_\alpha T_{\alpha\beta}\mu_\beta. \qquad (11.6.2)$$

Система $3N$ уравнений (11.6.1), (11.6.2) относительно μ_α ($\alpha = 1, 2, \ldots, N$) для малых значений отношений α/δ^3 быстрее всего решается методом итераций. Используя постоянную составляющую m в качестве исходного приближения, можно получить решение с точностью 10^{-2} % за три-четыре итерации. В частности, известно, что потенциальная энергия системы и избыток свободной энергии по отношению к системе твердых сфер изменяются на 50 % при учете поляризации.

В работе [294] зарядовое распределение молекулы воды учитывается в виде точечных диполя и квадруполя. Эта электростатическая модель дополняется сферически симметричным потенциалом Леннарда-Джонса с параметрами $\sigma = 3{,}024\ 10^{-1}$ нм и $\varepsilon = 0{,}764$ ккал/моль. Дипольный и квадрупольный моменты имеют следующие значения: $\mu = 1{,}855D$; $Q_{xx} = -7{,}482$; $Q_{yy} = -4{,}180$; $Q_{zz} = -5{,}939$ DÅ. Тензор поляризуемости предполагается изотропным: $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = 1{,}444$ Å. Электростатическая энергия взаимодействия N частиц рассчитывается на мгновенных значениях индуцированных дипольных моментов μ_α ($\alpha = 1, 2, \ldots, N$), которые могут быть найдены в виде самосогласованного решения системы уравнений (11.6.1). Ее локальное поле E_α вблизи частицы

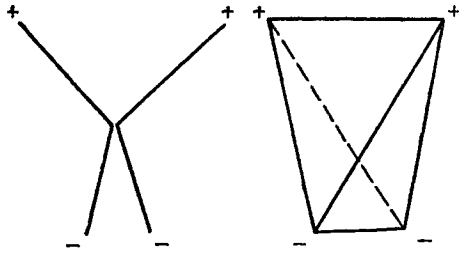


Рис. 11.22. Электростатическая модель молекулы воды по Берналу — Фаулеру.
Атом O находится в центре правильного или деформированного тетраэдра, в вершинах которого расположены два отрицательных и два положительных заряда.

α есть линейная функция всех μ_β ($\beta \neq \alpha$). Чтобы определить μ_α с точностью до 1 %, достаточно двух — пяти итераций.

Описанная модель проверялась при расчете второго вариального коэффициента пара $B(T)$. В отличие от моделей ST-2 и BNS, параметры которых не подгонялись по значениям $B(T)$, получено хорошее согласие с экспериментом в широком интервале температур (100—400 °C). Предсказания модели для равновесной конфигурации и силовых постоянных димера воды хорошо согласуются с квантовомеханическими расчетами и экспериментальными данными. Энергия димера воды в модели равна —5,09 ккал/моль. Были также рассчитаны равновесные геометрии кластеров, содержащих три-шесть молекул воды. За исключением тримера, наиболее предпочтительна для кластеров циклическая конфигурация, что также согласуется с квантовомеханическими предсказаниями. Энергия водородной связи с ростом размеров кластера от двух до пяти молекул изменяется от —5,09 до —11,36 ккал/моль. Это свидетельствует о существенном вкладе многочастичных эффектов в энергию взаимодействия. Неплохое согласие с экспериментом получено при расчетах в рамках модели структуры льда. Средний дипольный момент молекул льда *Ih* равен 2,88D при полуширине кривой распределения 0,3D. Эти результаты коррелируют с экспериментальными данными [632]. Для жидкой фазы воды получено среднее значение дипольного момента 2,5D с полушириной распределения 0,7D. На необходимость учета неаддитивности при изучении граничных слоев воды указывает проведенный в [295] расчет для капли, состоящей из 50 молекул H_2O, первоначально находящихся в объемной фазе.

Одно из главных упрощений в модели [295] состоит в пренебрежении химической структурой молекулы H_2O. Известно [10,276], что именно тетраэдрическая форма этой молекулы (с учетом неподеленных пар) во многом определяет существование тетраэдрической упорядоченности в конденсированных фазах воды. Среди возможных подходов отметим введение поляризуемости в четырехточечную зарядовую модель Бернала — Фаулера [37]. На основе этой модели (рис. 11.22) построены широко используемые потенциалы ST-2, BNS и Роулинсона.

Из двух возможностей — возмущение за счет поляризации величины зарядов или возмущение расстояний между зарядами — первая, по-видимому, более легко реализуется на практике. В работе [304] показано, что в линейном по внешнему полю приближении справедливо соотношение

$$\delta q_\alpha^i = \sum_\beta T_{\alpha\beta} V_\beta^i,$$

где δq_α^i — изменение заряда с номером α ($\alpha = 1, 2, 3, 4$) на i-й молекуле; V_β^i — электростатический потенциал вблизи заряда β на i-й молекуле; T — симметричный тензор, связанный с тензором поляризуемости α соотношением

$$\sum_{\alpha,\beta} \mathbf{T}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{r}_\alpha \cdot \mathbf{r}_\beta = -\alpha, \quad \sum_\alpha T_{\alpha\beta} = 0, \quad \beta = 1, 2, 3, 4.$$

Здесь $\mathbf{r}_\alpha \cdot \mathbf{r}_\beta$ — тензорное произведение радиус-векторов положения зарядов α и β. Компоненты тензора T зависят от положения зарядов для заданной конкретной четырехточечной модели. Как показано в [304], полную энергию системы U можно записать следующим образом:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} q_\alpha^0 V_\alpha^i,$$

где q_α^0 — невозмущенный заряд сорта α, а $V_\alpha^i = \sum_{j\beta} \frac{q_\beta^j}{|\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\beta}|}$ $(j \neq i)$ — электростатический потенциал, создаваемый возмущенными зарядами q_β^j.

В работе [588] была предложена поляризационная модель взаимодействия молекул воды, учитывающая атомную структуру молекулы H_2O. В этой трехточечной зарядовой модели допускаются внутримолекулярные колебания и, как предельный случай, диссоциация молекулы. ИК и рамановская спектроскопия — очевидные примеры явлений, связанных с колебательными движениями и требующих учета этих движений при своей интерпретации. Таким образом, в данной модели учитывается не только электронная, но и средняя колебательная поляризуемость, обусловленная деформацией ядерного основа молекул. Один из возможных алгоритмов вычислительного эксперимента для семейства поляризационных моделей предложен в [586].

Энергия мономера H_2O в рамках поляризационной модели равна —1032,93 ккал/моль (при отсчете энергии от состояния полной диссоциации молекулы на два протона и ион O_2^{2-}). Энергия водородной связи изолированного димера равна 6,8 ккал/моль. В рассматриваемом случае полная энергия взаимодействия системы из N частиц $\Phi(r_1, \ldots, r_N)$ состоит из двух частей: $\Phi = \Phi_{add} + \Phi_{pol}$. Первое слагаемое представляет сумму парных атомных потенциальных функций, учитывающих кулоновское взаимодействие атомарных зарядов и обменное отталкивание электронных оболочек молекул $\Phi_{add} = \sum_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})$. Суммирование ведется по всем парам атомов, включая пары, принадлежащие одной молекуле. Конкретный вид функций $\varphi_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = O, H$) и значения параметров приведены в [588, 589, 595]. Парциальные заряды, сосредоточенные на атомах H и O, равны соответственно $q_H = e$ и $q_O = -2e$ (e — заряд электрона). Второе слагаемое Φ_{pol} есть поляризационная энергия системы, состоящей из постоянных атомарных зарядов q_β

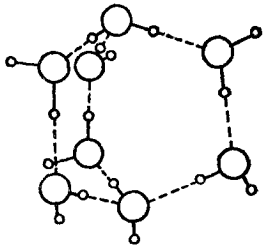


Рис. 11.23. Октомер воды при $T = 0$ К.

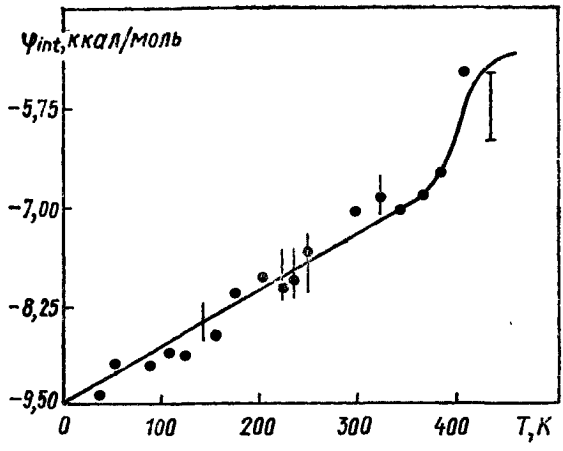


Рис. 11.24. Энергия взаимодействия на одну молекулу в октомере воды как функция температуры.

и наведенных дипольных моментов. Предполагается, что индуцированный дипольный момент μ_α возникает в результате деформации электронного облака, сосредоточенного на O^{2-} под действием внешней силы:

$$E_\alpha = -\sum \{r_{\alpha\beta} q_\beta - T_{\alpha\beta}\mu_\beta\} \frac{[1 - K(r_{\alpha\beta})]}{r^3_{\alpha\beta}}.$$

Здесь $r_{\alpha\beta} = r_\beta - r_\alpha$; диадный тензор $T_{\alpha\beta} = I - 3\frac{\mathbf{r}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{r}_{\alpha\beta}}{r^2_{\alpha\beta}}$; скалярная функция $K(r)$, учитывающая делокализацию электронного облака, отлична от нуля лишь при расстояниях, сравнимых с радиусом электронного облака. При малых значениях r эта функция ведет себя как $1 - kr^3 + O(r^4)$, $k > 0$. По аналогии с классическим выражением для электростатической поляризационной энергии в рассматриваемой модели принимается, что

$$\Phi_{pol} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} (\mu_\alpha r_{\alpha\beta}) q_\beta \frac{[1 - L(r_{\alpha\beta})]}{r^3_{\alpha\beta}},$$

где функция $L(r)$ по поведению аналогична функции $K(r)$.

Данная модель применялась при изучении энергетических и структурных характеристик малых водных кластеров [356, 388, 389]. В работе [356] была найдена стабильная конфигурация для кластера, состоящего из восьми молекул воды (рис. 11.23). Эта конфигурация представляет собой фрагмент решетки льда *Ih* с энергией взаимодействия на одну частицу —9,5 ккал/моль при $T = 0$ К. Результаты расчета методом Монте-Карло для выяснения зависимости энергии кластера от температуры показали, что при температуре, близкой к температуре кипения воды, наблюдается фазовый переход из конденсированной в газообразную фазу (рис. 11.24). Модель также успешно применялась при изучении реакций нейтрализации

[627], явления переноса протона и спектроскопических характеристик димера воды [10].

Диссоциация молекул воды на протон и ион OH^- в микрокаплях при высоких давлениях и температурах исследовалась в [365]. Значения плотности 1,3—2,2 г/см^3 и температуры 1300—2500 К, рассматриваемые в [365], соответствуют экспериментальным условиям, существующим в ударной волне. При этих условиях вода обладает аномально высокой электрической проводимостью. Расчет методом Монте-Карло позволяет установить, что некоторая часть молекул действительно диссоциирует, а это приводит к образованию в микрокаплях OH^--анионов и H_3O^+-катионов. Однако наблюдаемая равновесная величина концентрации этих ионов меньше, чем необходимо для объяснения высокой проводимости. Вместе с тем за время вычислительного эксперимента были обнаружены переходы протонов от ионов к соседним нейтральным молекулам. По-видимому, именно эта подвижность протонов (величина которой не может быть корректно оценена в рамках метода Монте-Карло) должна учитываться для адекватного описания высокой электрической проводимости.

В работах [21, 154] поляризационная модель Стиллинджера — Дэвида применялась для расчета методом Монте-Карло равновесных характеристик тонкой прослойки и свободной пленки воды. Основные характеристики пространственно-ориентационной структуры тонких пленок воды были установлены в [10] с использованием парно-аддитивных потенциалов. Структура воды вблизи поверхности твердого тела имеет несколько отличительных особенностей по сравнению с объемной фазой воды. Во-первых, распределение плотности воды имеет ярко выраженный осциллирующий характер. Во-вторых, более сильные водородные связи между молекулами воды направлены преимущественно вдоль поверхности. В-третьих, усиление водородных связей между молекулами воды вдоль поверхности твердого тела обеспечивает повышенную протонную проводимость по выделенному направлению. В-четвертых, как показывает анализ ориентаций молекулы воды, их плоскости с большей вероятностью располагаются параллельно поверхности. Эти факты свидетельствуют о наличии выделенных молекулярных слоев жидкости вблизи поверхности твердого тела.

Таким образом, граничные слои воды (размеры которых составляют десятки ангстрем) представляют собой квазидвумерные структуры, подобные структурам, наблюдаемым в жидких кристаллах. Проведенные исследования указывают на относительную устойчивость такой анизотропной структуры к разного рода внешним воздействиям. Слоистая структура воды в приповерхностной области и поверхностная протонная проводимость вдоль поверхности играют существенную роль в ряде природных явлений, что определяет необходимость дальнейшего уточнения молекулярно-статистических характеристик воды вблизи границы раздела фаз.

Рассмотрим прослойку воды, заключенную между двумя гладкими идеальными плоскопараллельными поверхностями, заданными

уравнениями $z = 0$ и $z = L$. Расчет проводился в NVT-ансамбле при температуре 298 К для 27 частиц в элементарной кубической ячейке с длиной ребра $L = 0{,}933$ нм, что соответствует средней плотности 1 г/см³. По направлениям осей x и y налагались периодические граничные условия, что моделирует неограниченные размеры прослойки по этим направлениям. Финитность движений центров масс молекул воды вдоль оси z обеспечивалась внешним полем $\psi(z)$, удовлетворяющим отношению

$$\exp[-\psi(z_i)/kT] = \begin{cases} 1, & 0 < z_i < L, \\ 0, & z_i < 0 \text{ или } z_i > L, \end{cases}$$

где z_i — координата центра масс молекулы с номером $i = 1, 2, \ldots, N$. На движение атомов О и Н подобные ограничения не накладывались. Для простоты рассматривался случай «замороженных» внутренних степеней свободы. Таким образом, изменение дипольного момента молекул могло происходить только за счет поляризации электронного облака при постоянном «статическом» дипольном моменте, обусловленном зарядами q_H и q_O. Исключение из рассмотрения внутримолекулярных колебаний и диссоциации делает финитными движение всех атомов молекулы H_2O, однако не ограничивает свободы вращения этих атомов вокруг центра масс при его подходе к границам системы. Потенциальная энергия системы рассчитывалась в приближении ближайших соседей. Итерационный процесс решения уравнений считался законченным при выполнении

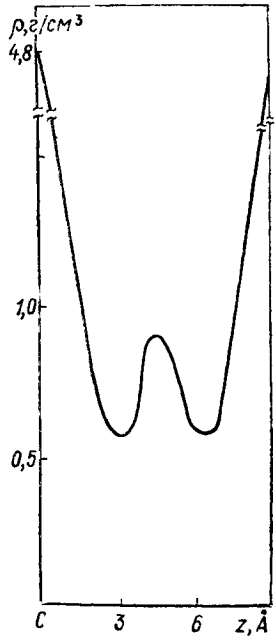
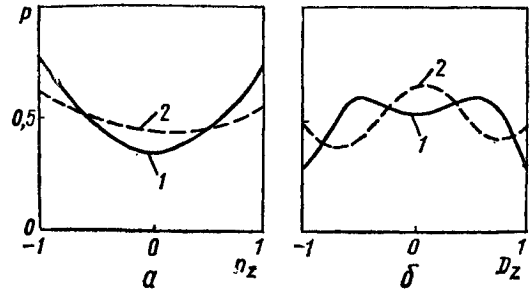


Рис. 11.25. Локальная плотность молекул в прослойке воды.

Рис. 11.26. Плотности распределения вероятностей для проекции единичной нормали n к плоскости иона на ось z ($а$) и вероятностей для проекции единичного вектора D, направленного на оси симметрии молекул H_2O на ось z ($б$):
1 — в прослойке воды; *2* — в свободной пленке.



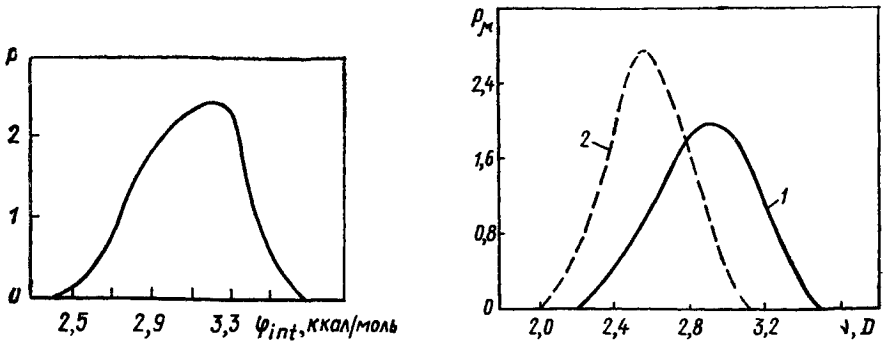


Рис. 11.27. Плотность распределения вероятностей для энергии взаимодействия, отнесенной к одной молекуле, в прослойке воды.

Рис. 11.28. Плотность распределения вероятностей для дипольного момента молекул воды:
1 и *2* — см. рис. 11.26.

условия

$$\frac{|\Phi_{\text{pol}}(\{\mu\}_m) - \Phi_{\text{pol}}(\{\mu\}_{m-1})|}{kT} < 0{,}01,$$

где $\{\mu\}_m$ — совокупность всех индуцированных дипольных моментов на шаге с номером m. Для достижения указанной точности оказывается достаточным выполнить пять-шесть итераций.

Результаты расчета плотности распределения вероятностей для ряда пространственно-ориентационных характеристик прослойки воды представлены на рис. 11.25—11.27. Прежде всего следует подчеркнуть сходство пространственно-ориентационной структуры (рис. 11.26) тонкой прослойки воды со структурами, полученными для аналогичных систем с использованием парно-аддитивных потенциалов. Ярко выраженная в данном случае трехслойная структура указывает на то, что прослойка находится при выбранных значениях средней плотности ρ и толщины L в сильно «пережатом» состоянии. Большое значение локальной плотности у границ системы по сравнению с высотой центрального пика отражает доминирующее влияние короткодействующей отталкивательной части межмолекулярного потенциала, поскольку именно такое соотношение высоты пиков характерно для ограниченной системы твердых сфер. О большом давлении внутри пленки свидетельствует также диапазон изменения энергии взаимодействия на одну молекулу $\Phi_{\text{int}} = N^{-1} \times [\Phi_N - \Phi_N(\infty)]$, где $\Phi_N(\infty)$ — потенциальная энергия системы из N молекул, разведенных на бесконечное расстояние друг от друга. Средняя величина Φ_{int} составляет в прослойке —3 ккал/моль, в то время как экспериментальное значение и значения, получаемые с парно-аддитивными потенциалами, находятся в интервале (—8... ...—10) ккал/моль.

На рис. 11.28 показано вероятностное распределение для величины дипольного момента молекул воды. Вызывает интерес довольно

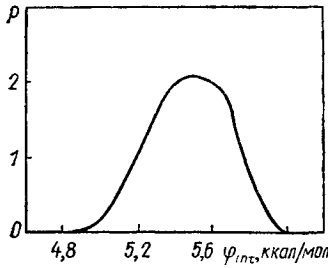


Рис. 11.29. Плотность распределения вероятностей для энергии взаимодействия, отнесенной к одной молекуле, в свободной пленке.

широкий интервал значений дипольного момента — от 2,2 до 3,4D при среднем значении $\bar{\mu} = 2{,}8D$. Поскольку данные лабораторного эксперимента для $\bar{\mu}$ в жидкой воде в настоящее время отсутствуют, для качественного сравнения можно привести результаты, полученные в [632] для льда *Ih*: значения дипольного момента молекул льда лежат в интервале 2,6—3,0D.

После расчета равновесных характеристик прослойки воды был проведен аналогичный расчет для свободной пленки, для чего мы отказались от условия (11.6.3): молекулы воды могли двигаться вдоль оси z без ограничений при сохранении периодических граничных условий по направлениям осей x и y. Результаты представлены на рис. 11.26—11.29. Ширина свободной пленки в равновесии примерно в два раза больше первоначального размера 0,933 нм. В отличие от прослойки внутри свободной пленки наблюдается равномерное распределение плотности вдоль координаты z на уровне $\rho_{пл} \approx 0{,}5$ г/см^3. Ориентационная упорядоченность (см. рис. 11.26) имеет качественно тот же характер, что и в прослойке: плоскости HOH молекул с наибольшей вероятностью располагаются параллельно поверхностям границ раздела фаз [8]. Средняя величина Φ_{int} составляет в свободной пленке —5,4 ккал/моль при почти такой же полуширине кривой вероятностного распределения, что и для прослойки. Функции P_μ (v) для свободной пленки и прослойки сравниваются на рис. 11.28. Более широкий спектр значений в последнем случае связан, по-видимому, с большей неоднородностью системы. Среднее значение $\bar{\mu}$ для пленки равно 2,5D. Приблизительно такой же спектр значений при $\bar{\mu} = 2{,}5D$ наблюдался в вычислительном эксперименте для объемной фазы с применением электростатической модели молекулы воды, основанной на приближении зарядового распределения первыми двумя членами мультипольного разложения.

Таким образом, в обоих рассматриваемых случаях вероятностные распределения величин дипольных моментов молекул воды коррелируют с имеющимися экспериментальными данными об интервале изменения дипольных моментов во льду и в объемной воде. Это позволяет сделать заключение о качественно верном воспроизведении указанных распределений и в ограниченных системах с помощью использованной модели потенциала межмолекулярного взаимодействия.

§ 7. Молекулярно-статистические свойства «устойчивого» кластера молекул воды

Одной из сложных проблем теории фазовых переходов является описание кинетики конденсации. Известно, что при пересыщении ниже порогового значения ядра нуклеации снижают активационный

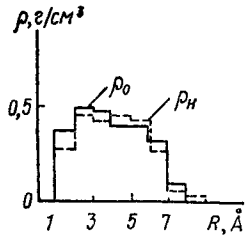


Рис. 11.30. Локальные плотности атомов O и H в кластере.

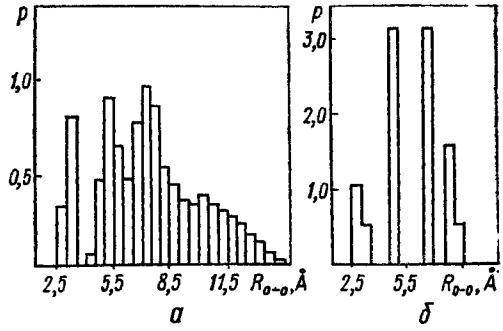


Рис. 11.31. Распределение расстояний между атомами O в кластере (*а*) и додекаэдре (*б*).

барьер в работе образования капли, так как приводят к стабилизации кластеров с числом частиц меньше критического [140]. Малый размер этого кластера не позволяет воспользоваться для описания его свойств термодинамическим подходом.

Масс-спектрометрические исследования [560] показывают, что в парáх чистой воды наиболее устойчивы положительно заряженные кластеры, содержащие около 20 молекул. В работе [426] предложена модель, в рамках которой этот кластер представляет собой правильный додэкаэдр, образованный молекулами воды. Между вершинами додекаэдра мигрирует ион оксония, стабильность кластера обусловлена высокой подвижностью протона вдоль водородных связей между молекулами воды. Анализ зависимости энергии кластера молекул воды от его размера показал [321], что в отличие от нейтральных систем возможно существование устойчивого кластера, содержащего протон. Этот кластер состоит из 21 молекулы воды, образующей искаженную тетраэдрическую структуру.

Рассмотрим результаты исследования термодинамических и структурных характеристик кластера, образованного 20 молекулами воды, методом Монте-Карло [39] на примере нейтральной системы, так как под влиянием протона структура водородных связей между молекулами воды существенно не изменяется из-за его высокой подвижности.

Для описания межмолекулярного взаимодействия была выбрана поляризационная модель воды [15], в рамках которой учитываются многочастичные вклады. Расчет методом Монте-Карло выполнялся при $T = 150$ К. Длина равновесного участка цепи Маркова, по которому проводилось усреднение, составляла $65 \cdot 10^3$ конфигураций.

На рис. 11.30 приведены результаты расчета функции распределения локальной плотности атомов O и H относительно центра масс кластера (положение центра масс в процессе расчета не фиксировалось). Из рисунка следует, что в центре кластера находится полость, размеры которой несколько меньше эффективного диаметра молекулы воды. Из функции распределения расстояний между

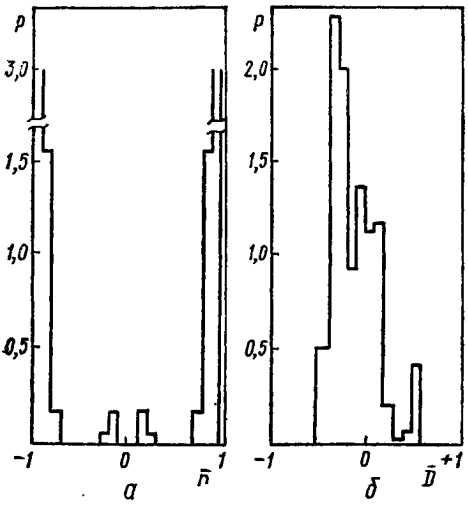


Рис. 11.32. Плотности распределения вероятностей для проекции на радиус-вектор единичных векторов:

а — n — нормаль к плоскости молекулы воды; *б* — D — направление вдоль оси симметрии молекулы.

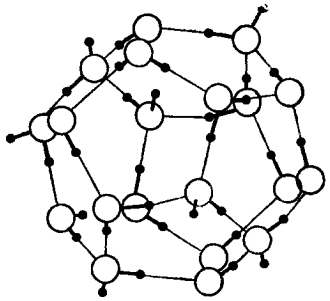


Рис. 11.33. 20 молекул воды, образующих правильный додекаэдр, в вершинах которого расположены атомы О.

атомами О видно, что кластер представляет собой жидкую каплю диаметром 1,5 нм (рис. 11.31). Средняя потенциальная энергия одной молекулы в кластере составляет 5,82 ккал/моль, рассчитанное значение среднего дипольного момента молекулы (с учетом взаимной поляризуемости молекул) равно 2,5*D*.

При анализе водородных связей между молекулами использовались следующие критерии. Считалось, что две молекулы воды связаны водородной связью в том случае, если расстояние между их атомами О не превышает 0,4 нм и угол отклонения водородной связи от линейной, когда атом Н лежит на линии, соединяющей атомы О, изменяется в интервале от 0 до 45°. Результаты расчета показали, что на одну молекулу в кластере приходится в среднем 2,14 водородных связей. Молекулы воды в кластере соединены за счет водородных связей в цепочке, при этом только некоторые молекулы в центре кластера могут образовать три водородные связи, стабилизируя геометрическую структуру кластера. Такая организация водородных связей сильно отличается от объемной фазы воды [10]. Кластер представляет собой линейную полимерную цепочку молекул воды, свернутую в клубок.

Анализ ориентационных характеристик молекул воды в кластере показал, что в его центральной части плоскости молекул воды ориентируются преимущественно перпендикулярно вектору, направленному от центра масс кластера к рассматриваемой молекуле воды (рис. 11.32). В граничном слое толщиной порядка 0,3 нм плоскости молекул повернуты под некоторым углом к поверхности так, что один атом Н молекулы расположен внутри, а другой — снаружи кластера.

Для сравнения был выполнен также расчет методом Монте-Карло свойств системы молекул воды, центр масс которых располагается в вершинах правильного додекаэдра (рис. 11.33). Вращательные степени свободы молекул воды оставались свободными, температура выбиралась такой, как и в предыдущем расчете. Средние значения дипольного момента и энергии одной молекулы системы равны 2,6D и 6,5 ккал/моль. Большая энергия связи в этой системе по сравнению с кластером обусловлена исключением трансляционных степеней свободы. Каждая молекула воды образует три водородные связи.

Из рис. 11.31 следует, что кластер молекул воды образует «размытую» додекаэдрическую структуру. Значит, геометрическая модель «устойчивого» кластера воды как искаженного додекаэдра оправдана. При исследовании характеристик переноса протона между молекулами воды в кластере необходимо учитывать, что эта модель не воспроизводит адекватную структуру водородных связей в системе.

§ 8. Влияние однородного электрического поля на ориентационную упорядоченность молекул воды

В гл. 4 методами вычислительного эксперимента было показано, что плоскости молекул воды в граничных слоях располагаются преимущественно параллельно ограничивающей поверхности. Этот эффект имеет существенное значение для понимания закономерностей протекания физико-химических процессов в граничных слоях водных систем. Поэтому большой интерес представляет исследование устойчивости ориентационной упорядоченности молекул воды по отношению к внешним взаимодействиям. В работе [10] исследовались изменения структурных и термодинамических характеристик тонких пленок воды при ориентационной поляризации ее молекул в однородном электрическом поле.

Пусть однородное электрическое поле напряженностью E направлено вдоль оси z, перпендикулярной к границе пленки. В этом случае возникает ориентационная поляризация молекул воды и вероятность того, что косинус угла между дипольным моментом молекулы μ и осью z принимает заданное значение, определяется унарной функцией. Рассмотрим модельный потенциал

$$\varepsilon v(\Omega) = U(x) = Ax^2 - \mu Ex, \quad x = \cos\theta. \qquad (11.8.1)$$

Здесь первое слагаемое отражает тот факт, что в отсутствие электрического поля дипольный момент направлен преимущественно перпендикулярно к оси z (аналогично модели Майера — Заупе); A — постоянная, характеризующая степень ориентационной упорядоченности вектора дипольного момента. Второе слагаемое описывает взаимодействие дипольного момента с внешним электрическим полем. Так как в тонких пленках воды направление дипольного момента, параллельное границам пленки, более вероятно, то модельный потенциал (11.8.1) позволяет качественно описать ориента-

ционную поляризацию молекул в том случае, если поле направлено перпендикулярно к границам.

Подставив (11.8.1) в (13.2.16), получим

$$F_1(x) = \frac{e^{\frac{\gamma^2}{4a}}}{2\pi z} e^{-a\left(x-\frac{\gamma}{2a}\right)^2}, \qquad (11.8.2)$$

где $\gamma = \mu E/kT$; $a = A/kT$. Из (11.8.2) следует, что направление вектора дипольного момента вдоль приложенного поля наиболее вероятно только при выполнении условия

$$E \geqslant \frac{2A}{\mu}. \qquad (11.8.3)$$

В (11.8.2) z определяется таким образом:

$$z = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e^{\frac{\gamma^2}{4a}}}{\sqrt{a}} \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{\gamma}{2\sqrt{a}} + \sqrt{a}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{\gamma}{2\sqrt{a}} - \sqrt{a}\right]\right\}. \qquad (11.8.4)$$

Найдем среднее значение косинуса угла между направлением электрического поля и вектором дипольного момента:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{1}{z} \int_{-1}^{1} x e^{-ax^2+\alpha x} dx. \qquad (11.8.5)$$

Выполняя интегрирование, находим

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{1}{2a}\left(\gamma - 2e^{-a}\frac{\operatorname{sh}\gamma}{z}\right). \qquad (11.8.6)$$

Рассмотрим формулу (11.8.6) в пределе малых $\gamma \ll 1$ и больших $\gamma \gg 1$ полей.

Используем разложение интеграла вероятностей в ряд

$$\operatorname{erf}(x+\delta x) = \operatorname{erf}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-)^n}{n!} H_{n-1}(x)\,\delta x^n, \qquad (11.8.7)$$

где $H_n(x)$ — полиномы Эрмита. Тогда (11.8.4) можно представить в виде

$$z = 2\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} H_{2n}\left(\frac{\gamma}{2\sqrt{a}}\right) a^n. \qquad (11.8.8)$$

Воспользуемся асимптотическим представлением

$$H_{2n}(z) = 2^{2n} z^{2n} \sum_{i=0}^{n} \frac{(-)^i}{i!} b_i(2n) \frac{1}{z^{2i}}, \qquad (11.8.9)$$

где $\dfrac{b_i(2n)}{(2n+1)!} = \dfrac{1}{n^i\,(2n+1)\,[2(n+1)]!}$.

Подставляя (11.8.9) в (11.8.8), получаем

$$z = 2\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma^{2n}}{2n+1} \sum_{i=0}^{k} \frac{(-)^i}{i!\,[2(n-1)]!} \left(\frac{a}{\gamma}\right)^i. \qquad (11.8.10)$$

Ряд (11.8.10) можно преобразовать к виду

$$z = 2\frac{\operatorname{sh}\gamma}{\gamma}\sum_{i=0}^{\infty}(-)^i\frac{(2i)!}{i!}\left(\frac{a}{\gamma}\right)^i\sum_{p=0}^{i}\frac{\gamma^{2p}}{2p!} -$$

$$-2\operatorname{ch}\gamma\sum_{i=0}^{\infty}(-)\frac{i\,(2i)!}{i!}\left(\frac{a}{\gamma}\right)^i\sum_{p=0}^{i-1}\frac{\gamma^{2p}}{(2p+1)!}. \qquad (11.8.11)$$

Пренебрегая членами γ^{-4} и более высоких порядков, записываем окончательно

$$z = 2\frac{\operatorname{sh}\gamma}{\gamma}e^{-a}\left\{1 + 2a\frac{\operatorname{cth}\gamma}{\gamma} + \frac{2a\,(2a-1)}{\gamma^2}\right\}. \qquad (11.8.12)$$

Подставляя (11.8.12) в (11.8.6), находим, что при больших значениях электрического поля

$$\langle\cos\theta\rangle = \operatorname{cth}\gamma - \frac{1+e^{-2\gamma}}{\gamma}. \qquad (11.8.13)$$

Таким образом, эффект ориентационного упорядочения молекул приводит к тому, что при больших γ зависимость (11.8.13) приближается к формуле Ланжевена снизу.

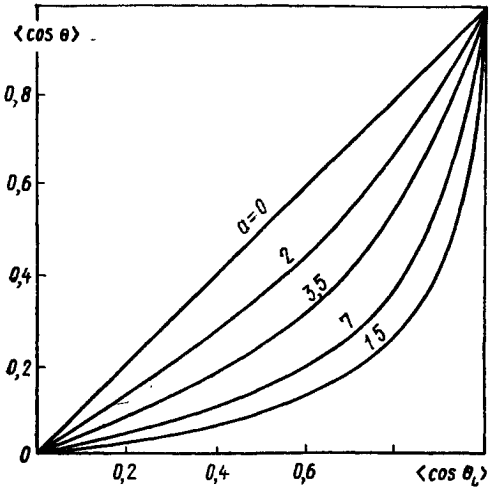
В случае, если $\gamma \ll 1$, из (11.8.8) и (11.8.4) следует

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{1}{2a}\left[1 - 2\sqrt{\frac{a}{\pi}}\frac{e^{-a}}{\operatorname{erf}(\sqrt{a})}\right]\gamma. \qquad (11.8.14)$$

При этом эффект ориентационной поляризации носит линейный характер, однако коэффициент в (11.8.14) меньше по сравнению со случаем, когда ориентационная упорядоченность молекул отсутствует при выключенном поле. Зависимости (11.8.13) и (11.8.14) позволяют сделать вывод о том, что в системах с ориентационной упорядоченностью, подобных приповерхностным слоям воды, диэлектрическая постоянная должна уменьшаться по сравнению с объемной фазой. Экспериментальные исследования показывают, что в ограниченных объемах воды диэлектрическая постоянная уменьшается [92].

На рис. 11.34 показал отклонение величины $\langle\cos\theta\rangle$, рассчитанной согласно (11.8.6), от результата, который следует из формулы Ланжевена для различных значений параметра a. Как видно, соблюдение условия (11.8.3) недостаточно для разрушения ориентационной упорядоченности молекул воды в пленке под действием внешнего диэлектрического поля.

Модельный потенциал (11.8.1) позволяет качественно исследовать изменение ориентации молекул воды в пленке при взаимодействии с внешним электрическим полем. Однако эффективный потенциал не учитывает характера изменения водородных связей между молекулами воды в пленке при их взаимодействии с электрическим полем. Полные исследования свойств рассматриваемой системы можно провести методами вычислительного эксперимента.



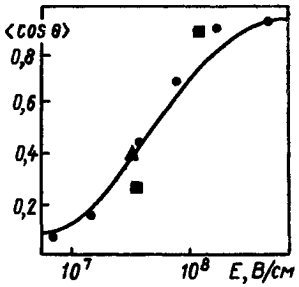


Рис. 11.34. Отклонение величины ⟨cos θ⟩.

Рис. 11.35. Результаты расчета методом Монте-Карло зависимости ⟨cos θ⟩ от напряженности электрического поля:
● — для объемной фазы [621]; ■, ▲ — для пленки воды, поле направлено перпендикулярно ее границам.

В работе [625] методом Монте-Карло исследовано изменение свойств воды в объемной фазе при взаимодействии ее молекул с однородным электрическим полем. В расчетах для описания межмолекулярного взаимодействия использовался потенциал Роулинсона. Полученная при этом зависимость величины ⟨cos θ⟩ от напряженности электрического поля приведена на рис. 11.35. Результаты расчета согласуются с формулой Ланжевена при выборе величины поляризации $\alpha = 3{,}66 \cdot 10^{-8}$ см/В.

Для тонких пленок воды расчет их характеристик проводился методом Монте-Карло для случаев, когда электрическое поле было приложено вдоль границ пленки $E_\parallel$ и в перпендикулярном направлении $E_\perp$. При расчете энергии межмолекулярного взаимодействия, как и в [625], использовался потенциал Роулинсона. Взаимодействие молекул воды с внешним электрическим полем учитывалось без вклада реакционного поля. Температура системы $T = 298{,}15$ К. Начальная конфигурация выбиралась на равновесном участке расчета характеристик тонкой пленки воды в отсутствие электрического поля. Для того чтобы система пришла в равновесное состояние, в приведенных расчетах достаточно было выполнить $4 \cdot 10^5$ шагов. Затем характеристики системы определялись на равновесном участке длиной $6 \cdot 10^5$ шагов.

Таблица 11.6. Энергетические характеристики тонких пленок воды в электрическом поле

$E \cdot 10^7$, В/см	$-\langle U_{int}\rangle$, ккал/моль	$-\langle U_{ext}\rangle$, ккал/моль	U_0, ккал/моль
3,76	9,45	1,35	3,32
3,76	9,46	1,04	3,32
10	6,06	8,02	8,84

Примечание. U_0 — энергия взаимодействия молекул воды с электрическим полем при строгой ориентации ее дипольного момента по полю.

В табл. 11.6 приведены результаты расчета вкладов в энергию системы

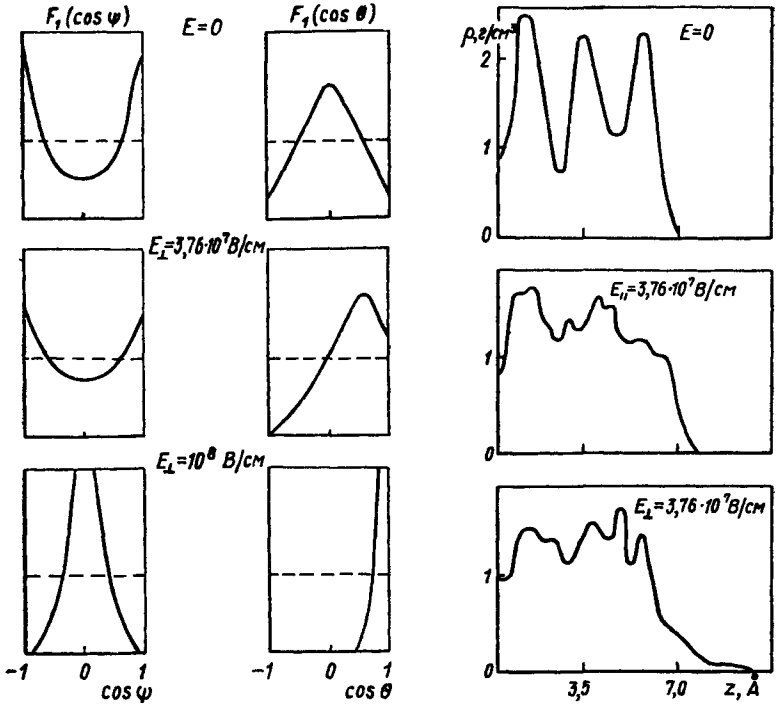


Рис. 11.36. Зависимость унарных функций F (cos θ) и F_1 (cos ψ) от напряженности электрического поля:

ψ — угол между вектором, параллельным плоскости молекулы воды и оси z.

Рис. 11.37. Зависимость локальной плотности тонкой пленки воды от направления электрического поля.

межмолекулярных взаимодействий $\langle U_{\text{int}}\rangle$ и энергию взаимодействия молекул воды с внешним полем $\langle U_{\text{ext}}\rangle$.

Как видно из рис. 11.36, в случае, когда $E_\parallel = 3{,}76 \cdot 10^7$ В/см, значения величины $\langle\cos\theta\rangle$ совпадают с данными для объемной фазы воды и согласуются с формулой Ланжевена. Если поле направлено вдоль оси z, то ориентационная поляризуемость меньше, как это и следует из модели (11.8.1). Из приведенных данных также видно, что при $E_\perp = 10^8$ В/см значения величины $\langle\cos\theta\rangle$ для пленки воды и объемной фазы совпадают. Это свидетельствует о том, что при такой напряженности поля ориентационная упорядоченность плоскостей молекул воды в пленке разрушается.

Сделанный вывод подтверждается также анализом распределений ориентационной упорядоченности векторов $\mathbf{n}$ и $\boldsymbol{\mu}$ (см. рис. 11.36). Как видно, при $E_\perp = 10^8$ В/см пленка воды представляет собой систему, в которой диполи молекул параллельны полю.

На рис. 11.37 показана локальная плотность пленки воды. Из рисунка следует, что при напряженности поля $3{,}76 \cdot 10^7$ В/см структура пленки не зависит от направления поля. Поэтому в данном слу-

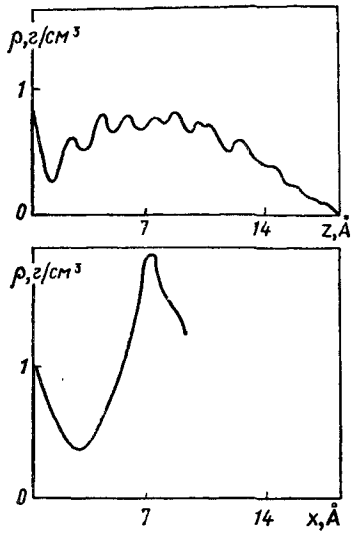


Рис. 11.38. Локальная плотность пленки воды в электрическом поле при $E = 10^8$ В/см: ось x параллельна границам пленки.

чае энергия межмолекулярного взаимодействия постоянна (см. табл. 11.6). При $E = 10^8$ В/см (рис. 11.38) толщина пленки значительно увеличивается, целостность ее нарушается.

Таким образом, в случае, когда энергия взаимодействия молекул воды с электрическим полем становится сравнимой с энергией межмолекулярного взаимодействия, ориентационная упорядоченность разрушается. Вместе с тем при больших значениях напряженности электрического поля становятся существенными эффекты электронной поляризации молекул воды, вероятность их диссоциации увеличивается, что не может быть описано в рамках модели Роулинсона. Однако выполненные расчеты показывают, что только в полях, которые приводят к изменению электронной структуры молекул воды, нарушается ориентационная упорядоченность молекул воды в тонких пленках.

§ 9. Ориентационные характеристики тонких пленок воды в неоднородном электрическом поле

В предыдущих параграфах данной главы показано, что в пленках воды на границе раздела фаз жидкость — твердое тело возникает ориентационное упорядочение молекул с образованием слоев повышенной плотности, в которых молекулы воды ориентированы преимущественно параллельно ограничивающей поверхности. Такое упорядочение наблюдалось для различных модельных потенциалов и сохранялось при повышении температуры. Твердое тело при этом моделировалось бесструктурной отражающей поверхностью, не ограничивающей вращение молекул вблизи стенки. В связи с этим возникает вопрос: как изменятся ориентационные характеристики молекул воды, если учесть поля, создаваемые твердым телом в жидкости? Наиболее сильным возмущением ориентационного упорядочения является электрическое поле, направленное так, чтобы развернуть молекулы воды.

В данном параграфе рассматривается пленка воды, находящаяся в сильном неоднородном электрическом поле, направленном перпендикулярно ограничивающей поверхности (см. рис. 11.39).

В нашей задаче выбрано экспоненциально спадающее поле, направленное вдоль оси z:

$$E(z) = A \exp(-z/R_s), \qquad (11.9.1)$$

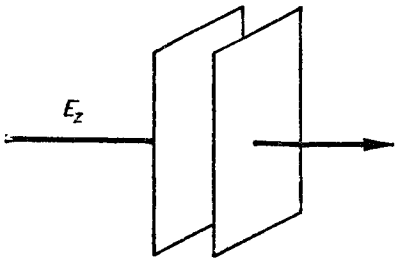


Рис. 11.39. Тонкая пленка воды во внешнем электрическом поле.

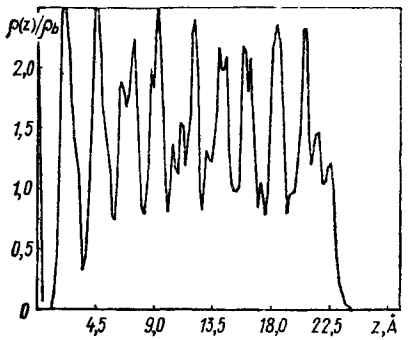


Рис. 11.40. Микроплотность центров масс молекул воды по ограниченному направлению для пленки воды во внешнем поле.

где $A = e \cdot 10^8$ В/см; $R_s = 0{,}15$ нм. Как показали предварительные расчеты пленок воды в однородном электрическом поле, поля с напряженностью менее 10^7 В/см не оказывают заметного влияния на ориентационные характеристики молекул воды. Только предельно сильные поля, когда еще можно говорить о молекулах воды как целом, порядка 10^8 В/см, полностью ориентируют молекулы воды по направлению поля. Представляет интерес, насколько далеко может распространяться ориентация, наведенная полем в те области, где поле слабо? В связи с этим выбрано экспоненциально спадающее поле. Такие поля могут возникать на границе с металлом, содержащим идеальный газ электронов, в двойном электрическом слое, возникающем на границе раздела электролит — твердое тело.

Расчет выполнялся для прослойки воды толщиной 2,8 нм. В качестве начальной выбиралась конфигурация расчета пленки без поля. Дополнительно отбрасывалось $3 \cdot 10^5$ конфигураций для уравновешивания системы и анализируемые величины усреднялись по последующим $1{,}5 \cdot 10^6$ конфигурациям.

На рис. 11.40 приведена полученная таким образом микроплотность центров масс молекул воды по ограниченному направлению. Из рисунка видно, что на границе со стенкой образовался плотный монослой молекул воды с локальной плотностью 14,3 г/см^3, отделенный от основной массы молекул воды областью, не содержащей молекул. Далее наблюдаются осцилляции микроплотности, качественно совпадающие с осцилляциями, имеющимися в пленке воды вблизи идеальной поверхности.

Ориентационные характеристики представлены на рис. 11.41, где для сравнения даны также аналогичные кривые для пленки в отсутствие поля. Видно, что в целом в пленке сохраняется ориентация молекул преимущественно параллельно ограничивающей поверхности. Из рис. 11.42 видно, как изменяется ориентация молекул в слоях. Если в первом монослое все молекулы ориентированы по полю, то уже через один монослой молекулы принимают преимущественную ориентацию, характерную для плоской поверхности. Это

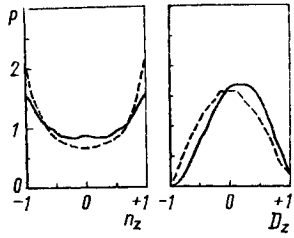


Рис. 11.41. Ориентационные характеристики пленки воды во внешнем поле.

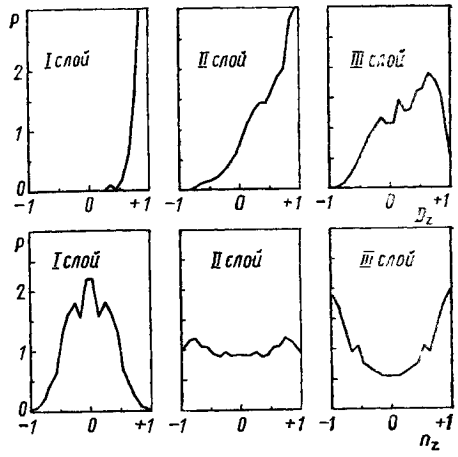
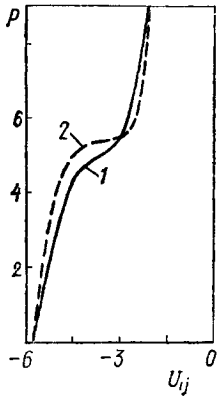


Рис. 11.42. Ориентационные характеристики пленки воды во внешнем поле для различных слоев.

свидетельствует об устойчивости ориентационного упорядочения относительно внешнего возмущающего поля.

На рис. 11.43 показано, как изменится распределение парных энергий при включении поля. Уменьшение числа сильно связанных пар молекул свидетельствует о деформации сетки водородных связей в той области, где поле велико.

На рис. 11.44 приведены профили электростатического потенциала в пленке во внешнем поле и на идеальной поверхности. В первом случае нуль потенциала выбирался со стороны свободной поверхности



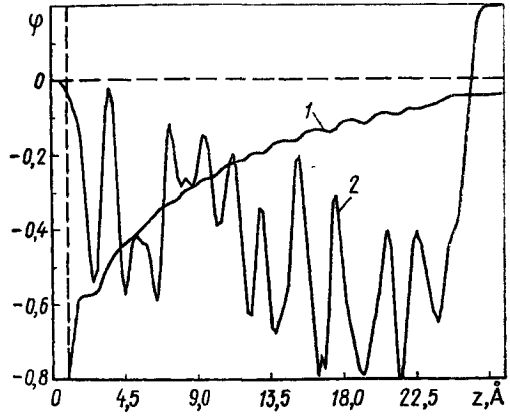


Рис. 11.43. Распределение парных энергий в пленке:
1 — во внешнем поле; *2* — на идеальной поверхности.

Рис. 11.44. Зависимость электростатического потенциала в пленке по ограниченному направлению:
1 — пленка во внешнем поле; *2* — пленка на идеальной поверхности. Вертикальная штриховая линия соответствует ограниченной поверхности.

пленки, во втором — со стороны твердой фазы. Профиль электростатического потенциала для пленки, находящейся в контакте с идеальной поверхностью, содержит ярко выраженные осцилляции, коррелирующие с осцилляциями микроплотности; на свободной поверхности пленки имеется скачок потенциала, в то время как для пленки во внешнем поле профиль потенциала определяется ходом внешнего потенциала. Осцилляции, связанные с профилем микроплотности, значительно менее выражены, и поверхностный скачок потенциала отсутствует.

§ 10. Гидрофильность поверхности и ее влияние на молекулярно-статистические свойства граничных слоев воды

Термин «гидрофильность» (в общем случае лиофильность) характеризует интенсивность взаимодействия жидкости с поверхностью твердого тела (см. гл. 6). Количественной мерой лиофильности может быть, например, теплота смачивания или изменение свободной поверхностной энергии твердого тела в контакте с жидкостью. Это изменение характеризуется величиной равновесного краевого угла θ_0, входящего в известное уравнение Юнга

$$\gamma \cos \theta_0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}, \qquad (11.10.1)$$

где γ — поверхностное натяжение жидкости; γ_{SV} и γ_{SL} — удельные межфазные энергии поверхностей раздела твердое тело — пар и твердое тело — жидкость.

Величина краевого угла определяется полем поверхностных сил, энергией взаимодействия жидкости с твердой подложкой. Слабое взаимодействие ведет к несмачиванию, сильное — к полному смачиванию, растеканию жидкости по поверхности. Теория смачивания, учитывающая действие поверхностных сил, развита в работах Фрумкина — Дерягина и Лифшица [92]. Теория и ее современном варианте использует уравнение Гиббса, связывающее адсорбцию Γ (моль/см^2) с изменением межфазной поверхностной энергии γ_{SV} и химическим потенциалом μ молекул в адсорбционном слое:

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial \gamma_{SV}}{\partial \mu}\right)_T. \qquad (11.10.2)$$

В рамках рассматриваемого подхода значение γ_{SV} относится к твердой поверхности, покрытой тонкой равновесной пленкой жидкости (рис. 11.45), которую можно считать частью утончившейся жидкой воды и характеризовать ее состояние расклинивающим давлением $\Pi(h)$ [92]. Тогда, используя выражения для химического потенциала пленки $\mu = -\Pi v_m$ и толщины пленки $h = \Gamma v_m$, где v_m — молярный объем жидкости, получаем из (11.10.2)

$$\gamma_{SV}(h_0) = \gamma + \gamma_{SL} + \int_{\Pi_0}^{0} h d\Pi. \qquad (11.10.3)$$

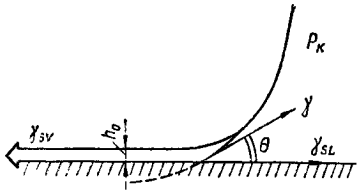


Рис. 11.45. Формирование равновесного краевого угла θ_0 смачивающей жидкости на твердой подложке.

Здесь h_0 — толщина смачивающей пленки, находящейся в рановесии с объемной жидкостью, капиллярное давление которой $P_к = \Pi_0$. В качестве предельного условия при интегрировании (11.10.2) использовано $\gamma_{SV}(h \to \infty) = \gamma + \gamma_{SL}$. Значения h_0 и Π_0 связаны уравнением изотермы расклинивающего давления $\Pi(h)$ (рис. 11.46). Вид изотерм зависит от вклада в полное расклинивающее давление пленки молекулярных, электростатических и структурных сил.

Подстановка (11.10.3) в (11.10.1) приводит к окончательному виду уравнения, связывающего величину краевого угла и, следовательно, лиофильность поверхности твердого тела с изотермой расклинивающего давления, включающей в себя всю информацию о поле поверхностных сил:

$$\gamma \cos \theta_0 = \gamma + \Pi_0 h_0 + \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)\, dh. \qquad (11.10.4)$$

Для капель жидкости или менисков малой кривизны значения Π_0 малы, и без большой ошибки второй член в правой части уравнения можно опустить. Тогда, как легко видеть, значения $\gamma(\cos\theta_0 - 1)$ оказываются пропорциональными разности площадей a и b на графике изотермы *2* (см. рис. 11.46). Необходимым условием неполного смачивания ($\theta_0 > 0$) является преобладание сил притяжения поверхностей пленки ($\Pi < 0$) над силами отталкивания ($\Pi > 0$) в интервале толщин, дающем наибольший вклад в величину интеграла.

Заметим, что этой теорией описываются также и случаи полного смачивания (рис. 11.46, изотермы *3* и *4*). Однако здесь становится неприменимым понятие краевого угла, и теория может дать только выражение для радиуса кривизны мениска, например, в плоской щели полушириной H. Запишем приближенно (подробнее см. [10])

$$\frac{H - r}{H} \simeq (1/\gamma) \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)\, dh. \qquad (11.10.5)$$

В соответствии с этим уравнением разность $H - r$, характеризующая полноту смачивания, тем выше, чем больше сила отталкивания ($\Pi > 0$) поверхностей пленки.

Для неполярных жидкостей, где можно ограничиться учетом только дисперсионных сил [92], условие смачивания и несмачивания определяется соотношением полярностей жидкости и подложки. Устойчивые смачивающие пленки (отвечающие изотреме *4* на рис. 11.46) образуются только на более полярных, чем жидкость, подложках. Использование теоретических изотерм $\Pi_m(h)$ для дисперсионных сил [92] позволило, например, Хью и Уайту полу-

чить хорошее согласие расчетов с экспериментальными значениями краевых углов алканов (от пентана до гексадекана) на тефлоне.

Значительно сложнее обстоит дело в случае с водой, где, кроме дисперсионных сил $\Pi_m(h)$, действуют также электростатические $\Pi_e(h)$ и структурные $\Pi_s(h)$ силы. Сравнение теоретически рассчитанных изотерм $\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h)$ с экспериментальными значениями краевых углов, образуемых водными растворами различного состава и концентрации на поверхности кварца, показало следующее. Хорошее смачивание обеспечивается структурными силами отталкивания $\Pi_s > 0$, вызванными изменениями структуры воды вблизи поверхностей в результате взаимодействия ее молекул с активными центрами (ОН-группы в случае с кварцем) на твердой поверхности. Существование таких сил отталкивания между твердыми гидрофильными поверхностями, вызванных перекрытием структурно-измененных граничных слоев, подтверждается как экспериментально, так и теоретически [91, 92].

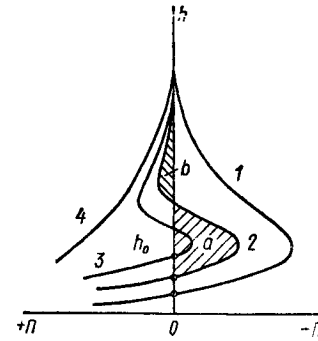


Рис. 11.46. Различные виды изотерм расклинивающего давления $\Pi(h)$ смачивающих пленок.

Однако наличие поверхностных центров, способных к образованию водородных связей с молекулами воды, необходимое, но не достаточное условие для проявления структурных сил. Вторым условием является способность жидкости изменять свою структуру под действием твердой поверхности. Вода может терять способность к дальнодействующему структурированию, т. е. к существенной перестройке сети водородных связей, в двух случаях: при повышении температуры; при увеличении концентрации растворенных веществ. Повышение температуры, ослабляющее сетку межмолекулярных водородных связей, сближает воду с простыми жидкостями, в которых структурные изменения ограничиваются немногими слоями молекул. Ослабление структурных сил $\Pi_s > 0$ при увеличении T приводит к росту краевых углов, хотя число активных центров на поверхности кварца при этом не меняется. Повышение температуры снижает прежде всего дальнодействие структурных сил, уменьшая корреляционную длину ориентационного упорядочения. Ухудшение смачивания кварца и стекла водой при повышении температуры доказано экспериментально (см. [92]). Экспериментально установлено уменьшение толщины пленки воды h_0 на поверхности кварца при повышении температуры. При $T \geqslant 340$ К значение h_0 не превышает толщины монослоя. Уменьшение радиуса действия сил структурного отталкивания гидрофильных поверхностей при повышении температуры видно также из прямых измерений методом скрещенных цилиндров.

Ухудшение смачивания при увеличении концентрации электролита не может быть объяснено только снижением дальнодействия

электростатических сил из-за уменьшения дебаевского радиуса экранирования. Расчеты приводят к выводу, что согласовать экспериментальные и теоретические (рассчитанные с помощью уравнения (11.10.4)) значения θ_0 можно, если предположить, что одновременно уменьшается и дальнодействие структурных сил. При этом действием структурных сил можно пренебречь при концентрации 1 — 1 электролита выше 10^{-2} моль/л [92]. Влияние ионов на структуру воды оказывается при высокой концентрации более сильным, чем влияние поверхности. Это доказано также численными расчетами методом молекулярной динамики, например, для растворов LiI [92]. В отличие от прослоек чистой воды модели ST-2 между стенками Леннарда — Джонса для прослойки 2,2 молярного раствора LiI не наблюдалось заметных отличий от структуры объемного раствора той же концентрации. Структура чистой воды в прослойке становилась слоистой и более льдоподобной вблизи стенок.

Гидрофобная поверхность кварца образуется замещением на поверхности ОН-групп на метильные, что приводит к росту краевых углов до 80—90°. При этом поверхность кварца сохраняет при $c = 10^{-4}$ моль/л слабый заряд (потенциал поверхности $\psi_1 = -25$ мВ), который, взаимодействуя с зарядом свободной поверхности пленки ($\psi_1 = -30$ мВ), приводит к электростатическим силам отталкивания $\Pi_e > 0$. Расчеты показывают, однако, что, даже учитывая возможную смену знака Π_e при утончении пленок из-за $\psi_1 \neq \psi_2$, нельзя на фоне сил молекулярного отталкивания ($\Pi_m > 0$) получить с помощью уравнения (11.10.4) краевые углы θ_0 выше 30°. Для согласования теории смачивания с экспериментом необходимо включить в расчеты силы структурного притяжения ($\Pi_s < 0$). Такие дальнодействующие силы гидрофобного притяжения (с длиной корреляции до 10 нм) обнаружены в последнее время экспериментально в результате прямых измерений [92]. Хотя теория дает значительно меньший радиус действия этих сил, возможность их существования сомнений не вызывает.

В этой связи важно проследить, как изменяется структура граничных слоев воды в зависимости от степени гидрофильности поверхности, заданной, например, числом активных центров на твердой поверхности. Это может помочь понять, что отличает гидрофильную поверхность от гидрофобной и какое число центров на единице поверхности достаточно для перехода от состояния граничных слоев, характерного для гидрофобных поверхностей, к их состоянию вблизи гидрофильных поверхностей.

Известно, что под влиянием поверхности свойства воды изменяются по сравнению с объемными (см., например, [10]). При этом толщина граничных слоев с измененными свойствами, как показывают результаты экспериментальных исследований [363], может достигать нескольких сотен ангстрем. Такое дальнодействующее влияние поверхности не может быть обусловлено микроструктурными эффектами [92], связанными с пространственным упорядочением жидкости вблизи границы. Исследованием структурных сил в тонких

водных прослойках установлено, что дальнодействующая часть этих сил монотонно изменяется с увеличением толщины прослойки. Такая зависимость отличается от осциллирующего характера короткодействующего вклада структурных сил, который проявляется во всех жидкостях и определяется пространственной неоднородностью системы.

Отличительной особенностью воды по сравнению с другими жидкостями является способность ее молекул к образованию сетки водородных связей. В работах [10, 12, 14] методами вычислительного эксперимента исследовались молекулярно-статистические хаактеристики тонких пленок воды. Было показано, что изменение структуры водородных связей под влиянием границы приводит к ориентационной упорядоченности молекул. Плоскости, в которых располагаются атомы молекул H_2O, направлены преимущественно параллельно свободной поверхности. Из физики жидких кристаллов известно [88], что влияние поверхности на упорядоченность системы характеризуется значительным дальнодействием. Поэтому установленный на микроскопическом уровне эффект ориентационной упорядоченности воды может давать существенный вклад в изменение свойств жидкости на достаточно большом по сравнению с молекулярным диаметром расстоянии от поверхности. С целью исследования зависимости молекулярно-статистических характеристик приповерхностных слоев воды от плотности активных центров были выполнены расчеты методом Монте-Карло свойств тонких пленок воды.

При моделировании поверхности активные центры располагались в шахматном порядке. Для уменьшения количества исходных параметров активные центры выбирались в виде жестко закрепленных молекул воды, дипольные моменты которых направлены перпендикулярно к границе. Пленка воды располагалась со стороны атомов O модели поверхности. Для описания взаимодействия между молекулами H_2O в пленке с активными центрами использовался потенциал Роулинсона. Температура системы была выбрана 300 K, усреднение в каждом из расчетов методом Монте-Карло выполнялось на равновесном участке марковской цепи, который включал $2 \cdot 10^6$ конфигураций.

В табл. 11.7 приведены результаты расчета термодинамических характеристик водных систем. Среднее значение энергии одной частицы вычислялось следующим образом:

$$U = \frac{1}{N} \langle \Sigma \varphi_{ij} \rangle. \qquad (11.10.6)$$

Здесь N — число частиц; φ_{ij} — энергия межчастичного взаимодействия. Теплоемкость определялась по формуле

$$C_v = \frac{1}{NkT} (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2). \qquad (11.10.7)$$

Повышение энергии межмолекулярного взаимодействия с увеличением плотности активных центров указывает на все большую степень

Таблица 11.7. **Результаты расчета одночастичной потенциальной энергии U и теплоемкости при постоянном объеме C_v**

Система	$-U$, ккал/моль	D_U, ккал/моль	C_v, ккал/(моль × × град)	D_c, ккал/(моль × × град)
Объемная фаза воды	11,72	0,04	18	3
Пленка воды σ ($Å^{-2}$)				
0	10,11	0,05	18	3
0,05	9,94	0,05	18	2
0,10	9,80	0,20	21	5
0,18	9,00	0,10	20	4
0,29	8,00	0,10	22	4

Примечание. D — среднеквадратичное отклонение; σ — плотность активных центров.

искажения водородных связей. Теплоемкость в пределах погрешности расчета постоянная.

Искажение межмолекулярных водородных связей приводит к появлению ориентационной упорядоченности молекул, и степень этого искажения характеризуется параметром порядка. Ориентацию молекул воды в пространстве можно наглядно определить с помощью вектора $\mathbf{n}$, нормального к плоскости молекулы воды, и вектора дипольного момента $\boldsymbol{\mu}$. Поэтому введем два параметра порядка:

$$S_{\mathbf{k}} = \frac{3\langle\cos^2\theta_{\mathbf{k}}\rangle - 1}{2},$$

где $\mathbf{k}$ — вектор $\mathbf{n}$ или $\boldsymbol{\mu}$; и $\theta_{\mathbf{k}}$ — угол между одним из этих векторов и осью, перпендикулярной к поверхности. Результаты расчета приведены в табл. 11.8.

Из табл. 11.7 и 11.8 следует, что в случае, когда энергия взаимодействия с поверхностью составляет ~40 % одночастичной энергии, система становится разупорядоченной. Таким образом, при повышении плотности активных центров больше порогового значения (0,018 $нм^{-2}$) ориентация молекул воды в приповерхностном слое изменяется, дипольные моменты направлены перпендикулярно к поверхности. Можно сделать вывод, что гидрофильность поверхности определяется не только наличием связывающих центров, но и степенью превышения их плотности критического значения для конкретной структуры поверхности.

На рис. 11.47 приведены рассчитанные значения потенциальной энергии (приходящейся на одну молекулу воды) $U_1 = U_{\text{int}} + U_{\text{ext}}$ и параметра порядка S_μ в зависимости от числа N активных центров на стенке. Как видно из сравнения этих зависимостей, при некотором среднем числе центров значения параметра порядка проходят через нуль и при тех же условиях значения энергии приближаются к значению U_b для объемной воды (см. штриховую прямую на рис. 11.47).

Следовательно, при некотором числе активных центров структура воды в граничном слое становится близкой к объемной, отличаясь

Таблица 11.8. Результаты расчета параметров порядка и одночастичной энергии U_{ext} взаимодействия молекул воды с поверхностью

σ, Å^{-2}	s_n	D_n	s_μ	D_μ	$-U_{ext}$, ккал/моль	D_U, ккал/моль
0	0,19	0,06	—0,18	0,05	0	0
0,05	0,17	0,07	—0,19	0,03	1,06	0,08
0,10	0,15	0,04	—0,15	0,03	1,70	0,04
0,18	0	0,02	0	0,03	3,79	0,03
0,29	—0,10	0,02	0,10	0,02	7,02	0,08

от последней как при $N \to 0$, так и при дальнейшем росте N. Близость к объемным свойствам вызвана, по-видимому, тем, что расстояния между активными центрами на поверхности стенки при $N = 12$—16 соответствуют расстояниям между молекулами в объемной воде. Поэтому сетка водородных связей в граничном слое не испытывает заметных возмущений.

Дальнодействующие структурные эффекты возникают, когда поверхностные центры сильно возмущают структуру воды. Это происходит как при очень малом (гидрофобная поверхность), так и при большом (гидрофильная поверхность) числе центров. Главным при этом оказывается несоответствие решетки поверхностных центров сетке водородных связей воды.

При $N \to 0$ энергия связи молекул оказывается пониженной по сравнению с объемной водой: $|U_f| < |U_b|$. Соответственно давление пара над пленкой в этом случае повышено: $p/p_s = \exp[(U_f - U_b)/kT]$, и в ней должно действовать отрицательное структурное расклинивающее давление $\Pi_s < 0$. Такая пленка должна переконденсироваться на объемную жидкость или вытекать в нее при прямом контакте.

Напротив, в случае гидрофильной поверхности давление пара над пленкой в силу $|U_f| > |U_b|$ понижено и расклинивающее давление $\Pi_s = -[(U_f - U_b)/v_m] > 0$, где v_m — молярный объем воды. При контакте с объемной фазой воды последняя должна перетекать в пленку, повышая ее толщину до перехода в объемное состояние: $h \to \infty$. Равновесие пленки с объемной фазой воды возможно только при соответствующем понижении в ней давления на $P_k = \Pi_s$, где P_k — капиллярное давление вогнутой поверхности объемной фазы.

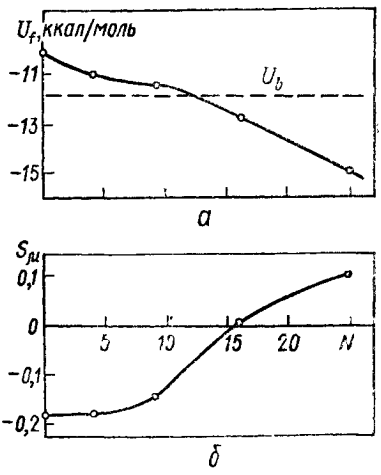


Рис. 11.47. Рассчитанные значения потенциальной энергии, приходящейся на одну молекулу воды, U_f и параметра порядка S_μ в зависимости от числа активных центров на стенке.

Таким образом, проведенные вычисления объясняют возникновение структурных сил в тонких водных прослойках и пленках (гидрофильного отталкивания и гидрофобного притяжения), а также отсутствие структурных эффектов ($\Pi_s = 0$) при некоторой промежуточной степени гидрофильности поверхностей. Возникновение структурных сил разного знака связано с различным характером возмущения сетки водородных связей твердой поверхностью. Ослабление межмолекулярных связей в пленке воды ведет к гидрофобному притяжению ее поверхности — стремлению пленки путем ее утончения перейти в состояние объемной фазы. Усиление межмолекулярных связей в пленке воды реализует другой способ ее перехода в объемную фазу, а именно путем утолщения до $h \to \infty$.

Постановкой такого рода численных экспериментов при различном количестве молекул n в ячейке можно получить изотермы структурных сил $\Pi_s(h)$. Изменение толщины пленки h соответствует в этом случае изменению адсорбции $\Gamma = h/v_m = n/N_A F$, где N_A — число Авогадро; F — площадь поверхности ячейки. Следует иметь, однако, в виду, что рассчитанные значения Π_s содержат вклад дисперсионных сил, который также может быть оценен при разделении потенциала Роулинсона на составляющую Леннарда — Джона и электростатическую составляющую. Последняя, моделируя водородную связь, ответственна за ориентационный порядок в пленке. Такие расчеты предполагается провести в дальнейшем.

§ 11. Характеристики тонких пленок разбавленных водных растворов

Рассматриваемая система представляет собой тонкую прослойку жидкости, расположенную между двумя параллельными ограничивающими поверхностями и состоящую из молекул воды и молекул примеси. Для описания взаимодействия молекул воды использовался модельный потенциал Йоргенсена, а для описания взаимодействия примеси — потенциал Леннарда — Джонса с параметрами, соответствующими Ne, Ar и Kr (табл. 11.9).

Для описания взаимодействия растворенных частиц с молекулами воды также использовался потенциал Леннарда — Джонса, параметры которого определялись с помощью комбинационного правила Лоренца

$$\sigma_{AW} = 1/2\,(\sigma_A + \sigma_W), \quad \varepsilon_{AW} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_W}, \qquad (11.11.1)$$

где индекс A относится к растворенному веществу, а W — к воде.

Сравнение результатов, полученных для тонких пленок воды, показывает, что выбор для описания взаимодействия с ограничивающими поверхностями мягкого потенциала (типа 9—3 или отталкивательной экспоненты) не приводит к качественному изменению результатов расчетов по сравнению с идеальной отражающей поверхностью. Поэтому для описания взаимодействия частиц с границами

прослойки использовался потенциал $U(z_i)$:

$$\exp[-U(z_i)] = \begin{cases} 0, & z_i < 0; \quad z_i > H, \\ 1, & 0 < z_i < H, \end{cases} \qquad (11.11.2)$$

где z_i — одна из координат центра масс i-й молекулы.

Для того чтобы определить коэффициент распределения примеси между водной прослойкой и объемом, необходимо использовать условия равновесия, которые в данном случае означают постоянство температуры и химических потенциалов компонентов смеси во всей системе, т. е. расчеты нужно выполнять в большом каноническом ансамбле. Применяя такой подход, исследовали селективные характеристики тонких пор относительно двухкомпонентных систем частиц с жестким кором. Вместе с тем предварительные расчеты показали, что стандартная процедура расчета в большом каноническом ансамбле для водных систем приводит к большим участкам цепи Маркова, на которых система находится в метастабильном состоянии, и достичь за реальное время вычислений равновесного участка не удается. Вычислительная процедура становится неэффективной из-за того, что вода представляет собой квазиполимерную структуру. Подобный вывод можно сделать также на основании результатов расчетов свойств объемной воды в большом каноническом ансамбле. Здесь же предлагается использовать измененный алгоритм добавления частиц, предложенный автором ранее и позволяющий достигать вероятности принятия шага с изменением числа частиц 0,001. Расчеты с таким значением вероятности принятия шага возможны, но для адекватной выборки состояний с различным числом частиц требуют

Таблица 11.9. **Параметры потенциала Леннарда — Джонса для инертных примесей**

Система	σ, Å	ε, ккал/моль
Ne	2,749	0,0707
Ar	3,405	0,2378
Kr	3,60	0,3396

Таблица 11.10. **Результаты расчета свойств водных систем**

Система	H, Å	$-U_W$, ккал/моль	$-U_A$, ккал/моль	S_n	φ_A
Ne	3	6,525	0,172	0,104	4,14
	12	8,328	0,488	0,101	1,25
	∞	8,579	0,519	—0,001	—
Ar	3	7,103	0,715	0,128	7,95
	12	8,206	1,780	0,040	2,19
	∞	8,743	2,030	0,005	—
Kr	3	6,959	0,867	0,136	4,95
	12	8,214	1,820	0,067	1,23
	∞	8,666	2,470	0,003	—

Примечание. U_W — средняя потенциальная энергия молекул воды, отнесенная к одной частице; U_A — соответствующая величина для примеси; H — толщина прослойки; S_n — параметр порядка: $S_n = 1/2\,(3\langle n_z\rangle^2 - 1)$.

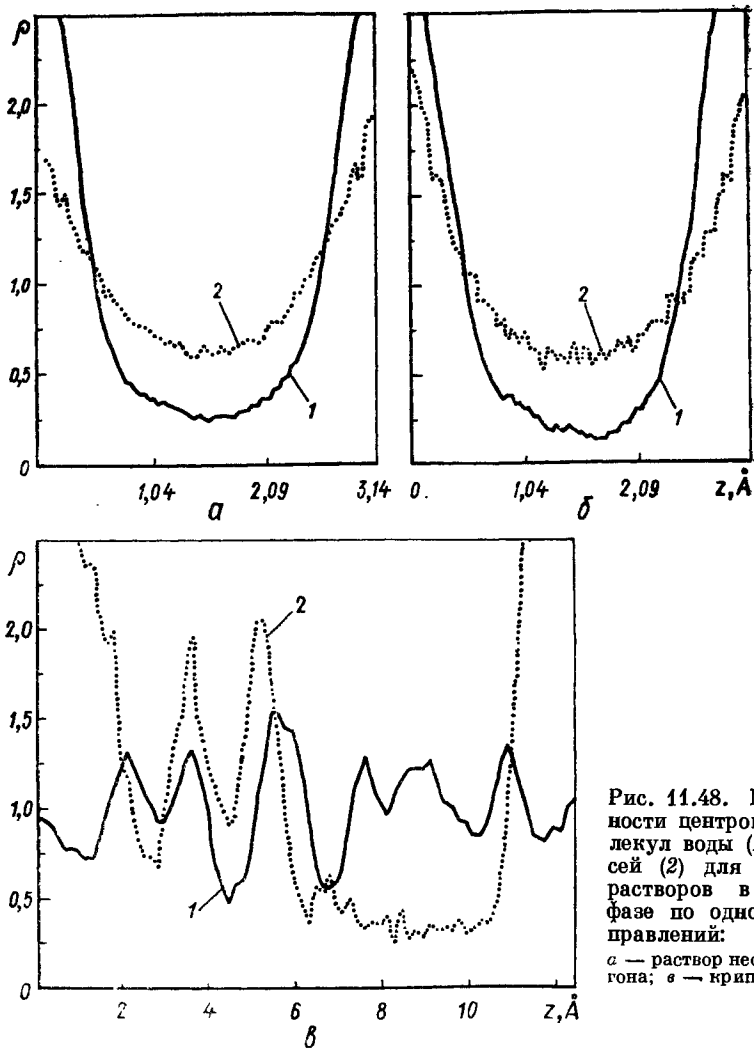


Рис. 11.48. Микроплотности центров масс молекул воды (*1*) и примесей (*2*) для различных растворов в объемной фазе по одному из направлений:

а — раствор неона; *б* — аргона; *в* — криптона.

значительных дополнительных затрат машинного времени. Поэтому для исследования качественных характеристик распределения инертных примесей между водной прослойкой и объемом был выбран смешанный ансамбль. Для молекул воды расчет проводился в каноническом ансамбле, а для частиц примеси — в большом каноническом ансамбле. Исходная плотность воды во всех расчетах полагалась равной 1 г/см^3, так как изменение плотности воды в каналах молекулярных размеров, по данным экспериментальных исследований [92], составляет единицы процентов. Все расчеты проводились при T = = 298 К. Длина равновесного участка цепи Маркова, на котором

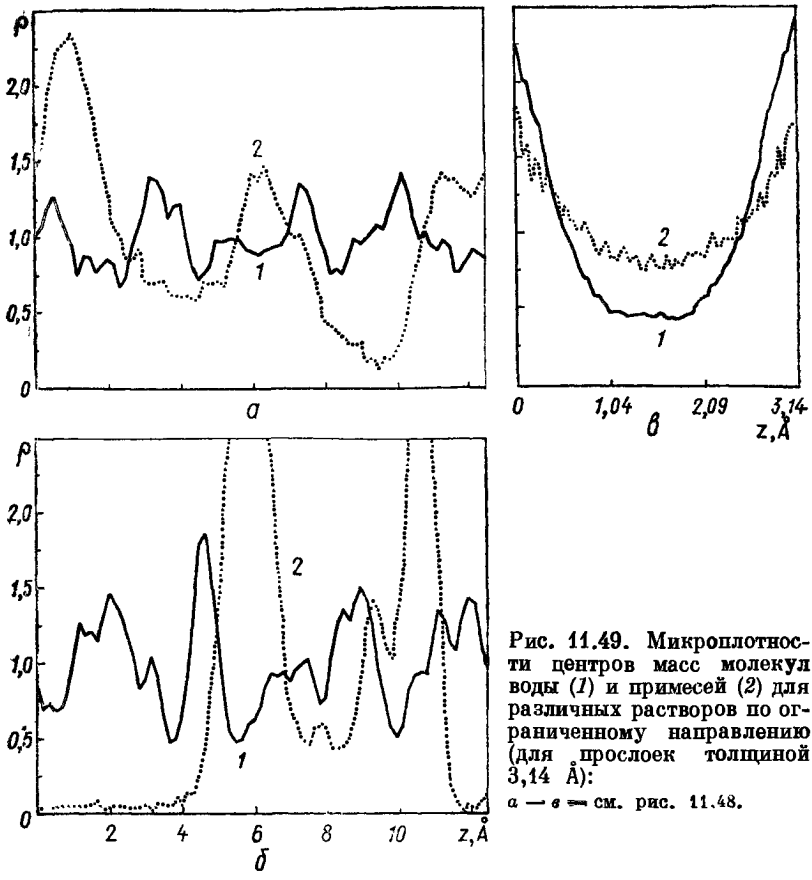


Рис. 11.49. Микроплотности центров масс молекул воды (*1*) и примесей (*2*) для различных растворов по ограниченному направлению (для прослоек толщиной 3,14 Å):
а — в — см. рис. 11.48.

проводилось усреднение, составляла в расчетах $2 \cdot 10^6$ конфигураций.

В расчетах использовалась ячейка кубической формы размером $12{,}428 \cdot 10^{-1}$ нм по всем направлениям. При моделировании прослойки по направлениям x и y накладывались периодические граничные условия, по направлению z — граничные условия (11.11.2).

Результаты для ограниченного случая сравнивались с объемной фазой, при моделировании которой периодические граничные условия накладывались по всем трем направлениям. В системе фиксировалось число молекул воды ($N_W = 64$), а для молекул примеси расчеты пленки и объемной фазы выполнялись при фиксированных значениях химического потенциала. Для того чтобы определить, как меняются свойства системы при изменении толщины прослойки, были выполнены также расчеты для прослоек толщиной $3{,}107 \cdot 10^{-1}$ нм. Результаты расчетов термодинамических величин приведены в табл. 11.10.

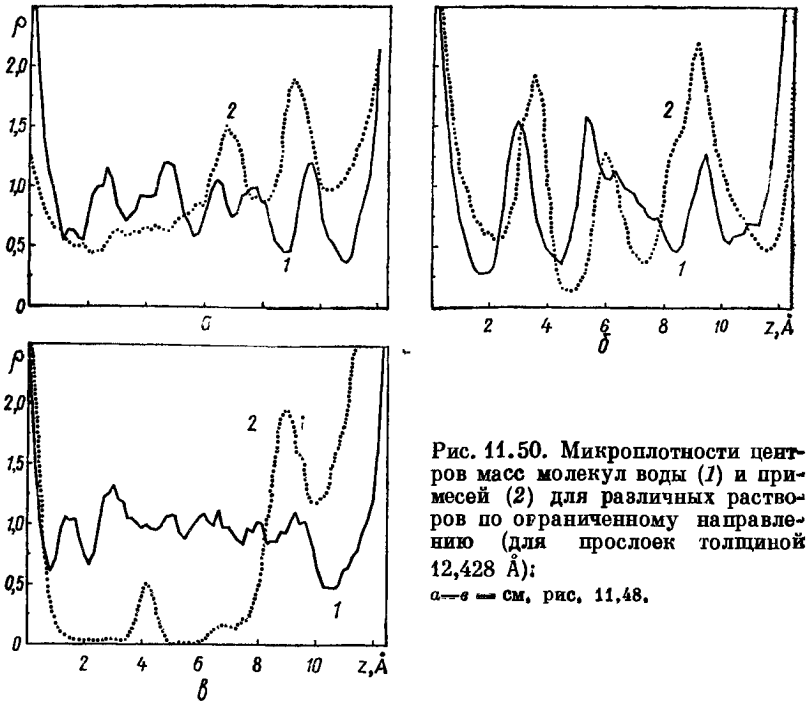


Рис. 11.50. Микроплотности центров масс молекул воды (*1*) и примесей (*2*) для различных растворов по ограниченному направлению (для прослоек толщиной 12,428 Å):
а—в — см. рис. 11.48.

На рис. 11.48—11.50 приведены результаты расчета локальных плотностей рассмотренных систем. Как видно, в объемной фазе наблюдается тенденция к кластеризации инертных примесей. Этот эффект — проявление гидрофобного взаимодействия, которое приводит к эффективным силам притяжения между частицами примеси.

В прослойках характер микроплотности определяется короткодействующей частью потенциала взаимодействия, что следует из сходства локальных плотностей по ограниченному направлению с профилями, полученными для частиц с жестким кором. Как для тонких, так и для более толстых прослоек наблюдается сильное локальное повышение микроплотности вблизи ограничивающих поверхностей как молекул воды, так и молекул примеси, что было характерно для смеси частиц с жестким кором. В средней части толстых прослоек имеется ряд максимумов микроплотности, положение которых определяется размерами примеси. Наиболее резко осцилляции микроплотности выражены для прослоек, содержащих аргон, размеры которого сравнимы с эффективными размерами молекулы воды.

Как видно из табл. 11.10, ориентационная упорядоченность молекул воды сохраняется в прослойке независимо от наличия примеси. Ее величина монотонно уменьшается с ростом толщины прослойки. Для более детального анализа ориентации молекул воды иссле-

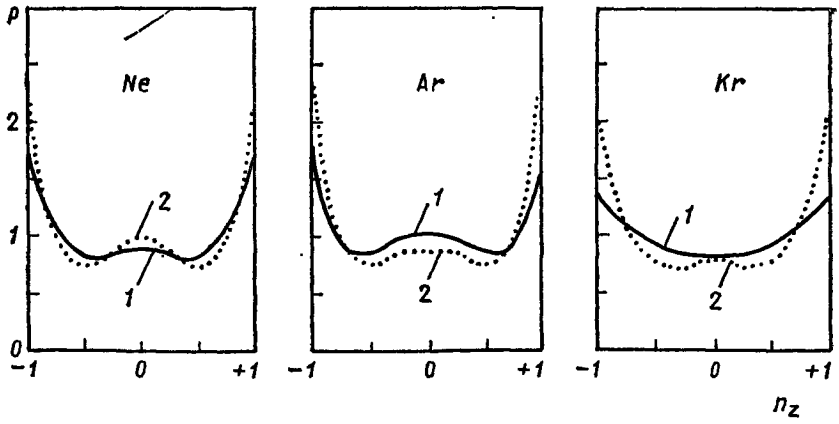


Рис. 11.51. Плотность распределения вероятностей для n_z:
1 — 12 Å; *2* — 3 Å.

довалось распределение проекций единичного вектора, нормального к плоскости молекулы, на ось z, нормальную к границе прослойки. На рис. 11.51 приведены плотности распределения вероятностей для указанных величин. Эти распределения качественно сходны с распределениями, полученными для тонких пленок воды, однако в рассматриваемом случае в данных распределениях имеются небольшие максимумы вблизи нуля, связанные с ориентационным упорядочением молекул воды вблизи растворенного вещества. Несмотря на то что прослойки находятся в сильно пережатом состоянии, о чем свидетельствует сильное структурирование микроплотности, в них сохраняется ориентационное упорядочение молекул воды, характерное для пленок воды, находящихся при эффективно низком давлении.

§ 12. Влияние концентрации растворенных веществ на структуру водородных связей

При исследовании свойств воды в объемной фазе и тонких прослойках методами вычислительного эксперимента было показано, что в ограниченных объемах вследствие «обрезания» дальнодействующей части потенциала взаимодействия происходит изменение структуры воды в силовом поле поверхности с образованием слоев повышенной плотности, в которых молекулы воды ориентационно упорядочены. Такая структурная перестройка должна приводить к изменению пространственной сетки водородных связей. В данном параграфе рассматриваются, как изменяется структура водородных связей в присутствии поверхности и при наличии растворенных веществ.

Из табл. 11.10 видно, что в прослойке по сравнению с объемной фазой во всех случаях энергия взаимодействия молекул воды уменьшается, что указывает на деформацию водородных связей, однако

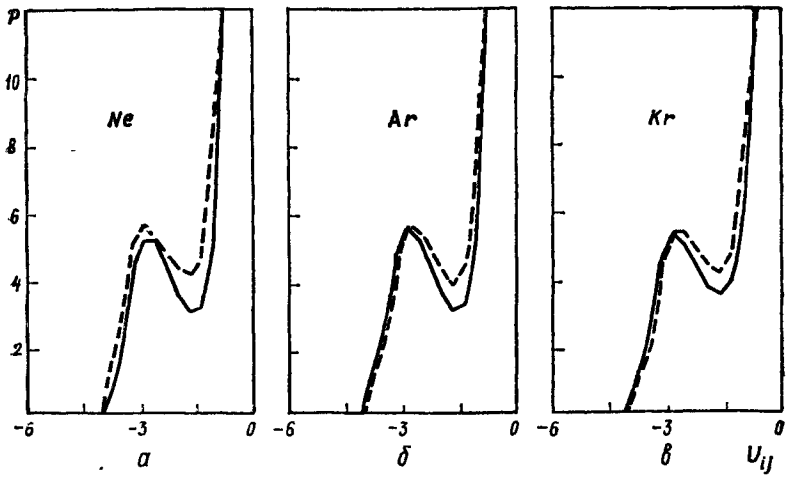


Рис. 11.52. Относительные распределения парных энергий для водных растворов неона, аргона, криптона.
Сплошные линии соответствуют пленке толщиной 12 Å, штриховые — объемной фазе.

относительное изменение этой величины свидетельствует том, что прослойки, содержащие аргон, более стабильны.

На рис. 11.52 приведены относительные распределения парных энергий взаимодействия молекул воды в прослойках и объемной фазе. Локальные максимумы в этих распределениях соответствуют молекулам, связанным водородной связью. В прослойках уменьшается число пар молекул, имеющих энергию взаимодействия 1—2 ккал/моль, число же пар молекул, связанных водородной связью, не изменяется или даже увеличивается, как это видно на примере прослойки, содержащей неон. Сравнение этих данных с результатами, полученными для чистой воды, указывает также на относительную устойчивость прослоек, содержащих аргон.

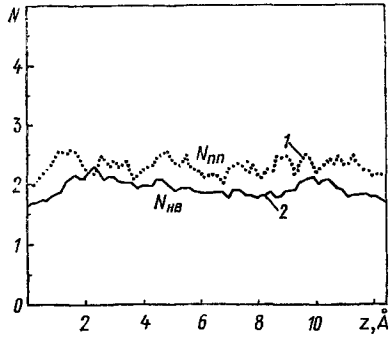


Рис. 11.53. Распределения числа ближайших соседей (*1*) и числа водородных связей (*2*), в которых участвует молекула воды по ограниченному направлению для прослойки аргона.

Изменение энергии взаимодействия молекул примеси при переходе из объемной фазы в прослойку связано с изменением локального водного окружения примеси. Если для молекулы воды изменение энергии при переходе из объема в узкий канал составляет 1,5—2 ккал/моль (20—25 %), то для примеси энергия изменяется в два-три раза.

Для детального анализа водородных связей исследовались распре-

деления числа водородных связей, в которых участвует молекула воды по ограниченному направлению. Водородная связь устанавливалась по энергетическому признаку. Две молекулы считались связанными водородной связью, если энергия их взаимодействия лежала ниже некоторого порога, в данном случае —3 ккал/моль. При таком значении пороговой энергии среднее число водородных связей, в которых участвует молекула воды в объемной фазе, равно 3,1. На рис. 11.51 приведено распределение этой величины для прослойки аргона по ограниченному направлению. В прослойке вследствие сильного повышения микроплотности вблизи ограничивающих поверхностей число водородных связей, в которых участвует молекула воды вблизи поверхностей, может изменяться из-за увеличения числа ближайших соседей, с которыми молекула может образовывать водородную связь. На рис. 11.53 также представлено распределение числа ближайших соседей молекулы воды, определяемое как число молекул воды, центры масс которых находятся на расстоянии не более 3,5 Å от центра масс выбранной молекулы. Сравнение этих распределений показывает, что на расстоянии $(2{,}5 \div 3{,}0) \cdot 10^{-1}$ нм от каждой ограничивающей поверхности имеются слои, в которых водородные связи усилены.

§ 13. Избирательные характеристики тонких пленок воды по отношению к гидрофобным молекулам

Известно, что тонкие прослойки жидкости обладают селективными свойствами по отношению к частицам больших размеров. Эти эффекты могут быть существенны при рассмотрении механизма образования неоднородных переходных слоев жидкости вблизи ограничивающей поверхности твердого тела, там, где определяющее влияние на ближний порядок оказывает геометрия упаковки частиц.

В водных системах, как уже отмечалось, существенны эффекты ориентационного упорядочения молекул и изменения пространственной сетки водородных связей в узких прослойках. В настоящем параграфе рассматриваются избирательные характеристики ограниченных водных систем с инертными примесями.

Как следует из табл. 11.10, содержание примеси в прослойке повышено по сравнению с объемной фазой для всех рассмотренных систем. Максимальное значение коэффициента распределения наблюдается при растворении аргона.

На рис. 11.54 приведена зависимость коэффициента распределения инертной примеси от размеров молекул примеси для прослоек различной толщины. Увеличение коэффициента распределения при уменьшении толщины прослойки указывает на поверхностную природу этого эффекта.

Из расчетов следует, что корреляция между параметром порядка и коэффициентом распределения отсутствует. Это определяется изотропным характером взаимодействия частиц примеси с молекулами воды. Распределения локальных плотностей показывают, что, как

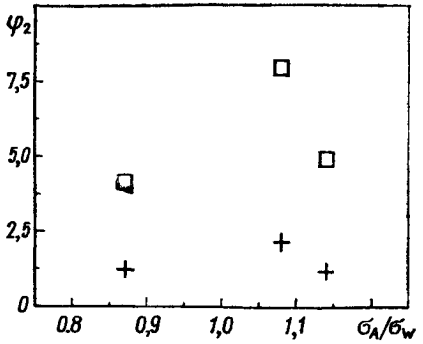


Рис. 11.54. Коэффициент распределения инертной примеси между объемной фазой и прослойками толщиной 12,428 Å (+) и 3,107 Å (□).

и в случае систем частиц с жестким кором, избирательность водных пор по отношению к инертным примесям связана со стерическими условиями.

Для смеси твердых сфер в случае предельно большого различия размеров частиц прослойки обогащаются частицами больших размеров, что обусловлено геометрическим различием размеров частиц. Были выполнены также расчеты коэффициента распределения между объемной фазой и тонкими прослойками бинарной смеси твердых сфер в случае, когда размеры компонентов смеси сравнимы. Расчеты проводились методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле для смеси частиц, находящихся при одинаковых химических потенциалах. Отметим, что в зависимости коэффициента распределения для таких систем также имеется максимум при $\nu = 0{,}8$.

В данной главе были рассмотрены молекулярно-статистические характеристики ограниченных водных систем с инертными примесями. Показано, что, несмотря на то что в объемной фазе имеется тенденция к кластеризации инертных примесей (это связано с перестройкой водородных связей молекул воды вблизи растворенных молекул инертного компонента), в прослойках доминирующее влияние на характер микроплотности как молекул воды, так и растворенного вещества оказывают ограничивающие поверхности. Качественно микроплотность по ограниченному направлению совпадает с микроплотностью, характерной для системы твердых сфер. В тонких прослойках молекулы примеси вытесняются из средней части канала на поверхность, что, однако, не приводит к заметному разрушению сетки водородных связей. Молекулы примеси встраиваются в открытую сетку водородных связей молекул воды и относительное изменение энергии взаимодействия, приходящейся на молекулу воды, показывает, что прослойки, содержащие аргон, более стабильны, чем содержащие неон и криптон.

Из сравнения результатов, полученных для тонких прослоек, с данными, полученными для объемной фазы, видно, что тонкие прослойки обогащаются частицами примеси, причем в зависимости коэффициента распределения от размеров инертной примеси имеется максимум при близких значениях эффективных размеров молекул воды и растворенного вещества. Тонкие пленки воды характеризуются ориентационным упорядочением, приводящим к тому, что молекулы воды в пленке образуют слои с повышенной плотностью, в которых молекулы ориентированы преимущественно параллельно ограничивающей поверхности. Такое ориентационное упорядочение сохраняется и в тонких прослойках водных растворов инертных примесей.

Присутствие в воде молекул инертного вещества приводит к тому, что молекулы воды, образуя вокруг растворенного вещества упорядоченную структуру, искажают сетку водородных связей, характерную для пленок чистой воды, однако изменение параметра порядка мало.

§ 14. Исследование возможности «соскальзывания» гидратного слоя воды с активных центров поверхностно-активных веществ при формировании кристаллической структуры *

Молекула поверхностно-активного вещества (ПАВ), например стеариновой кислоты $CH_3—(CH_2)_{17}—COOH$, содержит полярную группу —COOH, которая может образовывать две водородные связи с молекулами воды или между слоями в кристалле. Молекулы некоторых других ПАВ могут образовывать только одну водородную связь. Наличие у молекул ПАВ гидрофобного углеводородного «хвоста» обеспечивает нерастворимость этих молекул в воде.

В последнее время (см., например, [10]) большое внимание уделяется изучению тонких органических пленок, получаемых по методу Лэнгмюра — Блоджетт. Этим методом в специальной ванне на поверхности воды сначала получают мономолекулярную пленку молекул ПАВ. Затем с помощью подвижного барьера сжимают монослой ПАВ, создают в нем определенное двухмерное давление и поддерживают его постоянным. При этом давлении монослой образует плотную конденсированную квазидвумерную фазу и переносится с поверхности воды на твердую подложку. Для этого твердую подложку погружают в ванну через монослой ПАВ, а затем вынимают также через монослой. При каждом проходе подложки сквозь монослой на нее переносится один мономолекулярный слой ПАВ. Таким образом получают пленки толщиной в 1—1000 монослоев. Как правило, монослой ПАВ на воде образует жидкокристаллическую фазу, а пленки на подложке — твердые, кристаллические. Поэтому в момент перехода молекул ПАВ с поверхности воды на подложку происходит фазовый переход первого рода — кристаллизация. Качество пленок, получаемых по методу Лэнгмюра — Блоджетт, и в первую очередь их структурное совершенство, в значительной мере определяется процессом кристаллизации. Этот процесс до настоящего времени изучался на феноменологическом уровне исходя из термодинамических соображений.

При рассмотрении стадий процесса кристаллизации на микроскопическом уровне необходимо провести сравнение взаимодействий между полярными группами молекул ПАВ и молекулами воды, с одной стороны, и между молекулами воды в приповерхностном слое — с другой. Это обусловлено тем, что в процессе кристаллизации водородные связи между молекулами воды и полярными группами молекул монослоя ПАВ заменяются на водородные связи между полярными группами монослоя, уже находящегося на подложке, и полярными груп-

* Этот параграф написан совместно с Н. Н. Маковским.

пами вновь образующегося монослоя. Существенным фактором, влияющим на структурные характеристики полученных кристаллических пленок, является отсутствие остаточной воды между последовательными слоями молекул ПАВ на подложке. Целью проведенного вычислительного эксперимента определение возможности «соскальзывания» гидратного слоя воды с активных центров ПАВ при формировании кристаллической структуры.

Для уменьшения количества исходных параметров молекулы ПАВ моделировались жестко закрепленными в плоскости XY полярными группами —COOH. Предполагается, что углеводородные цепи молекул находятся над этой плоскостью перпендикулярно к ней. Атомы углерода полярных групп имеют координату $z = 0$ и образуют в плоскости XY гексагональную решетку. Удельная площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ, равна $20 \cdot 10^{-2}$ нм^2, что соответствует устойчивым плотным конденсированным пленкам ПАВ на поверхности воды. Углы поворота φ полярных групп —COOH относительно оси, проходящей через углеводородную цепь молекулы ПАВ, выбирались из случайного равномерного распределения в интервале от 0 до 2π. Длины связей и валентные углы для группы —COOH соответствуют литературным данным, полученным из квантовохимических расчетов. В вычислительном эксперименте использовалась развернутая конформация полярной группы, когда атом H ориентирован в сторону, противоположную атому O с двойной связью. Выполненные нами оценки энергии образования димера молекул ПАВ показали, что при средних расстояниях между ближайшими соседями, характерных для поверхностной плотности $20 \cdot 10^{-2}$ нм^2, развернутая конформация более устойчива. На рис. 11.55 показана схема геометрии молекулы ПАВ в местной системе координат ($\varphi = 0$, $x_C = y_C = z_C = 0$).

Молекулы воды, образующие гидратный слой, молекулярно-статистические характеристики которого рассчитывались методом Монте-Карло [10], располагались со стороны полярных групп вдоль плоскости XY. Температура системы была выбрана 300 К, усреднение выполнялось на равновесном участке марковской цепи, который включал приблизительно $8 \cdot 10^5$ конфигураций молекул воды. Для описания взаимодействия молекул H_2O использовалась электростатическая модель Йоргенсена TIPS4P. Эта четырехцентровая (трехзарядовая) плоская модель молекулы H_2O в настоящее время, по общему мнению, дает наилучшее описание термодинамических и структурных характеристик воды в объемной фазе. Парциальные заряды на атомах полярной группы молекулы ПАВ, а также параметры потенциала Леннарда — Джонса, применяемого в вычислительном эксперименте для описания короткодействующей части потенциала взаимодействия полярных групп —COOH с молекулами воды, были выбраны по аналогии с применяемыми в модели TIPS4P.

На рис. 11.56 изображена зависимость локальной плотности молекул H_2O от координаты z вблизи поверхности раздела ПАВ — вода. Локальная плотность получена в ходе вычислительного эксперимента

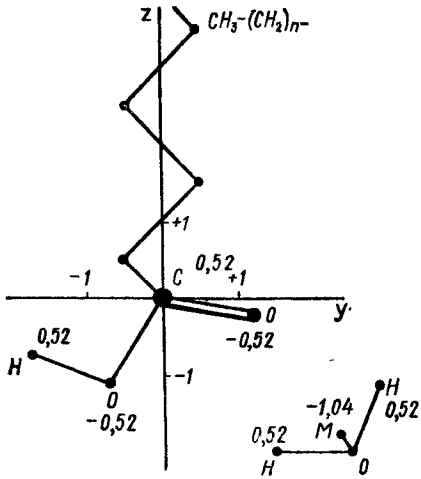


Рис. 11.55. Геометрия молекулы ПАВ, использованная в вычислительном эксперименте.

Молекула показана в местной системе координат: атом С находится в начале системы координат, атомы О и Н лежат в плоскости zy. Углеводородная цепь CH_3— $(CH_2)_n$ направлена вдоль оси z. У каждого атома полярной группы —COOH указан соответствующий ему парциальный заряд (в единицах заряда электрона). Внизу справа показаны геометрия и парциальные заряды модели TIPS4P для молекулы H_2O.

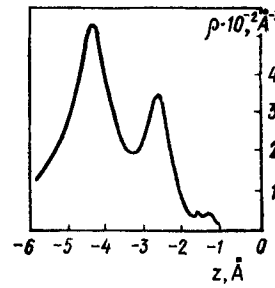


Рис. 11.56. Локальная плотность числа молекул H_2O у поверхности раздела ПАВ — вода.

Атомы С полярных групп —COOH лежат в плоскости $z = 0$. Плотность числа молекул в объемной фазе воды для используемого потенциала межмолекулярного взаимодействия соответствует экспериментальному значению $3{,}3 \cdot 10^{-2}$ Å^{-3}.

путем статистического усреднения по набору конфигураций молекул H_2O, представляющему собой выборку из канонического распределения Гиббса. В данном расчете удается идентифицировать первые две осцилляции локальной плотности, соответствующие первым двум гидратным слоям полярных групп. Меньшая интенсивность первого пика локальной плотности по сравнению со вторым обусловлена молекулярной шероховатостью конкретной используемой ограничивающей поверхности, состоящей из полярных групп —COOH. Стерические препятствия, создаваемые обменным отталкиванием, для молекул воды со стороны атомов этих групп мешают реализации тех конфигураций молекул H_2O в первом гидратном слое, которые характерны для гладкой поверхности.

Статистическую ориентацию молекул H_2O по отношению к выделенному направлению оси z можно описать с помощью распределения вероятностей для проекций на эту ось вектора дипольного момента $\mathbf{d}$ молекулы H_2O и вектора $\mathbf{n}$, перпендикулярного к плоскости молекулы H_2O. На рис. 11.57 приведены соответствующие плотности распределения вероятностей для молекул первого и второго гидратных слоев. Молекулы H_2O в первом слое преимущественно ориентированы перпендикулярно к поверхности раздела ($n_z = 0$), при этом атомы Н направлены от поверхности ($d_z = -1$) или к поверхности ($d_z = +1$). Обе ориентации пространственно соответствуют образованию водородной связи между молекулой H_2O и полярной группой —COOH. Преимущественная ориентация молекул второго гидратного слоя (параллельно поверхности раздела $n_z = \pm 1$) соответствует

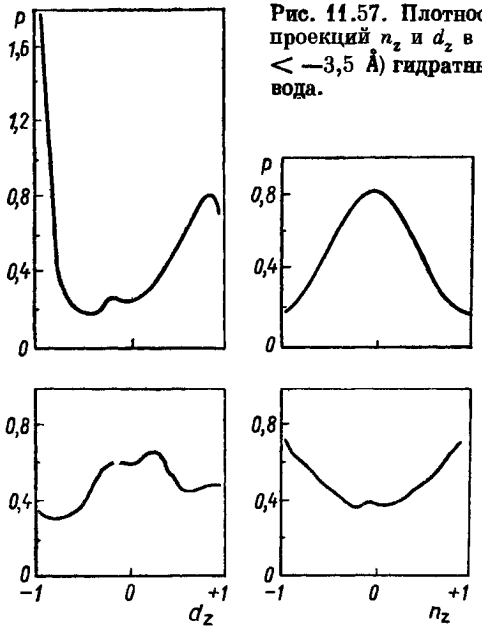
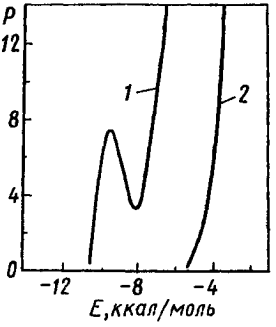


Рис. 11.57. Плотности распределения вероятностей для проекций n_z и d_z в первом ($z > -3{,}5$ Å) и втором ($z < -3{,}5$ Å) гидратных слоях на границе раздела ПАВ — вода.

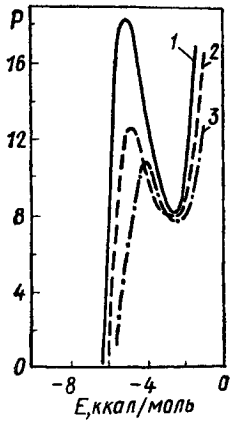
Рис. 11.58. Распределение относительных вероятностей для энергии взаимодействия полярной группы —COOH с молекулами H_2O в первом (кривая *1*, $z > -3{,}5$ Å) и втором (кривая *2*, $z < -3{,}5$ Å) гидратных слоях.



расположению молекул H_2O, наблюдаемому в приповерхностных слоях воды вблизи инертных и слабогидрофильных поверхностей. Следовательно, первый гидратный слой практически полностью экранирует силовое поле, создаваемое полярными группами ПАВ.

Более детальную информацию об энергетике взаимодействия молекул гидратных слоев с полярными группами можно получить из статистического распределения относительных вероятностей соответствующих энергий (рис. 11.58). Для первого гидратного слоя это распределение имеет максимум в области значений энергии взаимодействия, характерных для водородных связей между молекулой H_2O и полярной группой. Как известно [10], наличие такого максимума свидетельствует о возникновении между взаимодействующими молекулами сильных анизотропных связей, характерных для ассоциированных жидкостей. Для второго гидратного слоя подобный максимум не наблюдается, что означает отсутствие регулярной сетки водородных связей между молекулами этого слоя и поверхностью, образованной полярными группами ПАВ. Этот факт совместно со средним значением плотности первого гидратного слоя позволяет оценить верхнюю границу количества молекул H_2O (приблизительно 0,65), приходящихся на одну молекулу ПАВ и связанных с ней сильной водородной связью в интервале от −10,5 до −8,0 ккал/моль.

Распределение вероятностей парных энергий взаимодействия двух молекул H_2O для различных расстояний от поверхности раздела приведено на рис. 11.59. Максимумы этих распределений находятся в области тех значений энергии, которые характерны для водородной



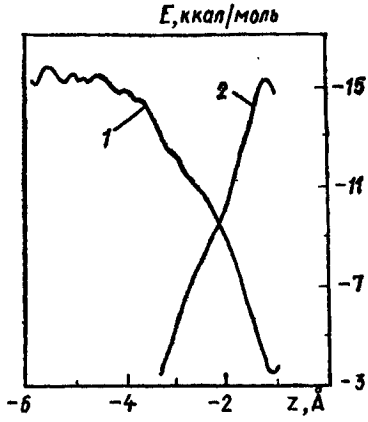


Рис. 11.59. Распределение относительных вероятностей для энергии взаимодействия двух молекул H_2O:

1 — обе молекулы принадлежат второму гидратному слою; *2* — молекулы принадлежат разным гидратным слоям; *3* — обе молекулы принадлежат первому гидратному слою.

Рис. 11.60. Средняя энергия связи молекулы H_2O с водной подсистемой как функция расстояния до границы раздела ПАВ — вода (*1*) и зависимость средней энергии молекулы H_2O в поле поверхностных сил от этого расстояния (*2*).

связи в объемной фазе воды (ккал/моль) [10]: $E_1 = -5{,}6$; $E_2 = -4{,}8$; $E_3 = -4{,}0$ (нумерация энергий соответствует нумерации кривых на рис. 11.59). Приведенные значения парных энергий можно использовать для характеристики степени деформации сетки водородных связей в приповерхностных слоях воды, беря за точку отсчета соответствующее значение в объемной фазе воды $E_0 = -5{,}4$ ккал/моль [10]. Таким образом, существенной деформации в поле действия поверхностных сил подвержен лишь первый гидратный слой. Следует также отметить ослабление на 0,6 ккал/моль характерной энергии связи между первым и вторым гидратными слоями.

Для оценки количества молекул H_2O, которые могут быть увлечены за собой монослоем ПАВ при его переносе на подложку, были рассчитаны профили вдоль оси z средней энергии связи молекулы H_2O с водной подсистемой и средней энергии молекулы воды во внешнем поле, создаваемом полярными группами —COOH. Как видно из рис. 11.60, молекулы H_2O с координатой $z > -2{,}2$ Å в среднем более сильно связаны с монослоем ПАВ, чем с водной подсистемой. Однако, исходя из вида локальной плотности для указанных значений z (см. рис. 11.56), можно заключить, что относительная доля этих молекул невелика. Количественная оценка дает такое значение: 1 молекула воды на 200 Å^2 поверхности монослоя ПАВ.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности «соскальзывания» гидратного слоя с монослоя ПАВ при формировании кристаллической структуры по методу Лэнгмюра — Блоджетт, а также об относительно малом количестве остаточной воды между последовательными слоями образующегося кристалла ПАВ на подложке.

Глава 12

ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ В ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Метод молекулярной динамики для ограниченных систем с жестким кором

Рассмотрим систему частиц с потенциалом межчастичного взаимодействия в виде потенциала твердых сфер

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

где r — расстояние между центрами масс частиц; σ — диаметр частицы. Число частиц, которое можно использовать в расчетах методом молекулярной динамики, намного меньше величины, характерной для макросистем. Поэтому для того чтобы вычислить макроскопические характеристики системы на основании результатов расчетов с малым числом частиц, налагают периодические граничные условия по всем координатам [10]. Уравнения движения частиц с потенциалом твердых сфер легко интегрируются, и положение частиц между двумя столкновениями определяется по формуле

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{in} + \mathbf{V}_{in}\Delta t. \qquad (12.1.1)$$

Здесь момент столкновения между частицами i и j можно найти из условия

$$|\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)| = \sigma,$$

где σ — диаметр частицы. Считая столкновение центральным и абсолютно упругим, находим приращения скоростей частиц. Для принятой модели столкновения частицы обмениваются импульсами вдоль направления, проходящего через их центры масс. Проекции импульса каждой частицы на перпендикулярное направление остаются неизменными. Тогда новые импульсы частиц имеют вид

$$\begin{aligned} m_i\mathbf{V}_i' &= m_i(\mathbf{V}_i'\mathbf{r})\,\mathbf{r} + m_i(\mathbf{V}_i\mathbf{n})\,\mathbf{n}, \\ m_j\mathbf{V}_j' &= m_j(\mathbf{V}_j'\mathbf{r})\,\mathbf{r} + m_j(\mathbf{V}_j\mathbf{n})\,\mathbf{n}, \end{aligned} \qquad (12.1.2)$$

где единичный вектор $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)/|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$; единичный вектор $\mathbf{n}$ перпендикулярен вектору $\mathbf{r}$; $\mathbf{V}_i$, $\mathbf{V}_j$ — скорости частиц, до столкновения; $\mathbf{V}_i'$, $\mathbf{V}_j'$ — скорости после столкновения; m_i, m_j — массы частиц. Из законов сохранения импульса и энергии получим выражение

для скоростей частиц после столкновения

$$\mathbf{V}_i' = \mathbf{V}_i + \frac{2m_j}{m_i + m_j}((\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i)\,\mathbf{r})\,\mathbf{r},$$
$$\mathbf{V}_j' = \mathbf{V}_j + \frac{2m_i}{m_i + m_j}((\mathbf{V}_i - \mathbf{V}_j)\,\mathbf{r})\,\mathbf{r}. \qquad (12.1.3)$$

Обычно используемый алгоритм расчета методом молекулярной динамики свойств систем частиц с жестким кором состоит в следующем. Из условия (12.1.1) определяется время столкновения всех пар частиц в элементарной ячейке. Затем выбирается минимальная величина из времен столкновений и рассчитывается положение всех частиц, после чего изменяют скорости сталкивающихся частиц согласно (12.1.3). Снова выбирается интервал времени до следующего столкновения, и процедура повторяется. Процесс расчета свойств коллективного движения частиц в системе с потенциалом твердых сфер можно ускорить, если ввести постоянный шаг по времени Δt. Переход к постоянному шагу по времени необходим, если потенциал межчастичного взаимодействия включает дальнодействующую часть, а короткодействующая моделируется потенциалом твердых сфер. В этом случае условие столкновения между частицами изменяется:

$$|\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)| \leqslant \sigma. \qquad (12.1.4)$$

В отличие от (12.1.1) это условие не определяет однозначно акт столкновения, так как при перекрытии частиц необходимо рассматривать взаимное направление движения. При такой постановке задачи не нарушаются, как это следует из (12.1.3), законы сохранения импульса и энергии, но несколько искажаются условия распределения скоростей частиц после столкновения. Однако анализ результатов расчетов, выполненных с целью проверки, показывает, что вследствие случайного характера этих погрешностей они не приводят к ошибкам, большим, чем статистическое усреднение ($\sim 0{,}001$—$0{,}01$).

Расчеты систем твердых сфер одинакового размера и равной массы удобно выполнять, пользуясь безразмерными переменными. Для этого все геометрические размеры будем относить к диаметру частицы, а реальное время t свяжем с безразмерной величиной

$$\tau = \sqrt{2kT/m}\,t/\sigma. \qquad (12.1.5)$$

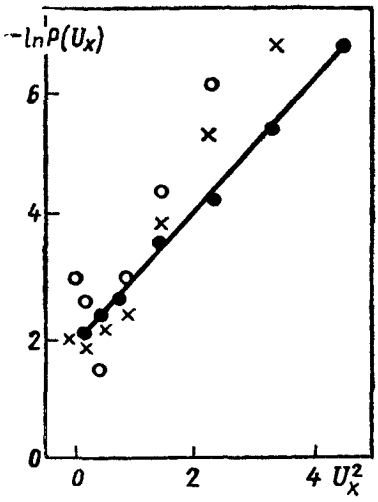
Здесь k — постоянная Больцмана; T — температура; m — масса частицы. Тогда среднеквадратическая скорость частиц в системе не зависит от температуры и параметров частиц:

$$\langle u^2 \rangle = \nu/2, \qquad (12.1.6)$$

где ν — размерность рассматриваемой системы.

При использовании алгоритма с постоянным шагом по времени Δt его величину необходимо брать близкой к значению среднего времени столкновения в системе.

Начальные положения частиц определялись на основе координат плотноупакованных структур так, чтобы получить требуемую плот-



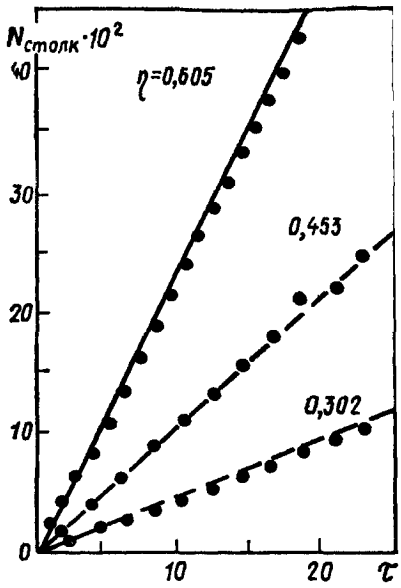


Рис. 12.1. Распределение частиц по скоростям для системы твердых дисков (η = = 0,453; N = 56) после различного числа столкновений:
○ — 112; × — 280; ● — 560 столкновений в системе.

Рис. 12.2. Зависимость числа столкновений от времени для системы твердых дисков (N = 56; $\Delta\tau$ = 0,025):
● — расчет методом молекулярной динамики.

ность числа частиц в системе ρ. Начальные скорости частиц выбирались равными по модулю, распределение их по направлению обусловливалось требованием неподвижности центра масс системы.

Для систем частиц с жестким кором переход от начального распределения скоростей к максвелловскому происходит за время, соответствующее 6—10 столкновениям на частицу (рис. 12.1). Его можно использовать в качестве критерия выхода на равновесие [10].

Важнейшей характеристикой систем частиц с жестким кором является среднее время столкновения в системе $\bar{\tau}$. На рис. 12.2 приведена зависимость числа столкновений от безразмерного времени τ, являющаяся линейной в пределах статистических ошибок. Значения среднего времени столкновения в системе в безразмерных единицах для систем твердых дисков разной плотности, но с одинаковым числом частиц N = 56, полученные линейной аппроксимацией по методу наименьших квадратов, представлены в табл. 12.1. Там же приведено число столкновений на участке траектории, где производилось усреднение. Значения фактора сжимаемости z приведены в табл. 12.2.

Для выяснения зависимости результатов, получаемых методом молекулярной динамики, от числа частиц в элементарной ячейке были проведены расчеты с числом частиц N, равным 36,56 и 100 для системы твердых дисков при двух значениях безразмерной плотности η.

Таблица 12.1. Значения среднего времени столкновения в системе твердых дисков

η	Число столкновений	Шаг интегрирования $\Delta\tau$			$\bar{\tau}$
		0,1	0,05	0,025	
0,605	6000	0,0057	0,0048	0,0043	0,0042
0,453	3000	0,0109	0,0104	0,0093	0,0097
0,302	1500	0,0236	0,0227	0,0223	0,0215
0,181	1500	0,0481	0,0475	0,0446	0,0465
0,13	500	0,0735	0,0694	0,0694	0,0715
0,091	500	0,1087	0,1042	0,1053	0,1088

Таблица 12.2. Значения фактора сжимаемости системы твердых дисков

η	Шаг интегрирования $\Delta\tau$			z
	0,1	0,05	0,025	
0,605	4,22	5,37	5,94	6,88
0,453	2,75	3,03	3,29	3,54
0,302	1,86	1,99	2,00	2,13
0,181	1,41	1,41	1,48	1,52
0,13	1,29	1,30	1,33	1,34
0,091	1,19	1,20	1,22	1,22

Из рис. 12.3 видно, что среднее время столкновения на частицу и фактор сжимаемости изменяются линейно с величиной $1/N$. Аналогичная зависимость для этих величин наблюдалась при расчетах систем с различным числом частиц в работах [106, 637].

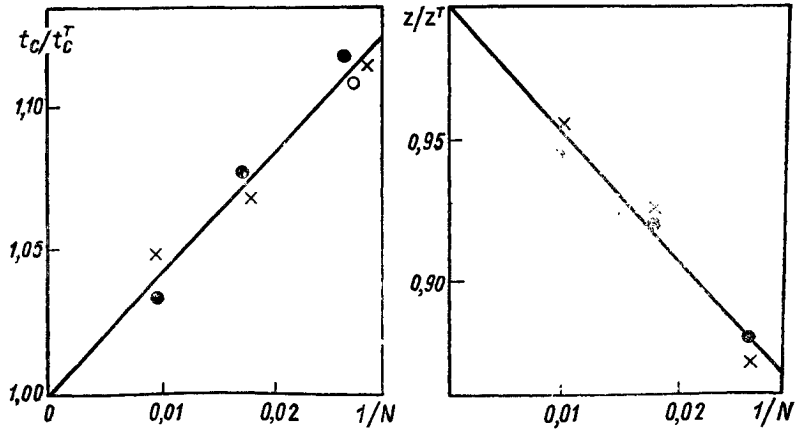


Рис. 12.3. Зависимость среднего времени столкновения на частицу от фактора сжимаемости z от числа частиц в элементарной ячейке:
● — $\eta = 0{,}181$; × — $\eta = 0{,}453$.

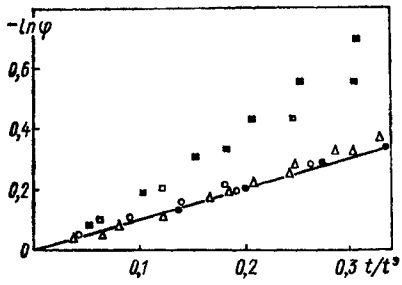


Рис. 12.4. Временная зависимость автокорреляционной функции скорости вдоль неограниченного направления для систем частиц с жестким кором:

● — $\eta = 0{,}314$; ○ — $\eta = 0{,}374$; ■ — $L = 0{,}001\sigma$; □ — $0{,}5\sigma$; ▲ — $1{,}5\sigma$; △ — $5{,}5\sigma$.

На рис. 12.4 приведена зависимость автокорреляционной функции скорости систем твердых дисков от времени, для которой при временах порядка $0{,}3\ t/t^3$ справедливо экспоненциальное представление. Для систем твердых дисков диффузионное приближение не является самосогласованным [251, 288], и характеристикой процесса переноса массы служит только автокорреляционная функция скорости. Для сравнения процессов массопереноса в системах твердых дисков различной плотности можно ввести относительный коэффициент самодиффузии

$$D' = t^э/t_0^э. \qquad (12.1.7)$$

В табл. 12.3 представлены некоторые характеристики системы твердых дисков и их модельные оценки для ряда безразмерных плотностей.

Решение некоторых проблем физики поверхностных явлений связано с исследованием свойств жидкости в капиллярных системах, поперечные размеры которых сравнимы с эффективным диаметром частиц жидкости [10]. При плотностях, характерных для жидкости, доминирующее влияние на функции распределения частиц вдоль ограниченных направлений оказывают короткодействующие силы отталкивания [279]. Поэтому моделью, которая позволяет обнаружить основные эффекты, связанные с ограничением объема, является система частиц с жестким кором, ограниченная двумя плоскопараллельными идеальными поверхностями. В двухмерном случае аналогом этой модели будет система твердых дисков, ограниченная параллельными линиями.

Принимается следующий вид потенциала взаимодействия с границами:

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & 0 < x < L, \\ \infty & x < 0, \quad x > L, \end{cases} \qquad (12.1.8)$$

Таблица 12.3. **Свойства систем твердых дисков**

η	Метод молекулярной динамики				Модельные оценки		
	$P\sigma^2/kT$	τ_e	$\tau^э$	D'	$P\sigma^2/kT$	τ_c	D'
0,314	0,85	0,53	0,5	1,0	0,88	0,52	1,0
0,357	1,13	0,42	0,4	0,8	1,15	0,41	0,79
0,374	1,23	0,37	0,36	0,72	1,27	0,37	0,71

где L — расстояние между границами; x — координата центра масс частицы вдоль ограниченного направления. В методе молекулярной динамики для описания взаимодействия частиц с границами необходимо определить закон изменения скоростей при столкновении. В настоящей работе принят закон зеркального отражения, который широко используется при решении подобных задач [35]. Так как для расчетов применяется метод молекулярной динамики с постоянным шагом по времени, то допускается попадание центров масс частиц за границы, что не приводит к погрешностям, большим, чем в случае неограниченных систем (см. выше).

Зная закон изменения скоростей частиц при столкновении со стенкой, можно найти выражение для давления на ограничивающую поверхность:

$$\frac{P}{kT} = \frac{2\nu}{S\langle V^2\rangle i} \sum_{c}^{N_W} v^W(t_c), \qquad (12.1.9)$$

где N_W — число столкновений с поверхностью за время t; v^W — компонента скорости сталкивающейся частицы в направлении, перпендикулярном поверхности; S — площадь поверхности. Из условия (12.1.8) ясно, что частицы по отношению к границам ведут себя как идеальный газ. Поэтому если вблизи границы рассмотреть слой, толщина которого меньше длины свободного пробега, то давление на стенку будет определяться состоянием идеального газа, но плотность должна выбираться также в этом слое. Очевидно, что уравнение состояния идеального газа дает тем более точную оценку, чем меньше толщина этого слоя, так как при этом уменьшается вероятность столкновения частиц между собой. В пределе слоя нулевой толщины должно выполняться точное равенство [250]

$$P/kT = \rho_m(0) = \rho_m(L). \qquad (12.1.10)$$

Здесь $\rho_m(x)$ — микроплотность. Равенство (12.1.10) не зависит от размеров ограниченной системы при отсутствии взаимного влияния границ и наряду с выражением (12.1.9) может быть использовано для оценки давления на ограничивающую поверхность в рассматриваемых системах.

Число столкновений частиц с границей на единицу площади поверхности в единицу времени в случае идеального газа определяется выражением

$$\omega_{\text{ид}} = \rho \sqrt{\frac{\langle v^2\rangle}{2\pi\nu}}, \qquad (12.1.11)$$

где плотность частиц у стенки ρ связана с давлением (12.1.10). Тогда для систем частиц с жестким кором при отсутствии взаимного влияния границ

$$\omega = z\omega_{\text{ид}}. \qquad (12.1.12)$$

С помощью описанного выше алгоритма была рассчитана ограниченная система твердых дисков, имеющих поперечный размер $L = 5{,}5\sigma$, число частиц $N = 36$ и безразмерную плотность $\eta = 0{,}341$;

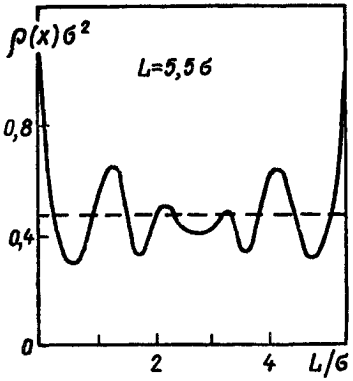


Рис. 12.5. Микроплотность частиц вдоль ограниченного направления.
Средняя плотность показана штриховой линией.

определены следующие значения: $\omega = 0{,}26$; $P\sigma^2/kT = 0{,}83$; $\rho_m(0)\,\sigma^2 = 0{,}81$; $\tau_c = 0{,}60$; $\tau^3 = 0{,}58$. На рис. 12.5 представлена микроплотность вдоль ограниченного направления, полученная подсчетом среднего числа частиц в объемах между плоскостями, параллельными ограничивающим поверхностям и расположенными друг от друга на расстоянии $5{,}5\sigma$. Как видно из рисунка, для рассматриваемой системы характерна слоистая структура с увеличением микроплотности на ограничивающих поверхностях. Подобный результат получен для ограниченных систем твердых сфер в расчетах методом Монте-Карло [10].

Рассмотренную ограниченную систему можно считать простейшей моделью канала мембраны. В связи с этим представляет интерес изучение свойств ограниченных систем, находящихся в равновесии с объемной фазой.

§ 2. Применение метода масштабной частицы

Ограниченной системой частиц называют такую систему, в которой существенно влияние поверхностных эффектов. Примером ограниченной системы являются обратноосмотические мембраны, заполненные жидкостью. Отметим, что в ограниченной системе может содержаться сколь угодно большое число частиц. Для описания ограниченных систем можно воспользоваться термодинамическим подходом, развитым в работе [100]. Введем «интегральное» и «дифференциальное» давления, которые совпадают в случае, когда поверхностными эффектами можно пренебречь. «Дифференциальное» давление P связано с полным дифференциалом энергии ограниченной системы E:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \tag{12.2.1}$$

где S — энтропия; μ — химический потенциал. «Интегральное» давление $\hat{\mathrm{P}}$ входит в выражение для полной энергии

$$E = TS - \hat{\mathrm{P}}V + \mu N. \tag{12.2.2}$$

Для системы частиц, ограниченной идеальными плоскопараллельными поверхностями, «интегральное» и «дифференциальное» давления связаны между собой уравнением [420]

$$\left.\frac{\partial P}{\partial L}\right|_{T,\mu} = \frac{P - \hat{\mathrm{P}}}{L}. \tag{12.2.3}$$

Здесь L — расстояние между поверхностями. В случае толстых пленок, когда давление на ограничивающие поверхности постоянно при

изменении L, уравнение (12.2.3) можно проинтегрировать:

$$\hat{\mathrm{P}} = P + c_p/L, \tag{12.2.4}$$

$$c_p = \lim_{L\to\infty} L\,(\hat{\mathrm{P}} - P).$$

Запишем выражение для работы, совершаемой при изменении расстояния между ограничивающими поверхностями:

$$A = \hat{\mathrm{P}}V = PV + c_p F, \tag{12.2.5}$$

где F — поверхность ограниченной системы. Из (12.2.5) видно, что коэффициент c_p тождественно совпадает с поверхностным натяжением рассматриваемой системы, т. е. $c_p = \gamma$. Средняя плотность ограниченной системы определяется «интегральным» давлением

$$\rho = \frac{\partial \hat{\mathrm{P}}}{\partial \mu}\bigg|_{T,V}. \tag{12.2.6}$$

Подставляя (12.2.4) в (12.2.6), находим

$$\rho = \rho_b + c_\rho/L, \tag{12.2.7}$$

где ρ_b — плотность объемной фазы, которая находится в равновесии с ограниченной системой; c_ρ связан с адсорбцией Γ на одной из ограничивающих поверхностей [279]:

$$c_\rho = 2\Gamma = \int_0^L (\rho_m(z) - \rho_b)dz. \tag{12.2.8}$$

Здесь $\rho_m(z)$ — микроплотность ограниченной системы. Отметим, что (12.2.4) и (12.2.7) справедливы при любом выборе потенциала межчастичного взаимодействия. Единственным ограничением на применимость этих уравнений является требование постоянства давления на стенку при изменении размера пленки.

Для того чтобы определить величину адсорбции из уравнения Гиббса, необходимо знать поверхностное натяжение и химический потенциал системы:

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)\bigg|_T.$$

Воспользовавшись уравнением состояния системы, с помощью (12.2.6) можно связать величину адсорбции с плотностью в равновесной объемной фазе:

$$\Gamma = \frac{1}{d\eta z/d\eta}\,\frac{d(\gamma/kT)}{d\eta}. \tag{12.2.9}$$

Далее из уравнения (12.2.7) определяется плотность ограниченной системы, которая находится в равновесии с объемной фазой при плотности ρ_b.

Для систем частиц с жестким кором поверхностное натяжение, химический потенциал и фактор сжимаемости могут быть определены в

рамках метода масштабной частицы [279]. Масштабная частица исключает появление центров масс с жестким кором в полости радиуса λ. Отметим, что под перекрытием масштабной частицы с частицей системы будем подразумевать ситуацию, когда расстояние между центрами частиц меньше параметра λ. При неограниченном увеличении параметра λ работа, которую необходимо выполнить при добавлении масштабной частицы в систему, связана с величиной давления:

$$W(\eta, \lambda)/kT = f(\eta, \lambda) + \eta z v_\lambda/u_0, \tag{12.2.10}$$

где v_λ, v_0 — объем масштабной частицы и частицы системы;

$$\lim_{\lambda\to\infty} f(\eta, \lambda)/v_\lambda = 0. \tag{12.2.11}$$

По определению химического потенциала системы

$$\mu/kT = \mu_{\text{ид}}/kT + W(\eta, \lambda = 2a)/kT, \tag{12.2.12}$$

где $\mu_{\text{ид}}$ — идеальная часть химического потенциала; a —радиус частицы системы. Термодинамическое соотношение

$$\frac{\partial \eta z}{\partial \eta} = \eta \frac{\partial \mu/kT}{\partial \eta} \tag{12.2.13}$$

позволяет определить зависимость фактора сжимаемости от плотности.

Таким образом, в рамках метода масштабной частицы система может быть полностью описана, если известно выражение для работы, которую необходимо выполнить при введении в систему масштабной частицы радиусом λ. Воспользуемся простейшей аппроксимацией для работы, которую можно ввести с учетом (12.2.13):

$$W(\eta, \lambda)/kT = \sum_{i=0}^{\nu} f_i(\eta)(\lambda/a - 1)^i, \tag{12.2.14}$$

где ν — размерность системы. Из коэффициентов f_i согласно (12.2.10) определен только один $f_\nu = \eta z$. Для определения остальных коэффициентов воспользуемся тем обстоятельством, что при $\lambda < a$ масштабная частица может перекрываться только с одной частицей системы, следовательно, вероятность этого перекрытия не зависит от бинарной функции распределения частиц в системе:

$$\omega = v_\lambda/v. \tag{12.2.15}$$

Здесь v — объем, приходящийся на одну частицу системы. В однородной системе $\omega = \eta v_\lambda/v_0$, тогда вероятность вставить масштабную частицу в систему будет

$$\omega_p = 1 - \eta v_\lambda/v_0. \tag{12.2.16}$$

Она связана с работой соотношением

$$\omega_p = \exp(-W(\eta, \lambda)/kT).$$

Отсюда запишем точное выражение для работы, которую необходимо выполнить, чтобы вставить масштабную частицу радиусом $\lambda < a$,

для систем с межчастичным потенциалом взаимодействия типа потенциала твердых сфер:

$$W(\eta,\ \lambda)/kT = -\ln(1-\eta v_\lambda/v_0). \qquad (12.2.17)$$

Коэффициенты в аппроксимирующем выражении (2.26) при $\lambda > a$ можно определить, сшивая (12.2.14) и (12.2.17) при $\lambda = a$. Выражения для фактора сжимаемости в трехмерном и двухмерном случае имеют вид

$$z = (1+\eta+\eta^2)/(1-\eta)^3, \qquad (12.2.18)$$

$$z = 1/(1-\eta)^2. \qquad (12.2.19)$$

Коэффициент поверхностного натяжения γ можно определить, используя соотношение

$$W(\eta,\ \lambda)/kT \xrightarrow[\lambda\to\infty]{} \gamma F/kT + \eta z v_\lambda/v_0, \qquad (12.2.20)$$

суммированием в (12.2.14) поверхностных членов. В соответствии с (12.2.9) найдем адсорбцию

$$\nu = 3, \quad \Gamma a^2 = \frac{2{,}25}{\pi}\eta^2/(1+2\eta), \qquad (12.2.21)$$

$$\nu = 2, \quad \Gamma a = \frac{2}{\pi}\eta^2/(1+\eta). \qquad (12.2.22)$$

Используя (12.2.21) и (12.2.22), можно определить согласно (12.2.7) плотность в пленке, которая находится в равновесии с объемной фазой при плотности ρ_b, в зависимости от ее толщины. Естественно, что выражение (12.2.14) может усложняться, что должно привести к дальнейшему уточнению выражений термодинамических величин, определяемых в рамках метода масштабной частицы. Однако, как показал анализ, выполненный в [112] для трехмерного случая, используемая аппроксимация (12.2.14) достаточно точно воспроизводит результаты, полученные методом Монте-Карло.

§ 3. Транспортные, структурные и термодинамические характеристики пленок простых жидкостей

Рассмотрим систему частиц с потенциалом твердых сфер, ограниченную двумя плоскопараллельными идеальными поверхностями. Условиями равновесия ограниченной системы с объемной фазой являются равенства температур и химических потенциалов. На основании расчетов методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле [10] было установлено, что при условии отсутствия взаимного влияния ограничивающих поверхностей справедлива обратная зависимость средней плотности от расстояния между этими поверхностями (12.2.7), адсорбция может быть определена в рамках метода масштабной частицы (12.2.21), (12.2.22).

В работе [17] методом молекулярной динамики исследовались свойства ограниченных систем твердых дисков, равновесных объемной фазе при плотности $\rho\sigma^2 = 0{,}4$. На рис. 12.6 показана зависимость среднего числа столкновений на единицу площади ограничивающей

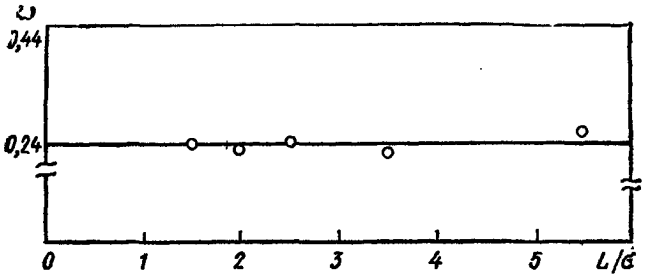


Рис. 12.6. Отклонения числа столкновений с ограничивающей поверхностью от значения для равновесной объемной фазы ($\omega = 0{,}24$).

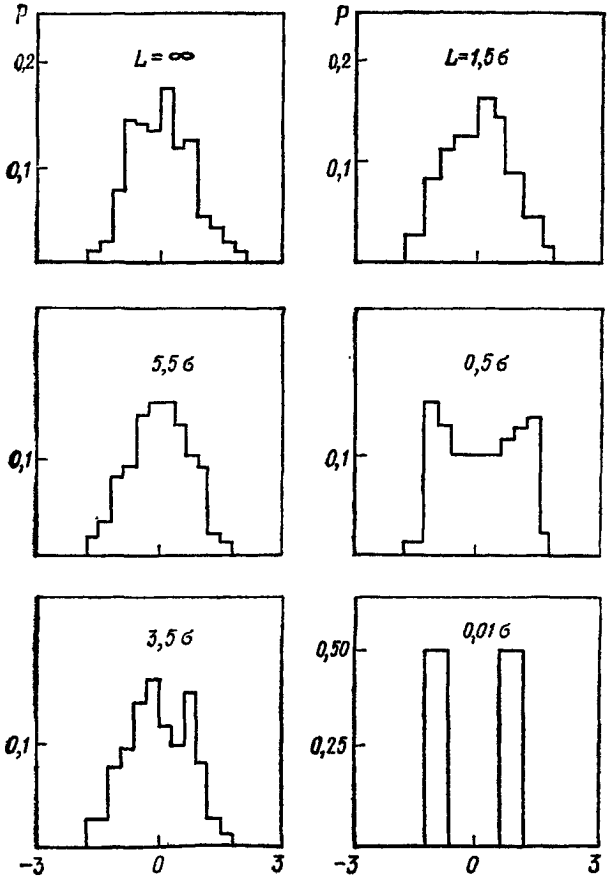


Рис. 12.7. Распределение частиц по скоростям вдоль неограниченного направления.

Таблица 12.4. Свойства ограниченных систем твердых дисков

L/σ	N	η^*	$P\sigma^2/kT$	$\rho_m(0)\sigma^2$	τ_c	$\tau^э$	D'
0,5	10	0,615	0,67	0,73	1,94	0,98	1,96
1,5	12	0,414	0,94	0,91	0,82	0,77	1,54
2,0	14	0,389	0,81	0,80	0,72	0,67	1,34
2,5	14	0,374	0,74	0,71	0,66	0,64	1,28
3,5	14	0,357	0,74	0,73	0,63	0,62	1,24
5,5	36	0,341	0,83	0,81	0,60	0,58	1,16
∞	36	0,314	0,85	—	0,53	0,50	1,00

* Для расчета использовались формулы (12.2.7), (12.2.22).

поверхности в единицу времени ω от размеров ограниченной системы. Отклонение от величины, рассчитанной по формуле (12.1.12), при малых значениях L указывает на взаимное влияние границ.

Результаты расчета методом молекулярной динамики свойств ограниченных систем твердых дисков приведены в табл. 12.4. Значение среднего времени столкновения на частицу τ_c для систем твердых дисков, найденное из числа столкновений на равновесном участке, совпадает в пределах статистических ошибок усреднения с временем затухания $\tau^э$, полученным в предположении экспоненциального поведения автокорреляционной функции скорости при малых временах. Из табл. 12.4 следует, что среднее время между столкновениями в ограниченной системе увеличивается при уменьшении расстояния между границами. Отметим, что в объемной фазе, как видно из табл. 12.3, среднее время столкновения уменьшается при возрастании плотности. Эффект изменения среднего времени столкновения между частицами в ограниченных системах обусловлен влиянием свойств пристеночных слоев, которые становятся тем больше, чем меньше размер системы.

Для ограниченных систем, поперечный размер которых $L > 1{,}5\sigma$, справедливо экспоненциальное представление для автокорреляционной функции скорости (см. рис. 12.4). Отклонение от этой зависимости, как и на рис. 12.6, начинается только тогда, когда появляется взаимное влияние границ, что в рассматриваемом случае выражается в переходе от двухмерной системы к квазиодномерной. Тот факт, что переход к квазиодномерной системе действительно происходит, подтверждает анализ распределения скоростей вдоль неограниченного направления для ограниченных равновесных систем твердых дисков при разных значениях L. Как видно из рис. 12.7, при $L < 1\sigma$ не происходит максвеллизация распределения скоростей. Это характерно для одномерных систем, которые не являются эргодическими. Отметим, что отношение t^3/t_c для $L < 1\sigma$ становится равным 0,5. Это также свидетельствует о переходе к квазиодномерной системе.

Из геометрических соображений ясно, что переход к квазиодномерной системе должен осуществляться при $L < 1\sigma$. В этом случае относительный коэффициент самодиффузии D' равен тождественно нулю. На рис. 12.8 показана зависимость относительного коэффи-

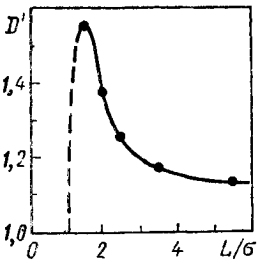


Рис. 12.8. Зависимость относительного коэффициента самодиффузии от размера ограниченной системы твердых дисков.

циента самодиффузии от размера ограниченной системы твердых дисков. Характерной чертой рассматриваемой модели является механизм, обеспечивающий немонотонность этой зависимости.

Из табл. 12.4 следует, что с уменьшением L давление на ограничивающую поверхность существенно отличается от давления в равновесной объемной фазе. Чтобы выяснить, являются ли эти отклонения значимыми или они связаны с неправомерностью использования выражения (12.2.7) и метода масштабной частицы при малых значениях L, исследовались термодинамические, структурные и транспортные характеристики системы твердых сфер при расстояниях между ограничивающими поверхностями, сравнимыми с размерами пристеночных слоев. Для выполнения расчетов использовались метод Монте-Карло в μVT-ансамбле и метод молекулярной динамики. Величине химического потенциала, который использовался в расчетах Монте-Карло, соответствует значение плотности в объемной фазе $\rho_b\sigma^3 = 0{,}5$. Давление при этой плотности $P\sigma^3/kT = 1{,}6$.

В рамках метода Монте-Карло согласно (12.1.10) давление определяется путем экстраполяции микроплотности с тем, чтобы найти его как величину микроплотности на ограничивающих поверхностях. В методе молекулярной динамики возможен и прямой расчет давления на ограничивающие поверхности в соответствии с выражением (12.1.9). Средняя плотность системы при этом берется из расчета методом Монте-Карло в μVT-ансамбле. Результаты расчета давления на ограничивающие поверхности приведены на рис. 12.9 и в табл. 12.5. Наблюдаются осцилляции давления, амплитуда которых уменьшается по мере увеличения расстояния L.

Из приведенных данных следует, что если поместить две пластинки в жидкость, то при малых расстояниях между ними значения давления на пластинку со стороны ограниченной системы и объемной фазы могут быть различными. Эта разность давлений называется расклини-

Таблица 12.5. Свойства ограниченных систем твердых сфер

L/σ	N	η	$P\sigma^3/kT$	τ_c	$\tau^\ominus$	D
0,5	14	0,586	1,45	0,26	0,24	0,114
1,0	18	0,377	1,77	0,29	0,34	0,151
1,5	26	0,363	1,59	0,25	0,36	0,183
2,5	38	0,318	1,67	0,20	0,29	0,147
∞	64	0,262	1,62	0,183	0,278	0,140
Теория	Энскога	0,262	1,64	0,185	0,277	0,139

Примечание. Оценки проводились вдоль направлений, по которым накладывались периодические граничные условия.

вающим давлением [92]. Оно возникает при перекрытии пристеночных слоев, и такие пленки, в которых существенны эффекты взаимного влияния границ, называют тонкими пленками. Зависимость расклинивающего давления от толщины тонкой пленки описана теоретически для случая, когда толщина пленки существенно превышает молекулярные размеры и возможно применение макроскопического подхода [10]. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что в тонких пленках, поперечные размеры которых сравнимы с размерами молекул, возникают осцилляции расклинивающего давления. Этот эффект обусловлен структурной перестройкой в системе и связан с изменением характера кооперативных явлений при переходе от трехмерного к квазидвухмерному случаю. В тонких пленках толщиной порядка молекулярных размеров становится несущественным вклад дальнодействующей части потенциалов взаимодействия вдоль ограниченного направления. Поэтому следует ожидать, что при этих условиях модельная система частиц с жестким кором, учитывающая только короткодействующие силы отталкивания, адекватно описывает энтропийные изменения в реальных системах. Выполненные эксперименты [515] действительно обнаруживают осцилляции расклинивающего давления в рассматриваемых условиях, имеющие энтропийную природу. Характер измеренной зависимости расклинивающего давления от толщины пленки полностью совпадает с данными наших расчетов (см. рис. 12.9).

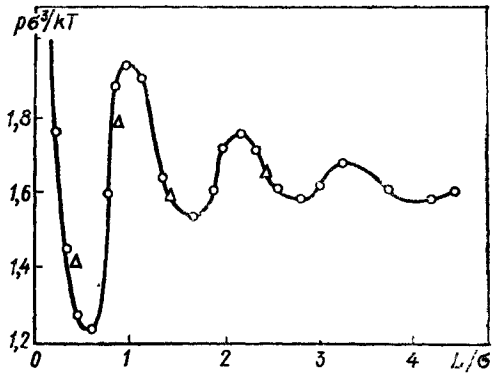


Рис. 12.9. Зависимость давления на ограничивающие поверхности от расстояния между ними:
○ — метод Монте-Карло; Δ — метод молекулярной динамики.

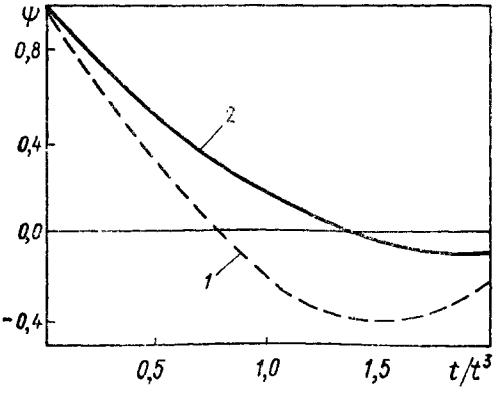


Рис. 12.10. Зависимость от времени автокорреляционной функции скорости вдоль ограниченного направления:
1 — $L = 0{,}5\sigma$; 2 — $L = 1{,}5\sigma$.

На рис. 12.10 показана зависимость от времени автокорреляционной функции скорости вдоль ограниченного направления. При уменьшении L время, за которое автокорреляционная функция обращается в нуль, сокращается.

Как видно из табл. 12.5,

значения коэффициента самодиффузии вдоль направлений, по которым накладывались периодические граничные условия, найденные при малых временах, совпадают в пределах статистических ошибок усреднения. Существенное отличие наблюдается при малых значениях L. Немонотонный характер зависимости коэффициента самодиффузии от поперечного размера (см. табл. 12.5) указывает на изменение коллективного движения частиц при взаимном влиянии границ.

§ 4. Метод молекулярной динамики для систем несферических частиц с жестким кором

В предыдущих главах изучались системы частиц сферической формы, т. е. влияние внутренней структуры частиц на свойства системы не учитывалось. Существуют два подхода, позволяющие рассматривать системы частиц с внутренней структурой [279]. В первом из них частицы рассматривают как твердые выпуклые тела; межчастичный потенциал взаимодействия в этом случае зависит от кратчайшего расстояния между поверхностями двух тел. Другой подход предполагает частицу как совокупность силовых центров. Простейшей моделью является система жестких молекул, атомы которых взаимодействуют как твердые сферы:

$$u(\Gamma_i, \Gamma_j) = \sum_{\nu,\mu} \varphi_{\nu\mu}(r_{\nu\mu}),$$
$$\varphi_{\nu\mu}(r_{\nu\mu}) = \begin{cases} 0, & r_{\nu\mu} > \sigma_{\nu\mu}, \\ \infty, & r_{\nu\mu} < \sigma_{\nu\mu}, \end{cases} \tag{12.4.1}$$

где $r_{\nu\mu}$ — расстояние между атомами; суммирование ведется по силовым центрам i-й и j-й молекул; $\Gamma_i = \{\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\Omega}_i\}$; $\mathbf{R}_i$ — координаты центра инерции i-й молекулы; $\boldsymbol{\Omega}_i$ определяет ее ориентацию; $\sigma_{\nu\mu}$ — параметры потенциала, для которых предполагается выполнение условия аддитивности: $\sigma_{\nu\mu} = (\sigma_{\nu\nu} + \sigma_{\mu\mu})/2$.

Система частиц с взаимодействием (12.4.1) получила название базисной системы взаимодействующих силовых центров (БСВСЦ) [279]. В этом параграфе предложен алгоритм, реализующий метод молекулярной динамики для БСВСЦ, моделирующей трехатомные молекулы на плоскости.

Пусть в системе имеют место только парные столкновения атомов двух взаимодействующих молекул. Предположим, что в момент времени t произошло столкновение первого атома рассматриваемой молекулы, т. е. на него действует некоторая внешняя сила. Уравнения движения для атомов молекулы имеют вид

$$m_1\ddot{\mathbf{r}}_1 = \mathbf{F} + \mathbf{f}_1, \quad m_2\ddot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{f}_2, \quad m_3\ddot{\mathbf{r}}_3 = \mathbf{f}_3, \tag{12.4.2}$$

где $\mathbf{f}_\nu$ — сила, действующая на ν-й атом со стороны остальных атомов данной молекулы. Поскольку внутримолекулярные силы не дают вклада в приращение скорости центра инерции $\Delta\mathbf{v}$ для промежутка времени h, на протяжении которого молекула испытывает только одно

столкновение, то имеем

$$\sum_{\nu} m_\nu \Delta \mathbf{v} = h\mathbf{F}. \tag{12.4.3}$$

Так как молекула жесткая, то, учитывая равенство нулю полного момента внутримолекулярных сил, для приращения угловой скорости вращения $\Delta\omega$ в системе центра масс молекулы в двумерном случае получим

$$\Delta\omega = (\mathbf{b} \times \Delta\mathbf{v})/I,$$
$$\mathbf{b} = \left(\sum_{\nu} m_\nu - m_c\right)\boldsymbol{\rho}_c - \sum_{\nu \neq c} m_\nu \boldsymbol{\rho}_\nu, \tag{12.4.4}$$

где $\boldsymbol{\rho}_\nu$ — координаты ν-го атома в системе центра масс; $I = \sum_{\nu} {}_\nu m_\nu \rho_\nu^2$; c — индекс столкнувшегося атома. В соответствии с (12.4.3) для сталкивающихся i-й и j-й молекул имеем

$$\Delta\mathbf{v}_i = -\Delta v_j = \Delta\mathbf{v}. \tag{12.4.5}$$

Задав $\Delta\mathbf{v}$, определим закон взаимодействия молекул. Пусть

$$\Delta\mathbf{v} = \varepsilon\mathbf{r}, \quad \mathbf{r} = (\mathbf{r}_{j\beta} - \mathbf{r}_{i\alpha})/|\mathbf{r}_{j\beta} - \mathbf{r}_{i\alpha}|. \tag{12.4.6}$$

Здесь ε — константа; $\mathbf{r}_{i\alpha}$, $\mathbf{r}_{j\beta}$ — векторы, определяющие местоположение столкнувшихся атомов в лабораторной системе. Полная энергия молекулы для принятой модели имеет вид

$$E = \frac{1}{2}\sum_{\nu} m_\nu u^2 + \frac{1}{2} I\omega^2,$$

где $\mathbf{v}$ — скорость центра масс; ω — угловая скорость молекулы. Выражение для константы ε в (12.4.6) найдем из закона сохранения полной энергии при столкновении:

$$\varepsilon = \Big[\sum_{\nu} m_\nu ((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)\,\mathbf{r}) + (\omega_j \mathbf{b}_j \times \mathbf{r}) -$$
$$- (\omega_i (\mathbf{b}_i \times \mathbf{r}))\Big] \Big/ \Big[\sum_{\nu} m_\nu + ((\mathbf{b}_i \times \mathbf{r})^2 + (\mathbf{b}_j \times \mathbf{r})^2)/2I\Big]. \tag{12.4.7}$$

Выражения (12.4.4), (12.4.6), (12.4.8) описывают столкновение молекул, при котором выполняются все законы сохранения. Момент столкновения определяется условием

$$|\mathbf{r}_{i\alpha}(t) - \mathbf{r}_{j\beta}(t)| \leqslant \sigma_{\alpha\beta}. \tag{12.4.8}$$

Каждая молекула представляет собой три диска, центры которых расположены в вершинах прямоугольного равнобедренного треугольника. За единицу длины σ возьмем длину катета. Массы дисков, центры которых находятся в вершинах острых углов, полагаются равными величине m. Ее мы возьмем в качестве единицы массы. Массу диска, лежащего в вершине прямого угла, положим равной $16m$, диаметр диска выбран $2{,}8\sigma$, что равно отношению диаметра вандерваальсовой сферы кислорода к длине связи кислород — водород в воде. Диаметры

двух других дисков брались равными 2,4σ, что равно отношению диаметра вандерваальсовой сферы водорода к той же длине связи. В расчетах использовались безразмерные переменные. Все геометрические размеры брались в единицах σ, массы — в единицах m, реальное время t связано с безразмерной величиной

$$\tau = \frac{1}{\sigma}\sqrt{\frac{kT}{m}}\,t. \qquad (12.4.9)$$

Для определения местоположения атомов каждой молекулы использовалась следующая схема интегрирования уравнений движения с постоянным шагом по времени Δt. Пусть в момент времени t известны координаты центра инерции i-й молекулы $\mathbf{R}_i(t)$, его скорость $\mathbf{v}_i(t)$, угловая скорость $\omega_i(t)$ вращения вокруг оси, проходящей через центр инерции молекулы, а также координаты атомов молекулы в системе центра инерции, направление осей которой совпадает с направлением осей лабораторной системы. В нашей модели атомы жестко связаны в соответствии с видом потенциала (12.4.1), силы на частицу действуют только в момент столкновения. Тогда, определяя новое местоположение центра инерции и угол, на который повернутся атомы в системе центра инерции: $\mathbf{R}_i(t+\Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\,\Delta t$, $\varphi_i = \omega_i(t)\,\Delta t$, находим координаты атомов в лабораторной системе в момент времени $t + \Delta t$, т. е. $\mathbf{r}_{iv}(t+\Delta t) = \rho_{iv}(t+\Delta t) + \mathbf{R}_i(t+\Delta t)$. После проверки условия (12.4.8) скорости центров инерций и угловые скорости столкнувшихся молекул изменяются в соответствии с (12.4.4), (12.4.6). Следует отметить, что шаг интегрирования по времени Δt надо выбирать достаточно малым, чтобы в системе были только парные столкновения атомов.

Фактор сжимаемости z для системы с потенциалом межчастичного взаимодействия (12.4.1) в рамках метода молекулярной динамики можно определить с помощью теоремы вириала:

$$z = \frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{N\langle v^2\rangle t}\sum_c \varepsilon(\mathbf{r}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)). \qquad (12.4.10)$$

Здесь суммирование идет по столкновениям за время t; $\mathbf{R}_i$, $\mathbf{R}_j$ — координаты центров инерции сталкивающихся молекул; $\mathbf{r}$ и ε определяются по (12.4.6), (12.4.7).

В расчетах свойств объемной фазы использовались периодические граничные условия на центры масс молекулы.

§ 5. Свойства систем несферических частиц с жестким кором

В расчетах свойств систем частиц с потенциалом взаимодействия (12.4.1) безразмерная плотность η выбиралась равной 0,32, что соответствует $\rho\sigma^2 = 0{,}033$. Число частиц в элементарной ячейке $N = 36$. На основании предварительных расчетов была выбрана величина шага интегрирования по времени $\Delta\tau = 0{,}1$ безразмерных единиц τ. Расчеты проводились на протяжении 10^4 шагов, интересующие величины усреднялись на последних $5 \cdot 10^3$ шагах. Значения статистических ошибок порядка 0,01—0,03.

Таблица 12.6. **Средние времена столкновений различных типов в безразмерных единицах τ**

Система	Тип столкновения		
	1—1	2—2	1—2
Неограниченная	42	5,3	7,2
Ограниченная	54	8,5	12,0

Примечание. Тип 1—1 соответствует столкновениям атомов, лежащих в вершинах прямого угла; 2—2 — столкновениям атомов при вершинах острых углов; 1—2 — столкновениям атомов разных типов.

Таблица 12.7. **Свойства базисной системы взаимодействующих силовых центров**

Система	η	$P\sigma^2/kT$	τ_c	τ^θ	D
Неограниченная	0,32	0,073	2,8	6,3	0,35
Ограниченная $L\sigma_{эфф}^{-1} = 3,2$	0,32	0,058	4,5	7,5	0,42

Распределение скоростей частиц на протяжении нескольких сот шагов переходит от первоначального к максвелловскому. В системе возможны столкновения трех типов (табл. 12.6). Число столкновений линейно зависит от времени. Учет внутренней структуры сталкивающихся частиц приводит к уменьшению времени столкновения по сравнению с системами частиц сферической формы той же плотности η (табл. 12.7, 12.8).

В случае молекул, форма которых близка к сферической, описание БСВСЦ можно свести к модели твердых сфер с эффективным диаметром, определяемым из условия равенства объемов молекулы и твердой сферы [279], т. е. эквивалентная система твердых дисков должна иметь ту же безразмерную плотность η. Для принятой модели молекулы эффективный диаметр $\sigma_{эфф}$ равновеликого по площади диска равен $3{,}52\sigma$. Среднее расстояние между центрами масс сталкивающихся молекул, полученное на усредняемом участке, равно $3{,}55\sigma$. Используя (12.4.10), для фактора сжимаемости неограниченной системы молекул получено значение 2,21, что хорошо согласуется с величиной 2,25 для эквивалентной системы твердых дисков. Эти два результата свидетельствуют о согласованности данных, полученных для БСВСЦ методом молекулярной динамики, с имеющимися модельными подходами [10, 279].

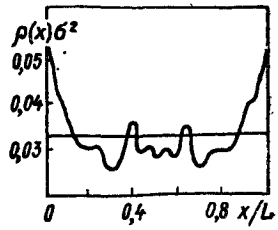


Рис. 12.11. Микроплотность центров масс частиц вдоль ограниченного направления.
Значение средней плотности $\rho\sigma^2 = 0{,}033$.

Введенный эффективный диаметр молекулы позволяет выбрать для сравнения

Таблица 12.8. **Свойства систем твердых дисков**

Система	η	$P\sigma^2/kT$	τ_c	τ^*	D
Неограниченная	0,32	0,069	5,6	5,3	0,29
Ограниченная	0,36	0,091	4,4	4,1	0,22
$L\sigma_{эфф}^{-1} = 3{,}5$	0,36	0,060	6,6	6,4	0,35

ограниченную систему твердых дисков. Результаты расчета методом молекулярной динамики свойств неограниченной и ограниченной базисной системы взаимодействующих силовых центров, моделирующей трехатомные молекулы на плоскости, представлены в табл. 12.7. Для сравнения в табл. 12.8 приведены результаты расчета системы твердых дисков. Как видно из этих таблиц, свойства неограниченной БСВСЦ и эквивалентной системы твердых дисков близки, характер их изменения при переходе к ограниченной фазе для обеих систем одинаков. Временная зависимость автокорреляционной функции скорости центров масс молекул имеет тот же вид, что и для эквивалентной системы твердых дисков (см. рис. 12.4) в том же интервале относительного времени t/t^*.

При выбранном взаимодействии с границами (12.1.8) давление на ограничивающую поверхность связано с микроплотностью (12.1.10). Значение микроплотности на границе 0,055 (рис. 12.11) хорошо согласуется с давлением, найденным прямым расчетом в соответствии с (12.1.9) (см. табл. 12.7). Увеличение коэффициента самодиффузии для ограниченного случая свидетельствует о том, что немонотонное поведение коэффициента самодиффузии в зависимости от размеров ограниченной системы наблюдается для систем частиц, имеющих внутреннюю структуру и вращательные степени свободы, в той же степени, что и для систем твердых сфер.

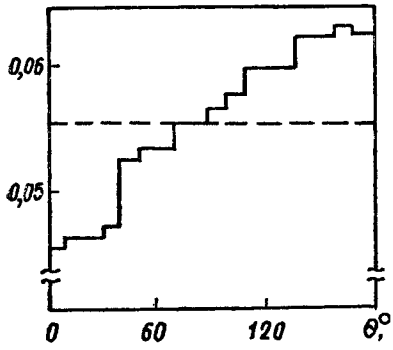


Рис. 12.12. Распределение угла θ между осью симметрии молекулы и направлением, перпендикулярным к границе.

Отличительной особенностью систем частиц с внутренней структурой является наличие выделенных направлений в молекуле (рис. 12.12). Для неограниченной системы все направления равновероятны, тогда как для молекул в пристеночных слоях характерна ориентационная упорядоченность.

Из приведенных результатов следует, что учет внутренней структуры частиц, форма которых близка к сферической, и вращательных степеней свободы существенно не меняет термодинамических и транспортных свойств по сравнению с жестким ко-

ром. Качественно новым является наличие в ограниченных системах частиц с потенциалом взаимодействия (12.4.1) структурных изменений, которые ведут к ориентационной упорядоченности.

§ 6. Пуассоновская модель переноса ионов в каналах

Вопрос транспорта ионов, молекул воды и других малых молекул через мембраны и полупроницаемые перегородки имеет большое практическое значение. Эти процессы широко распространены в природе, очень важны в биологических процессах. Технологические установки по очистке воды, основанные на использовании синтетических полупроницаемых мембран, используются для опреснения морской воды, обработки сточных вод, обессоливания солоноватых вод, для получения ультрачистой воды в медицине, фармакологии, электронной промышленности. Технология очистки воды является самой крупной в мире промышленной технологией, однако отсутствие хорошо изученной теории прохождения ионов через поры мембран и методов определения зависимости их распределения в мембранной фазе от величины и свойств пор затрудняет научно обоснованный подход к выбору материала и конструкции мембран, созданию более эффективных технологий очистки воды [10].

Решение фундаментальных проблем селективности — необходимое условие дальнейшего развития мембранной технологии. Эффективное решение этих проблем возможно лишь при проведении фундаментальных исследований на основе различных разделов теоретической физики — равновесной и неравновесной статистической физики, физической кинетики, механики сплошных сред, теории растворов электролитов и неэлектролитов, теории структуры воды и граничных слоев воды и т. д., физико-химии полимеров и коллоидной науки. Успехи технологии опреснения обратным осмосом преимущественно связаны с использованием анизотропных ацетатцеллюлозных мембран. До настоящего времени не удалось получить мембраны, обладающие существенными преимуществами по сравнению с ацетатцеллюлозными. Для интенсификации обратноосмотического опреснения существенно важно создать мембраны, селективность которых не ниже, чем у ацетатцеллюлозных, но гидродинамическая проницаемость при этом значительно выше. В связи с этим обращает на себя внимание эмпирическая зависимость, установленная на основе анализа характеристик разнообразных мембран: повышение проницаемости обычно сопровождается снижением селективности. Повышение проницаемости возможно за счет увеличения пористости или среднего радиуса пор. По-видимому, значительное увеличение пористости (по крайней мере на основе ацетатцеллюлозы) при сохранении очень малого среднего радиуса пор затруднительно, а увеличение среднего радиуса пор неизбежно ведет к снижению селективности.

Последнее утверждение является следствием малого радиуса действия поверхностных сил, под влиянием которых понижается концентрация ионов в поровом растворе, а следовательно, и в фильтрате. Не исключено поэтому, что уширение пор по сравнению с их средним размером в ацетатцеллюлозных мембранах, необходимое для повы-

шения гидродинамической проницаемости, неизбежно приведет к снижению селективности. В подобной ситуации целесообразно исследовать механизм ионной селективности опреснительных мембран. Тогда на основе познанного механизма можно будет сформулировать более четкие рекомендации для синтеза и синтезировать мембраны, более эффективные в опреснении. Исследования механизма обратного осмоса должны включать: разработку теории обратного осмоса с использованием различных методов теоретической физики; направленный синтез мембран, а также их модифицирование с целью максимального приближения модельных мембран к математическим моделям, поддающимся теоретическому анализу; разработку комплекса экспериментальных методов, позволяющих получать однозначную информацию о механизме ионной селективности и экспериментальную проверку теорий на этой основе.

Количественная проверка теорий и установление механизма ионной селективности при экспериментировании с существующими мембранами крайне затруднены сложной геометрией порового пространства и отсутствием количественной информации о свойствах полимера, влияющих на состояние воды в мембране. Основным условием успешного преодоления трудностей, связанных с количественной проверкой механизмов ионной селективности, является осуществление синтеза модельных мембран, достаточно близких по ряду существенных характеристик математическим моделям мембран, для которых развивают количественную теорию селективности.

Одна из основных задач здесь состоит в получении мембран с возможно более простой геометрией порового пространства. В настоящее время известны пути получения мембран с прямыми цилиндрическими порами малого радиуса, достаточного для обеспечивания ионной селективности. Важно также регулировать концентрацию активных центров, влияющих на структуру воды в порах (например, OH-группы), и концентрацию ионогенных групп. Этого можно достичь, используя для синтеза полимеры с известной различной концентрацией активных центров или же их химической прививкой к мембране.

Модельные системы для изучения механизмов селективности могут быть созданы на основе динамических мембран. Достоинство этого метода моделирования заключено в возможности получения однородной структуры мембран как по составу, так и пространственному строению и толщине, а также в возможности регулирования и контроля зарядов и гидрофильных свойств.

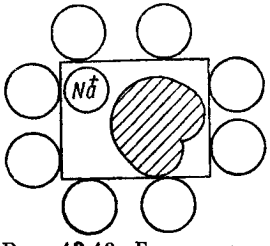


Рис. 12.13. Гипотетическая модель ионного канала биологических мембран (Na-канал).

Перенос ионов и молекул воды через каналы мембран имеет фундаментальное значение для живых клеток. Для его описания обычно используют модели ионных каналов, образованных гидратированными макромолекулярными группами. Теоретические исследования прохождения ионов в узких порах важны для понимания принципов функционирования биологических мембран, про-

цессов передачи нервного импульса, электрических и энергетических процессов внутри клетки, процессов мышечного сокращения и т. д. Это очень сложный, до конца неизученный комплекс процессов, требующий всего разнообразия теоретических и экспериментальных методов для его исследования. Отсутствие однозначного понимания природы ионной селективности в большой степени обусловлено тем, что структура поверхности пор и свойства воды вблизи этой поверхности изучены недостаточно полно. Поэтому большинство моделей ионной селективности не учитывает в явном виде взаимодействия между ионами, молекулами воды и активными центрами поверхности. Обычно канал моделируется осциллирующей потенциальной кривой без конкретизации его структурных особенностей [79, 127, 167]. Подобные описания моделей ионных каналов и модели ионного транспорта, а также обширная библиография содержатся в работах [79, 167, 128].

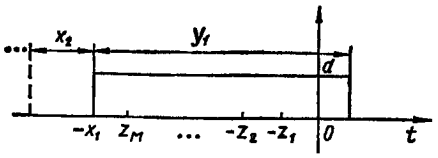


Рис. 12.14. Пуассоновское распределение импульсов.

До сих пор, к сожалению, не имеется детальной структуры систем, отвечающих за ионный транспорт, поэтому приходится главным образом оперировать модельными структурами (рис. 12.13) ионных каналов, которые строятся исходя из определенного множества экспериментальных данных, а основное количество исследований связано с описанием функций биологических мембран, многие из которых надежно установлены экспериментально.

Ионные токи через молекулу, индуцируемые гормонами, например ацетилхолином, связанные с изменением проницаемости одиночных ионных каналов, являются экспериментально хорошо определяемыми величинами. В соответствии с экспериментальными данными [142, 305] будем считать, что ток через мембрану, обусловленный числом каналов, открывающихся при сорбции молекулы ацетилхолина, представляет собой случайную последовательность импульсов одинаковой амплитуды d с экспериментальным распределением длин

$$\rho(y) = \frac{1}{a} e^{-y/a} \tag{12.6.1}$$

и интервалов между началом импульса

$$\rho(x) = \frac{1}{b} e^{-x/b}, \tag{12.6.2}$$

определяющего амплитуду $t = 0$, и точкой $t = 0$, где расположено еще m импульсов (рис. 12.14). Находим также

$$W_1^0 = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{b} \int_0^\infty e^{-x_1/b} dx_1 \frac{1}{a} \int_{x_1}^\infty e^{-y_1/a} dy_1 \frac{1}{b} \int_0^\infty e^{-x_2/b} dx_2 \ldots, \tag{12.6.3}$$

$$W_1^0 = \frac{1}{b} \int_0^\infty \exp\left[-x_1\left(\frac{1}{b} + \frac{1}{a}\right) - \frac{a}{b} e^{-x_1/a}\right] dx_1. \tag{12.6.4}$$

Формулы для $W_1^{(m)}$ при $m > 1$ имеют вид

$$W_1^{(m)} = \frac{1}{b}\int_0^{\infty} \exp\left[-x_1\left(\frac{1}{b}+\frac{1}{a}\right)-\frac{a}{b}e^{-x_2}\right]\frac{1}{b_m}\int_0^{x_1}(1-e^{z_m/a})\times$$

$$\times\, dz_m \int_0^{z_m}(1-e^{-z_{m-1}/a})\,dz_{m-1}\ \ldots\ \int_0^{z_2}(1-e^{-z_1/a})\,dz_1.$$

Поскольку

$$\int_0^{r}(1-e^{-t_1/a})\,dt_1\int_0^{t_1}(1-e^{-t_2/a})\,dt_2\ \ldots\ \int_0^{t_{k-1}}(1-e^{-t_k/a})\,dt_k =$$

$$= \frac{1}{k!}\left[\int_0^{r}(1-e^{s/a})\,ds\right]^k$$

при $k = 1, 2, \ldots$, то $W_1 = \frac{a}{b}e^{-a/b}$. Аналогично получаем

$$W_k = \frac{1}{k!}\left(\frac{a}{b}\right)^k e^{-a/b}, \quad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{12.6.5}$$

Формула (12.6.5) представляет собой аналог распределения Пуассона

$$p(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!}e^{-\bar{n}}, \tag{12.6.6}$$

которое дает вероятность осуществления n событий пуассоновского потока на временном интервале со средним числом событий, равным $\bar{n}$. В (12.6.5) роль $\bar{n}$ играет средняя амплитуда потока импульсов, отнесенная к d и равная a/b (см. [305]).

Таким образом, можно считать, что (12.6.5) является следствием допущения (12.6.1) об экспоненциальном распределении длин импульсов, точно так же, как (12.6.6) следует из (12.6.2).

Для реализации случайного процесса с конечным числом M импульсов формула (12.6.5) позволяет предсказать число превышений M_k порога C_k в данной реализации $M_k \simeq W_k M$.

В вычислительном моделировании рассматриваемого случайного процесса длины y_i импульсов и интервалы x_i определялись как $y_i = a \ln\frac{1}{\zeta_i}$, $x_i = b \ln\frac{1}{\eta_i}$, где ζ_i и η_i — случайные числа на интервале [0, 1]. Найденные таким путем числа M_k для реализации процесса с $M = 10^5$ и результаты расчета по (12.6.5) приведены в табл. 12.9.

Рассмотрим вероятность превышения порога пуассоновским потоком импульсов фиксированной длины с равномерными распределениями амплитуд. Ранее в [65] для пуассоновского потока пересекающихся импульсов длины l со случайными распределениями в интервале [0,1] была получена формула для вероятности превышения

порога c $(0 \leqslant c \leqslant 1)$:

$$P_+(c) = $$

$$= e^{-l/b} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{cl}{b}\right)^m \frac{1}{(m!)^2} \left(1 - \frac{c}{m+1}\right), \tag{12.6.7}$$

где b — среднее значение случайного интервала между началами соседних импульсов.

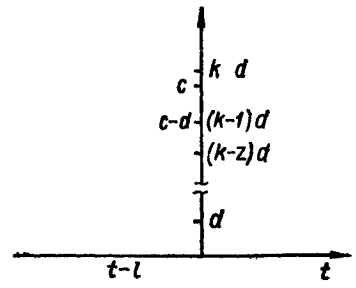


Рис. 12.15. Превышения порогов пуассоновского случайного процесса.

Ниже будет получено обобщение формулы (12.6.7) для произвольных значений порога c [113]. Для общности будем считать, что амплитуды импульсов распределены равномерно в интервале $[0, d]$. Пусть $(k-1)d \leqslant c \leqslant kd$ и $k \geqslant 2$. Если порог превышен в момент времени t (начало импульса) в некоторой реализации случайного процесса, то, очевидно (рис. 12.15), что число N импульсов, предшествующих данному и начинающему в интервале $[t-l, t]$, должно быть не менее $(k-1)$. Их суммарная амплитуда может находиться в интервалах $[c-d, (k-1)d]$, $[(k-1)d, c]$. Используя формулу для плотности вероятности суммы независимых случайных величин [247], равномерно распределенных в интервале $[0, d]$

$$f_N^k(x) = \frac{1}{d^N (N-1)!} \sum_{r=0}^{k-1} (-1)^r C_N^r (x - rd)^{N-1} \tag{12.6.8}$$

для $(k-1)d < x < kd$, $1 \leqslant k \leqslant N$, $N \geqslant 1$, получаем выражение для искомой вероятности

$$P_k(c) = e^{-l/b} \sum_{N=k-1}^{\infty} \left(\frac{l}{b}\right)^N \left[\int_{c-d}^{(k-1)d} f_N^{k-1}(x)\,dx + \int_{k-1}^{c} f_{N+1}^k(x)\,dx\right] \frac{1}{d} \int_{c-x}^{d} dr, \tag{12.6.9}$$

Таблица 12.9. Сравнение характеристик случайного процесса при $M = 10^5$

k	$a=1$	$b=3$	$a=2$	$b=1$
	теория	ЭВМ	теория	ЭВМ
0	71 653	71 389	13 533	13 615
1	23 884	23 983	27 067	27 145
2	3980	4142	27 067	26 949
3	442	435	18 044	17 866
4	37	46	9022	8941
5	2,5	5	3609	3678
6	—	—	1203	1282
7	—	—	343	393
8	—	—	86	101
9	—	—	19	28

где $(l/b)^N\,(1/N!)\,e^{-l/b}$ — вероятность обнаружения импульсов данного пуассоновского потока на отрезке длиной l.

Формула (12.6.9) после упрощения принимает вид

$$P_k(c) = e^{-l/b}\left[\sum_{r=0}^{k-1}\frac{(-1)^r}{r!}\left\{\left[\frac{l(c-rd)}{bd}\right]^{r/2} I_r\left(2\sqrt{\frac{l(c-d)}{bd}}\right) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{b}{l}\left[\frac{l(c-rd)}{bd}\right]^{(r+1)/2} I_{r+1}\left(2\sqrt{\frac{l(c-rd)}{bd}}\right) + \cdots\right]\right], \quad (12.6.10)$$

где $I_r(y)$ — модифицированные функции Бесселя. Аналогично для $k = 1$ получаем

$$P_1(c) = e^{-l/b}\left\{I_0\left(2\sqrt{\frac{lc}{bd}} - \sqrt{\frac{bc}{ld}}\, I_1\left(2\sqrt{\frac{lc}{bd}}\right)\right\}\right., \quad (12.6.11)$$

что совпадает с (12.6.5), если $d = 1$.

С целью проверки формул (12.6.10) и (12.6.11) было проведено вычислительное моделирование случайного процесса с числом импульсов $M = 10^5$. Были найдены вероятности $\tilde{P}(c_j)$ превышения прогонов $c_j = (j-1)\,d/3$ $(j = 1, 2, 3, \ldots)$ как отношения числа P_j превышений порога c_j к M:

$$\tilde{P}(c_j) = P_j/M. \quad (12.6.12)$$

Интервалы a_i между началами импульсов и амплитуды b_i импульсов задавались как $a_i = b \ln \frac{1}{\zeta_i}$, $b_i = d\eta_i$, $i = 1, 2, 3, \ldots N$, где ζ_i и η_i — случайные числа на $[0,1]$. Расчеты проводились для двух наборов параметров (табл. 12.10).

В этом параграфе приведены результаты чисто функционального описания некоторых аспектов ионного транспорта без привлечения сведений о конкретной структуре ионных каналов. В § 7 будет представлена конкретная модель ионного канала — так называемой водной поры атомных размеров.

Таблица 12.10. **Сравнение характеристик случайного процесса с результатами численного моделирования**

	$l = b = d = 1$		$l = 2,\ b = d = 1$	
	теория	ЭВМ	теория	ЭВМ
0	0,37	0,366	0,135	0,135
1/3	0,36	0,356	0,180	0,179
2/3	0,32	0,321	0,219	0,220
1	0,25	0,254	0,251	0,251
4,3	0,17	0,172	0,223	0,222
5/3	0,10	0,103	0,181	0,182
2	0,057	0,0568	0,135	0,136

§ 7. Построение модели ионного канала, выстланного молекулами воды. Водная пора атомных размеров *

Как отмечалось в § 6, в исследованиях транспорта ионов и малых молекул в основном преобладает функциональный подход. Имеющийся обширный экспериментальный материал, однако, в настоящее время не позволяет построить детальную структуру биологических систем, отвечающих за транспорт. Одна из наиболее распространенных гипотез предполагает, что ионный транспорт в биологических мембранах осуществляется через специфические ионные каналы, обладающие высокой избирательностью к определенным сортам ионов. Состав и структура этих каналов до настоящего времени обсуждаются. Ионные каналы выполняют две основные функции: делают мембрану селективной и управляемой электрическим полем. Полученный размер ионных каналов настолько мал, что транспорт частиц носит одноряднный характер. В каналах ионы могут двигаться в частично гидратированном состоянии. Транспорт ионов в каналах осуществляется очень быстро, что противоречит диффузионным механизмам ионного транспорта. Так, на прохождение канала ионы затрачивают порядка 10^{-8} с, что очень близко к периоду обмена молекул воды возле иона. Ионные каналы обладают аномально высокой проницаемостью.

В большинстве имеющихся моделей ионной селективности не учитываются в явном виде взаимодействия между ионами, молекулами воды и активными молекулярными группами поверхности канала. В расчетах канал обычно представляют в виде набора энергетических барьеров и ям, не подразумевая конкретной физической картины структурных особенностей канала, которые формируют энергетический профиль. Принято считать, что основной вклад в энергетический барьер для проникновения иона в пору связан с энергией его полной или частичной дегидратации. Величина этого барьера может быть уменьшена, если молекулярные группы, связанные с поверхностью поры, могут замещать молекулы воды в гидратной оболочке иона [167].

Описания селективных свойств мембран также связывают с представлениями о размере пор, химическом сродстве, размере и гидратации ионов, координационных числах гидратации и т. д.

В биологических мембранах свойства ионных каналов могут изменяться в ответ на приложенное внешнее воздействие, каким может быть, например, электрическое поле. Изменения, связанные с управлением проницаемостью каналов для ионов, обычно называют «воротными» [167]. «Воротные» процессы обусловлены переносом заряда, который не является ионным током. Предложено несколько механизмов этого явления, один из которых связывает природу носителей воротного тока с переносом электронов по мембранным белкам [187, 188]. Исследования свойств водных систем [10] показывают, что эффект увеличения проводимости в капиллярных системах по сравнению с объемной фазой раствора электролита в значительной степени опре-

* § 7—9 написаны совместно с В. Н. Семяновским.

деляется ростом протонной проводимости вблизи ограничивающих поверхностей. Это объясняется как образованием водородных цепочек, связанных молекул воды вдоль поверхности, так и увеличением числа протонов в ограниченных слоях. Поэтому можно полагать, что заметный вклад в воротный ток может вносить перенос протона.

Одним из следствий повышенной протонной проводимости вблизи границы является вывод о том, что при пропускании тока через капиллярную систему, разделяющую два раствора, со стороны отрицательного электрода должно происходить закисление вблизи мембранной фазы, а с противоположной — защелачивание. Этот эффект наблюдался в лабораторных условиях и в последнее время начинает применяться для одновременного получения кислот и щелочей в промышленных условиях.

Процесс, в результате которого при положении электрического поля создается асимметрия кислотности по обе стороны мембраны, является стационарным. Поэтому в мембранных слоях за счет избытка ионов по отношению к объемной фазе раствора возможно облегчение дегидратации ионов, проходящих через каналы мембран. В этом случае не требуется прибегать к введению специфических молекулярных групп в структуре канала, ответственных за понижение барьера дегидратации.

Структурная модель ионного канала с гидрофильными специфическими молекулярными группами, широко обсуждаемая в литературе [167], показана на рис. 12.13. Модель представляет собой пору атомного масштаба, образованную мембранным белком и содержащую в данном случае восемь открытых заряженных групп атомов О в устье поры, которое является селективным центром для прохождения иона натрия с одной молекулой воды. Недостаток такого рода структурных моделей гидрофильных пор заключается прежде всего в том, что они учитывают только равновесные состояния, а особенностью ионной проницаемости являются ее сложные кинетические характеристики. Кроме того, указанные сложные модели не учитывают роль воды в этих процессах, хотя известно, что для биологических и синтетических мембран характерны высокое содержание воды [227] и ее высокая проницаемость [45]. Также важно учесть, что вблизи поверхности поры гидратированная на мембранных белках вода имеет характеристики, заметно отличающиеся от объемных. Для слоев воды вблизи поверхности характерно пространственное и ориентационное упорядочение ее молекул. Возникновение осцилляций локальной плотности в этой системе приводит к деформации водородных связей, происходит их перестройка с образованием квазидвумерных структур.

Одним из следствий изменения структуры воды в таких слоях является анизотропия ее транспортных характеристик. Изменение свойств воды в мембранной фазе оказывает определяющее влияние на селективные характеристики мембран, используемых для опреснения воды методом обратного осмоса [10].

При исследовании кинетических характеристик ионного транспорта необходимо учитывать внутреннюю структуру и нежесткость молекулы воды. При изучении водных растворов как в объемной фа-

зе, так и в капиллярных системах вода часто рассматривается как бесструктурная среда или среда, состоящая из жестких молекул. В этом случае теряется важная информация о свойствах граничных слоев, которые при определенных условиях оказывают доминирующее влияние на природу процессов, протекающих в порах (см., например, [10]).

Плазматические мембраны находятся в жидкокристаллическом состоянии и являются некоторым растворителем. Поэтому скорость проникновения в клетку небольших молекул пропорциональна их распределению в системе масло — вода. Однако проницаемость самой воды через мембрану аномально высока (см. [45]). Для объяснения этого факта предполагают, что в мембране существуют водные поры. Они образованы специальными мембранными белками и заполнены водой [10]. Модель водных пор согласуется с данными о высоком содержании воды в плазматических мембранах (30—50 % их массы [227]). По некоторым оценкам, эффективный поперечный размер пор порядка 10 Å, и занимают они только 0,01—0,1 % всей поверхности мембран.

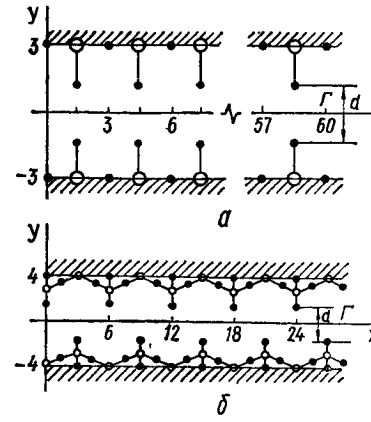


Рис. 12.16. Строение канала, образованного цепочками упорядоченных молекул воды (*а*) и цепочками поляризованных димеров воды (*б*):

d — ширина канала; Г — граница канала; ● — соответствует катиону (ион водорода); ○ — соответствует аниону (ион кислорода).

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные и указанные выше соображения позволяют предположить, что системы транспорта ионов и малых молекул представляют собой поры, образованные белковой молекулой или группой белковых молекул. Внутренняя поверхность поры выстлана структурированной водой. Проницаемость поры определяется диаметром и динамическими характеристиками узкого канала в центре водной поры. Для исследования транспортных характеристик ионов и молекул воды были предложены [18] две модели водного канала. В первой модели канал построен из упорядоченных молекул воды (рис. 12.16, *а*), во второй — из упорядоченных поляризованных димеров воды (рис. 12.16, *б*).

На границах каналов не вводилось дополнительных молекулярных групп, ответственных за воротный механизм. Длины каналов выбирались из условия ослабления взаимного влияния границ. В обоих случаях использовалась двухмерная модель канала, образованного молекулами воды, так как качественно правильное описание канала и его транспортных характеристик можно получить, ограничиваясь двухмерным случаем.

При моделировании каналов и транспорта частиц через них использовалась одна из нежестких моделей молекулы воды — так называемая модель центральных сил [471], которая позволяет учесть

внутренние степени свободы молекул воды и способность молекул воды к автодиссоциации. В этой модели молекула воды представляет собой систему заряженных частиц, содержащую два катиона водорода H^{+q}, (протоны) и анион кислорода O^{-2q}, где $q = -0{,}33e$, с атом-атомными потенциалами взаимодействия:

$$U_{HH}(r) = \frac{36{,}135}{r} + \frac{30}{1+\exp[21{,}97\,(r-2{,}12)]} - 26{,}52\exp[-4{,}72\,(r-1{,}45)^2], \quad (12.7.1)$$

$$U_{OH}(r) = \frac{2{,}664}{r^{14{,}97}} - \frac{72{,}269}{r}, \quad (12.7.2)$$

$$U_{OO}(r) = \frac{144{,}53}{r} + \frac{1{,}697\cdot 10^6}{r^{12}} - \frac{4{,}039\cdot 10^3}{r^6}, \quad (12.7.3)$$

где r — расстояние между частицами (Å); $U(r)$ — потенциальная энергия (ккал/моль). На рис. 12.17 представлены соответствующие графики функций. Сложный вид функций $U_{HH}(r)$ необходим для обеспечения нелинейной геометрии молекулы воды ($\angle$ HOH = 104,5) и соответственно экспериментального значения дипольного момента молекулы воды (1,85D).

Указанные структуры каналов моделируют молекулы воды, адсорбированные на поверхности (активных центрах) мембранного белка (заштрихованная область). Частицы, расположенные на поверхности, жестко закреплены на ней, а остальные свободны и взаимодействуют друг с другом и с закрепленными частицами согласно потенциалам (12.7.1) — (12.7.3). Равновесные структуры каналов получали путем минимизации полной потенциальной энергии системы для двух первоначальных структур, представляющих два крайних случая расположения практически неизменных цепочек молекул воды и цепочек упорядоченных поляризованных димеров воды (см. рис. 12.16).

Обозначение d соответствует эффективному диаметру канала, который для такой неоднородной поверхности имеет в определенной мере условный характер. Тем не менее транспорт частиц осуществляется через указанные каналы с различными диаметрами и для каждого диаметра производилась предварительная минимизация структуры канала.

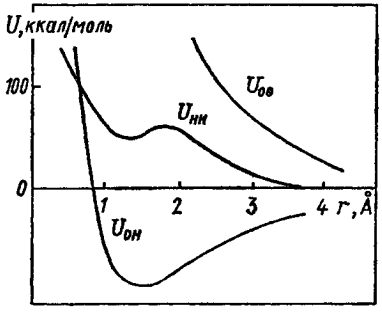


Рис. 12.17. Потенциальные энергии взаимодействия в модели центральных сил.

В расчете использовались каналы со следующим диаметром: 3,5; 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 и 8,5 Å. Обе структуры канала обладают высокой устойчивостью для всех диаметров и не разрушаются в случае сильного электрического поля ($< 10^9$ В/см).

Отметим, что структура первого канала (см. рис. 12.16, *а*) является очень жесткой, имеет небольшое чис-

ло внутренних степеней свободы, а величина углов HOH порядка 90° связана с характером этой структуры. Структура второго канала (см. рис. 12.16, *б*) значительно более мягкая, имеет большое число внутренних степеней свободы, сложнее реагирует на транспорт частиц через канал.

Особенности построения этой структуры обусловлены следующими соображениями. В порах, размеры которых сравнимы с эффективным диаметром молекулы воды, отсутствует экранировка активных центров поверхности поры, поэтому взаимодействие молекул воды с поверхностью может оказывать определяющее влияние на ее структурную организацию. При значительном взаимодействии с активными центрами поверхности должна происходить заметная поляризация димеров воды, что согласуется с экспериментальными данными о возрастании коэффициента диссоциации молекул воды вблизи поверхности.

Предложенные структуры каналов для транспорта ионов и молекул воды являются модельными, однако они построены исходя из определенного набора экспериментальных фактов и данных. Следует отметить, что эти структуры каналов устойчивы.

§ 8. Динамика прохождения частиц в водных порах атомных размеров

Одним из наиболее перспективных методов решения задач прохождения ионов в узких порах является, по-видимому, метод молекулярной динамики, который позволяет связать ионную проницаемость канала с его структурой, микроскопическими свойствами воды и водных растворов в ограниченных объемах [16]. Метод молекулярной динамики заключается в численном интегрировании уравнений движения определенной системы частиц с заданными потенциалами взаимодействия.

Использовались потенциалы взаимодействия, взятые из модели центральных сил [471], а для взаимодействия ионов с молекулой воды они строились в виде суммы кулоновского вклада и вклада в виде короткодействующих сил отталкивания, для которых принималась экспоненциальная зависимость от расстояния:

$$U_{ij}^{\text{отт}} = A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r}, \qquad (12.8.1)$$

где i и j — сорт взаимодействующих частиц; r — расстояние между ними. Значения параметров для ионов взяты из работы [455], а для определения перекрестных параметров использовались комбинационные правила:

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} A_{jj}}, \quad \alpha_{ij} = \frac{\alpha_{ii} + \alpha_{jj}}{2}. \qquad (12.8.2)$$

Уравнения движения имели вид

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = v_i,$$

Таблица 12.11. Значения единиц, используемых в расчетах

Величина	Значение	Единица измерения
Длина	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	см
Масса	$1{,}673688 \cdot 10^{-24}$	г
Энергия	1,0	ккал/моль
Время	$4{,}906 \cdot 10^{-14}$	с
Скорость	$2{,}038 \cdot 10^{9}$	см/с

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = a_i = \frac{1}{m_i} \nabla \sum_{j \neq i} [U_{\text{нн}}(r) + U_{\text{он}}(r) + U_{\text{оо}}(r) + U_{\text{ін}}(r) + U_{\text{іо}}(r)], \tag{12.8.3}$$

где $U_{\text{ін}}$, $U_{\text{іо}}$ — потенциалы взаимодействия ион — водород и ион — кислород. Уравнения записаны в безразмерных переменных (табл. 12.11). При численном интегрировании уравнений движения применялась простейшая разностная схема

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t v_i^n, \quad v_i^{n+1} = v_i^n + \Delta t a_i^{n+1}. \tag{12.8.4}$$

Здесь n — номер шага. Величина шага по времени $\Delta t = 0{,}005$ в приведенных единицах.

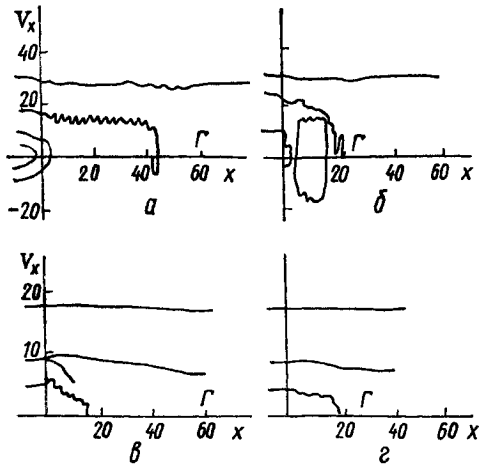
Для проверки точности работы разностной схемы и правильности работы программы были проведены расчеты динамики двух частиц с потенциалом Леннарда — Джонса

$$U(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \tag{12.8.5}$$

где $\sigma = 3{,}4$ Å; $\epsilon/k = 120$ К (k — постоянная Больцмана). В табл. 12.11 приведены результаты расчетов по формулам (12.8.2) и сравнение их с интерационной разностной схемой Эйлера [538]. Данные табл. 12.12 свидетельствуют о том, что применение разностной схемы (12.8.4) обеспечивает достаточную точность результатов.

Таблица 12.12. Контроль точности работы разностной схемы

Рассчитываемая величина	Схема Эйлера		Безытерационная схема, используемая в настоящей работе
	с одной итерацией	с двумя итерациями	
Максимальное расстояние между частицами при трех последовательных колебаниях	1,8958 1,8932 1,8990	1,9018 1,9016 1,9044	1,9000 1,9000 1,9000
Минимальное расстояние между частицами при трех последовательных колебаниях	1,0039 1,0040 1,0041	1,0038 1,0038 1,0038	1,0036 1,0036 1,0036
Средний квадрат скорости частиц при прохождении минимума потенциала, К	36,65 36,60 36,59 36,64	36,65 36,67 36,68 36,70	36,68 36,68 36,64 36,63
Период колебания частиц, 10^{-12} с	6,27 6,17	6,31 6,33	6,31 6,31



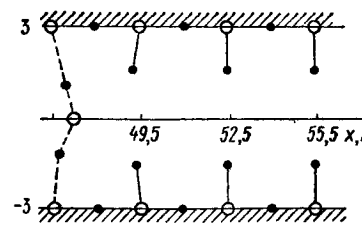


Рис. 12.18. Влияние канала на движение катиона водорода (*а*, *б*) и аниона кислорода (*в*, *г*) при различных начальных скоростях: *а*, *в* — первый канал; *б*, *г* — второй канал.

Рис. 12.19. Конфигурация участка первого канала, в котором произошло связывание аниона кислорода.

В качестве транспортируемых частиц использовались катион водорода, анион кислорода, катионы Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и Ca^{2+}, а также анионы F^-, Cl^-, Br^- и I^-. Частицы отличаются зарядом, массой и диаметром, параметрами отталкивательной части потенциала. Рассматривался также транспорт частиц, имеющих внутренние стенки свободы,— аниона гидроксила и молекулы воды.

Молекулярно-динамические расчеты производились следующим образом. В начальный момент времени водная пора с определенным эффективным диаметром находилась в равновесной конфигурации. Транспортируемая частица располагалась на оси x на расстоянии 10 Å от начала, ей сообщалась скорость v_0 (или кинетическая энергия $W_0 = mv_0^2/2$) вдоль оси. В зависимости от начальной скорости частицы, диаметра канала и характеристик транспортируемых частиц они могут пройти через канал, остаться в нем или быть вытолкнуты из него.

На рис. 12.18 приведены зависимости скорости катиона и аниона кислорода от их местонахождения при различных начальных скоростях. Как видно, прохождение катионов и анионов через канал возможно только в том случае, если их скорость в начальный момент времени превышает некоторое значение v_0^n (пороговое значение кинетической энергии частицы W_0^n соответственно). При меньших значениях скорости происходит связывание частицы в канале. На рис. 12.19 показана конфигурация участка канала, в котором произошло связывание аниона кислорода. Геометрические характеристики образовавшегося комплекса близки к параметрам свободной молекулы воды.

Как следует из рис. 12.18, *а*, *б*, для катиона возможно как связывание в канале, так и его возврат из канала. Причем в отличие от аниона кислорода, по отношению к которому рассматриваемые

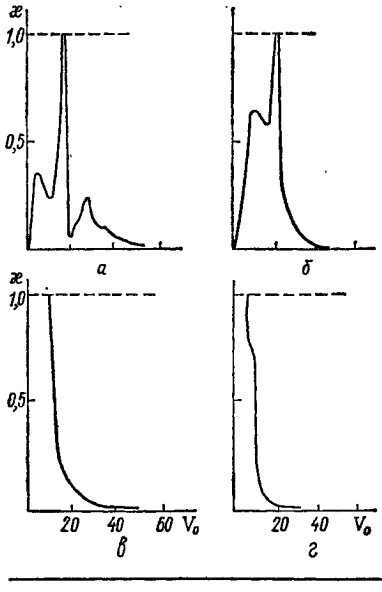


Рис. 12.20. Относительное количество кинетической энергии, отданное катионом водорода (*а*, *б*) и анионом кислорода (*в*, *г*) каналу, при различных начальных скоростях:
а — *г* — см. рис. 12.18.

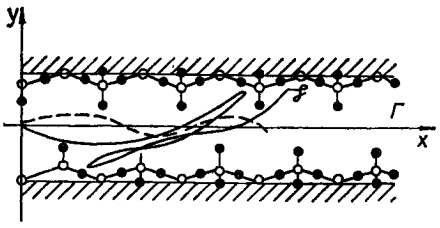


Рис. 12.21. Траектории движения катиона водорода (сплошная кривая) и аниона кислорода (штриховая) по второму каналу.

модельные структуры каналов обладают сродством, связывание катиона происходит за счет передачи его энергии внутренним степеням свободы молекул, образующих канал, вследствие чего он теряет способность к преодолению потенциальных барьеров.

На рис. 12.20 представлены зависимости относительной кинетической энергии $\varkappa_2$ отданной частицей в канал, от их начальной скорости:

$$\varkappa = \frac{\Delta W}{W_0}, \qquad (12.8.6)$$

где $\Delta W = W_0 - W_к$; $W_к$ — конечная кинетическая энергия частиц. Отметим, что приведенные зависимости для катиона имеют нелинейный, резонансный характер.

На рис. 12.21 показаны траектории движения катиона и аниона по второму каналу при фиксированном значении начальной кинетической энергии. Как видно, движение аниона носит более плавный характер, что определяется в основном большей массой аниона кислорода по сравнению с катионом водорода.

Характер движения частиц по первому и второму каналам во многом похож, однако первый канал значительно более жесткий. Это выражается в большой пороговой кинетической энергии, необходимой для прохождения частиц через этот канал. Кроме того, каналы обладают селективными свойствами по отношению к ионам кислорода, так как для их прохождения через каналы требуется большая кинетическая энергия.

Далее исследовалось движение через каналы комплексов, имеющих внутренние степени свободы. В этом случае происходит взаимо-

действие между внутренними степенями свободы канала и комплекса. Такое взаимодействие может приводить к сосредоточению избыточной кинетической энергии на некоторых степенях свободы комплекса или канала, достаточной для разрыва соответствующих связей и изменения скорости образующихся частиц.

Эффекты диссоциации комплексов наблюдались уже для простейших из них: анион — катион и катион — анион при их движении в первом канале (рис. 12.22). Диссоциация комплекса наблюдалась в обоих случаях, но для комплекса катион — анион она происходит в начале канала и определяется в основном барьерным эффектом. Для комплекса анион — катион диссоциация происходит внутри канала и определяется в большей степени взаимодействием связи анион — катион с внутренними степенями свободы канала. Отметим, что это взаимодействие сопровождается вначале колебаниями с синхронным изменением скоростей частиц, затем — распадом комплекса. При этом более тяжелый анион тормозится в канале, а более легкий катион ускоряется. Подобная картина транспорта этих комплексов наблюдается и во втором канале.

Транспорт молекул воды через водную пору изучался на более мягком втором канале. При этом длина канала 28,5 Å, сам канал со-

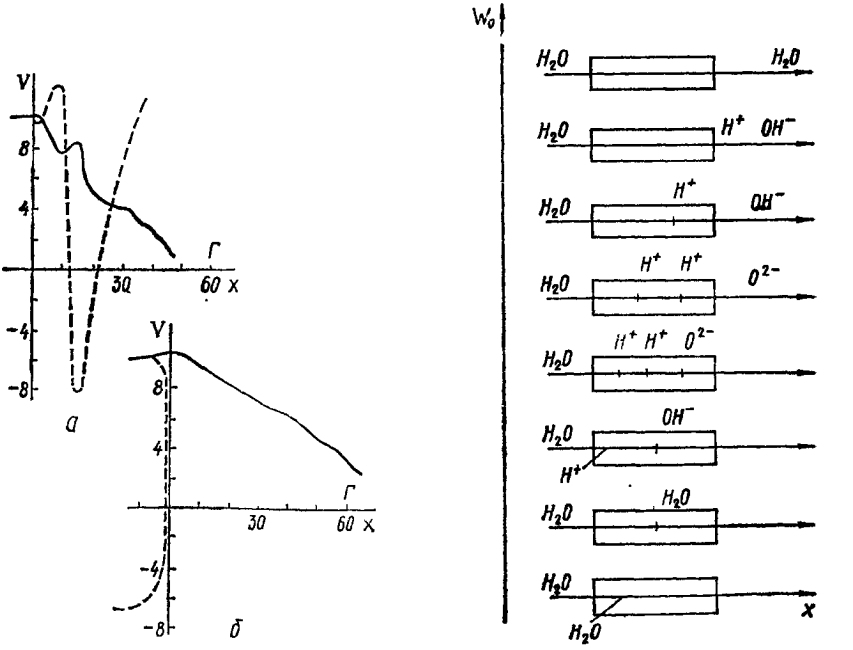


Рис. 12.22. Влияние первого канала на движение комплексов анион — катион (*а*) и катион — анион (*б*):

——— — изменение скорости аниона; — — — — то же катиона.

Рис. 12.23. Изменения динамических эффектов при транспорте молекул воды через канал при изменении W_0.

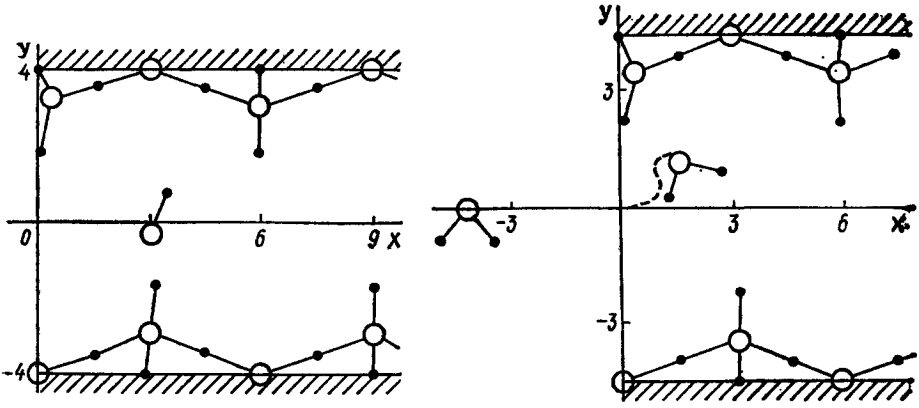


Рис. 12.24. Диссоциация молекул воды в канале.

Рис. 12.25. Встраивание молекул воды в структуру канала.

держал 20 молекул воды. Эффективная ширина канала изменялась в небольших пределах так, чтобы транспорт частиц носил однорядный характер. На рис. 12.23 приведена схема изменения динамических эффектов при транспорте молекулы воды через канал с изменением начальной кинетической энергии молекул воды.

При больших начальных кинетических энергиях молекула воды проходит через канал не разрушаясь. В этом случае возбуждение внутренних степеней свободы канала и транспортируемой молекулы небольшое. С понижением начальной кинетической энергии ниже пороговых значений ($W_0 < W_0^*$) начинает происходить диссоциация молекулы воды — сначала при выходе из канала, а затем и в канале (рис. 12.24). При этом увеличивается интенсивность взаимодействия молекулы воды с каналом и соответственно возрастает степень диссоциации молекулы воды. В некоторых случаях наблюдалось ускорение легкого катиона водорода после диссоциации, подобно происходившему для комплекса анион — катион (см. рис. 12.22). При малых начальных энергиях молекула воды встраивается в структуру канала и пытается образовать водородные связи (рис. 12.25). В случае очень малых энергий молекула воды не может преодолеть потенциального барьера при вхождении в канал и выталкивается из него (рис. 12.26).

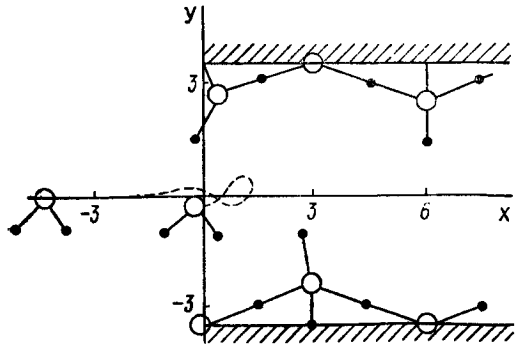


Рис. 12.26. Выталкивание молекул воды из канала.

Каналы с эффективной шириной 2,4 и 3,5 Å (при-

близительно равно диаметру молекулы воды) практически непроницаемы. Молекулы воды могут только встраиваться в начало канала, но и это сложно сделать по геометрическим соображениям. Пороговые и диссоциативные эффекты, естественно, уменьшаются с увеличением ширины канала. Для широких каналов (более 7 Å) транспорт молекул воды осуществляется без барьеров.

Молекулы воды при низких кинетических энергиях хорошо встраиваются в сетку имеющихся водородных связей. Таким образом, последовательный транспорт нескольких молекул воды может приводить к закрыванию широкой водной поры и образованию узкой, мало проницаемой для молекул воды.

Этот вывод подтверждается исследованиями транспорта димера воды. При низких кинетических энергиях молекулы воды встраиваются в структуру канала. При повышении начальной кинетической энергии наблюдаются такие же пороговые эффекты, эффекты диссоциации и ускорения частиц, как и для молекулы воды и аниона гидроксила. Отличием последовательного транспорта является снижение пороговой энергии прохождения канала (W_0^n). Последующая молекула как бы подгоняет первую. Естественно, наблюдалась более сложная динамика транспорта димера в канале по сравнению с одной молекулой воды вследствие более богатых возможностей взаимодействия между степенями свободы канала и транспортируемого комплекса.

Исследовались также транспортные характеристики указанных выше ионов для второго канала ($\Gamma = 28{,}5$ Å) в зависимости от его ширины. Определялись пороговые кинетические энергии прохождения канала, траектория движения ионов в канале, динамика взаимодействия их с внутренними степенями свободы канала. В табл. 12.13 представлены результаты расчетов относительной проницаемости водных пор в зависимости от ее ширины. Относительная проницаемость определялась как отношение пороговой энергии для иона Na^+

Таблица 12.13. **Относительная проницаемость водных пор**

Ионы	Ширина канала, Å				
	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
Li^+	1,17	0,95	0,99	1,44	1,23
Na^+	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
K^+	0,72	0,91	1,58	1,69	0,95
Rb^+	1,07	1,53	1,93	1,88	—
Cs^+	0,76	1,55	1,74	1,81	—
Ca^{2+}	0,26	0,46	0,63	0,51	—
F^-	0,87	1,43	1,88	3,16	—
Cl^-	1,38	1,88	2,36	—	—
Br^-	1,72	2,16	—	—	—
I^-	2,0	1,91	—	—	—
H_2O	0,04	0,03	0,13	4,84	15,1

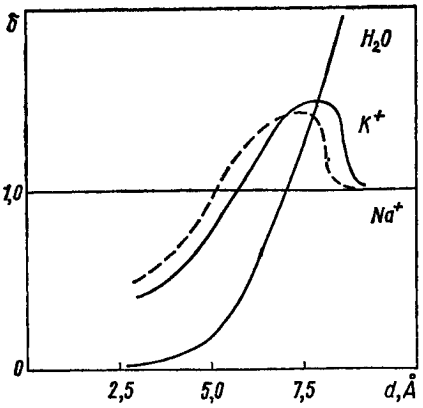


Рис. 12.27. Относительная проницаемость H_2O, Na^+ и K^+ в зависимости от диаметра водной поры.

к пороговой энергии для других ионов при данной ширине канала:

$$\delta = W^n_{Na+}/W^n_i. \quad (12.8.7)$$

Табл. 12.13 можно интерпретировать как ряды проницаемости для ионов относительно иона Na^+. Значения больше единицы соответствуют большей проницаемости иона по сравнению с Na^+ для данной ширины канала.

Обращают на себя внимание заметные изменения в рядах относительной проницаемости при изменении ширины канала. На рис. 12.27 графически представлены данные табл. 12.13 для молекулы воды и для катионов Na^+ и K^+. Из рисунка следует, что происходит обращение проницаемости поры при изменении ее ширины с Na^+ на K^+. Для канала меньшей длины (10,5 Å; штриховая кривая) наблюдается такая же зависимость проницаемости иона K^+, однако пороги проницаемости несколько уменьшены. Из рисунка видна очень резкая зависимость проницаемости воды от ширины поры, что уже отмечалось выше.

Таким образом, расчеты методом молекулярной динамики показывают, что водные поры атомных размеров обладают значительной селективностью по отношению к ионам и молекулам воды. Селективность водных пор зависит от их структуры и диаметра. Установлено, что проницаемость водных пор определяется не только их геометрическими характеристиками, потенциальными барьерами прохождения частиц через поры и свойствами самих транспортных частиц, но в значительной мере взаимодействием частиц с внутренними степенями свободы молекулярных групп, образующих пору. Следует также отметить, что для рассматриваемых ионов наблюдается обращение селективности поры при изменении ее ширины. Показано, что существуют интервалы значений начальной кинетической энергии, в которых происходит диссоциация молекул воды и водных комплексов при прохождении их через каналы. Обнаруженный эффект обусловлен взаимодействием внутренних степеней свободы канала и транспортируемой частицы. Это свидетельствует о том, что узкие поры могут быть катализаторами процесса диссоциации. Можно отметить, кроме того, что заметные изменения наблюдаются при последовательном транспорте частиц через канал.

§ 9. Влияние электрического поля на селективные характеристики водных пор

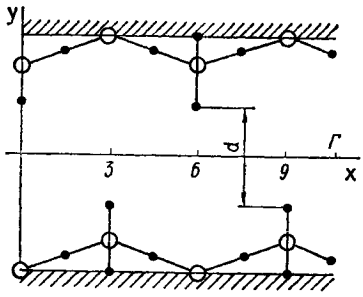
Функциональное назначение мембранных транспортных систем — поддержание внутри клетки постоянного ионного и водного составов. Асимметрия в распределении ионов между клеткой и внешней средой характерна для большинства тканей. В результате деятельности транспортных систем концентрация ионов калия внутри клетки больше, чем в окружающей среде, а ионов натрия, наоборот, меньше. Ионные транспортные системы электрогенны, они переносят не только частицы, но и электрический заряд через мембрану, создавая таким образом мембранный потенциал.

Биоэлектрические потенциалы, возникающие в живых системах, являются показателями функционального состояния любых клеток животных и растений. В случае гибели клеток исчезают ионная асимметрия и мембранный потенциал. Абсолютные значения разности потенциалов по обе стороны мембраны очень малы — порядка 0,1 В. Однако из-за очень малой толщины мембраны возникающие электрические поля имеют напряженность 10^5 В/см. Такая разность потенциалов необходима для передачи импульсов по нервным волокнам, для сокращения мышц и других физиологических процессов. Потенциалы, достигающие значений порядка сотен вольт, возникают только в специальных электрических органах рыб.

Помимо мембранного потенциала (потенциала покоя), электрическое поле имеет существенное значение при формировании так называемого потенциала действия, который сопровождает бегущую волну возбуждения в проводящих тканях. Электрическое возбуждение мембран нервных и мышечных клеток сопровождается кратковременным увеличением проницаемости мембран, прежде всего для ионов Na^+ и K^+. Транспорт ионов, зависящий от напряжения, осуществляется через мембранные транспортные системы.

Таким образом, мембранная проницаемость характеризуется двумя основными свойствами — ионной селективностью и высокой чувствительностью к изменению электрического поля, она является одной из важнейших проблем ионной проницаемости. Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что ионный канал — это электроуправляемая транспортная система и что для ее функционирования важны не только величина, но и направление вектора напряженности электрического поля. Это допускает существование двух возможных механизмов влияния электрического поля: 1) поле действует на транспортируемые ионы, которые затем влияют на каналы транспортной системы — мембранные белки, мембранные липиды; 2) поле действует на комплексы транспортной системы непосредственно [167].

Итак, механизмы влияния электрического поля на транспортные системы на молекулярном уровне до настоящего времени не выяснены, что связано не только с недостаточной изученностью молекулярной организации транспортных систем, но и с большой сложностью



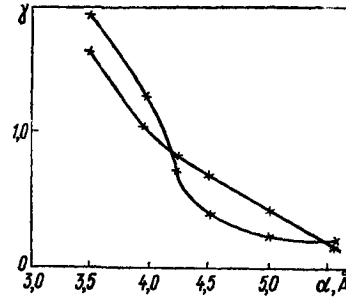


Рис. 12.28. Структура водной поры длиной 10,5 Å.

Рис. 12.29. Относительная кинетическая энергия прохождения канала для ионов Na^+ и K^+.

биоэлектрических процессов. В настоящем параграфе представлены результаты исследования методом молекулярной динамики влияния электрического поля на транспортные характеристики водной поры. Изучался транспорт ионов натрия и калия через короткую водную пору (Г = 10,5 Å) (рис. 12.28).

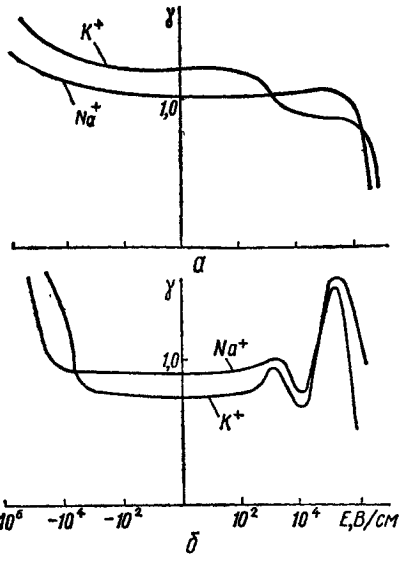
Расчеты транспорта ионов калия и натрия с включением электрического поля проводились на коротком поле, образованном поляризованными димерами воды, для уменьшения вычислительной сложности расчетов. Этот канал также обладает селективными свойствами по отношению к ионам, как и представленные выше каналы (см. рис. 12.6). Зависимости относительной кинетической энергии прохождения короткой водной поры для ионов K^+ и Na^+ при изменении ширины канала показаны на рис. 12.29. Обращение проницаемости водной поры с калиевой на натриевую наблюдается для данного водного канала, эффективный диаметр которого 4,1 Å.

Исследования влияния электрического поля на транспорт ионов проводились при фиксированном димере каналов диаметром 3,5; 4,0; 4,2; 4,5 Å. Наибольшая чувствительность к электрическому полю наблюдалась, естественно, для каналов, диаметр которых (4,0 и 4,2 Å) близок к диаметру обращения канала с калиевого на натриевый. На рис. 12.29 по оси координат отложена относительная кинетическая энергия прохождения канала:

$$\gamma_I = \frac{W^n_{0,I}}{W^n_{0,Na^+}(4,0)}, \qquad (12.9.8)$$

где $W^n_{0,I}$ — пороговая кинетическая энергия прохождения канала для ионов; $W^n_{0,Na^+}(4,0)$ — пороговая энергия иона натрия для канала диаметром 4,0 Å. Здесь $\gamma_{Na} = 1,0$.

Относительные кинетические энергии прохождения для ионов в присутствии электрического поля в каналах с эффективным диаметром 4,0 и 4,2 Å представлены на рис. 12.30. При этом напряженность



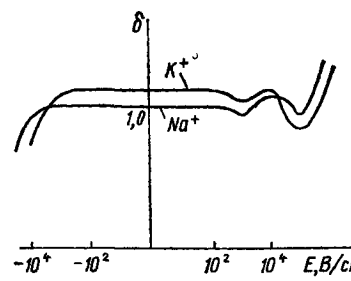


Рис. 12.30. Зависимости относительной кинетической энергии прохождения для ионов Na^+ и K^+ от напряженности электрического поля для канала: *а* — $d = 40$ Å; *б* — 4,2 Å.

Рис. 12.31. Зависимость относительной проницаемости канала диаметром 4,2 Å от электрического поля.

электрического поля изменялась от 10^1 до 10^9 В/см. Электрические поля напряженностью больше 10^8 В/см приводят к сильной деформации и затем к самодиссоциации молекулы в нежесткой модели центральных сил. Менялись не только величины электрического поля, но и направления вектора напряженности. Величина с отрицательными значениями соответствует полю, направленному противоположно направлению оси x. Это поле является тормозящим для катионов. Результаты расчетов, приведенные на рис. 12.30, позволяют предположить, что в полях напряженностью менее 10^3 В/см заметных отклонений в проницаемости каналов не происходит. В полях с большей напряженностью каналов значительно изменяется проницаемость ионных каналов. В электрическом поле свыше 10^4 В/см может происходить обращение проницаемости ионов натрия и калия. Кроме того, в этой области соответствующие кривые имеют сложный немонотонный характер, который определяется, по-видимому, характером взаимодействия транспортируемых катионов с внутренними степенями свободы каналов.

На рис. 12.31 приведены зависимости относительной проницаемости (согласно (9.7)) канала диаметром 4,2 Å от электрического поля (см. рис. 12.30). Эти графики соответствуют представленным на рис. 12.30, *б*, но они более наглядно характеризуют картину зависимости проницаемости водной поры атомных размеров от величины и направления внешнего электрического поля обоих ионов, однако проницаемость повышается немонотонным образом. Кроме того, при этом может происходить обращение проницаемости канала. Обратное электрическое поле, тормозящее катионы, резко уменьшает их проницаемость (в полях свыше 10^4 В/см), при этом тоже может происходить обращение проницаемости канала.

Таким образом, водные поры атомных размеров обладают заметной селективностью по отношению к ионам. Эта селективность может существенно измениться при наложении внешнего электрического поля. Внешнее электрическое поле не только изменяет проницаемость ионов, но и приводит к обращению проницаемости.

Сложный характер зависимостей проницаемостей ионов от диаметра водной поры и величины внешнего электрического поля указывает на то, что в основе механизма избирательности рассматриваемой модельной системы лежит механизм, отличный от простого эффекта механического сита. В рассмотренных водных порах существен эффект взаимодействия транспортируемых частиц с внутренними степенями свободы молекулярных групп, образующих канал. Влияние электрического поля заключается не только в непосредственном взаимодействии с движущимися заряженными частицами. По-видимому, происходит затормаживание внутренних степеней свободы молекулярных групп, образующих канал, а также изменение жесткости канала и некоторое изменение его эффективного диаметра.

Итак, модельные водные поры обладают двумя основными свойствами мембранной проницаемости — ионной селективностью и высокой чувствительностью к изменению электрического поля. Благодаря этому они могут служить хорошей моделью мембранной транспортной системы.

§ 10. Описание динамики жидкостей с помощью обобщенного частотного распределения

К настоящему времени хорошо изучены коллективные движения в твердых телах [78, 201]. Благодаря трансляционной симметрии кристалла возбуждаемые в нем коллективные движения распространяются по образцу в виде набора плоских волн. С точки зрения квантовой механики совокупность невзаимодействующих плоских волн соответствует идеальному газу свободно движущихся квазичастиц (фотонов) с импульсом $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}$ и энергией $E = \hbar\omega$, где $\mathbf{k}$ и ω — соответственно волновой вектор и частота волны. Например, рассматривается динамика жидкого гелия в терминах квазичастиц, причем, как и в случае кристалла, квазичастицы в жидком гелии (фотоны, ротоны) представляют собой корпускулярный аспект коллективных движений в гелии [148]. В дальнейшем метод квазичастиц применительно к исследованию динамики жидкостей был развит в [199]. Этот подход базируется на пространственно-временных корреляционных функциях Ван-Хова [77]. Межчастичное взаимодействие в жидкостях приводит к тому, что существует определенная корреляция между обнаружением одной частицы в некоторой точке $\mathbf{r}_1$ в момент времени t_1 и другой частицы в точке $\mathbf{r}_2$ в момент t_2. Такая корреляция описывается пространственно-временной коррелятивной функцией $G(\mathbf{r}, t)$, которая может быть представлена как сумма автокоррелятивной функции $G_s(r, t)$ и парной коррелятивной функции $G_d(r, t)$. Согласно [77], эти функции могут быть изучены с помощью неупругого рас-

сеяния медленных нейтронов. Наблюдаемое в нейтронном эксперименте дважды дифференциальное сечение рассеяния медленных нейтронов есть двойное Фурье-преобразование автокорреляционной $G_s(\mathbf{r}, t)$ и парной корреляционной $G_d(\mathbf{r}, t)$ функций.

На современном этапе развития теории жидкого состояния моделирование динамики жидкостей в указанном подходе проводят только за счет моделирования автокорреляционной функции $G_s(\mathbf{r}, t)$, причем последняя рассматривается в виде гауссовой функции от координаты. Ширинную функцию $\Gamma(t)$ гауссового распределения, которая в общем случае является величиной комплексной, можно представить через действительную функцию $g(\varepsilon)$, называемую обобщенным частотным распределением, с помощью выражения

$$\Gamma(t) = \frac{h}{M}\int_0^\infty g(\varepsilon)\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\left\{\mathrm{cth}\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right)[1-\cos(\varepsilon t)] - i\sin(\varepsilon t)\right\}. \qquad (12.10.1)$$

По физическому смыслу обобщенное частотное распределение $g(\varepsilon)$ — число элементарных возбуждений системы, приходящихся на единичный интервал энергии $\varepsilon = h\omega$.

Таким образом, в гауссовом приближении динамика системы может быть полностью описана либо поведением ширинной функции $\Gamma = \Gamma(t)$, либо обобщенным частотным распределением $g(\varepsilon)$, которое в случае твердого тела имеет смысл фононного спектра. В связи с этим одной из основных задач исследования динамики жидкостей является получение обобщенного частотного распределения.

Обобщенные частотные распределения для жидкостей в настоящее время могут быть получены двумя способами: методом молекулярной динамики [538—542] и из данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов [77]. Методом молекулярной динамики получены обобщенные частотные спектры аргона [538], воды [539], а также некоторых жидких металлов с помощью метода псевдопотенциала.

В нейтронных экспериментах изучается поведение дважды дифференциального сечения рассеяния медленных нейтронов

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N\frac{k}{k_0}[b_c^2 S_c(\bar{\varkappa}, \omega) + b_i^2 S_i(\varkappa, \omega)], \qquad (12.10.2)$$

где σ — сечение рассеяния; Ω — телесный угол, в который рассеиваются нейтроны; b — амплитуда рассеяния; N — число рассеивающих центров; $S(\bar{\varkappa}, \omega)$ — закон рассеяния. Индексы c и i относятся соответственно к когерентному и некогерентному рассеянию. Изменение импульса $\mathbf{P} = h\boldsymbol{\varkappa}$ и энергии $h\omega$ в акте рассеяния можно представить в виде

$$\boldsymbol{\varkappa} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \quad h\omega = \frac{h^2}{2m}(k_0^2 - k^2), \qquad (12.10.3)$$

где $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}$ — волновые векторы падающего и рассеянного нейтронов; m — масса нейтрона. Для водородосодержащих жидкостей $b_i^2 \gg b_c^2$, поэтому в выражении (12.10.2) можно ограничиться рассмотрением только второго слагаемого.

Рассмотрим закон некогерентного рассеяния. Для этого удобно ввести промежуточную корреляционную функцию $F_s(\varkappa, \tau)$:

$$S_i(\varkappa, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} F_s(\varkappa, \tau), \tag{12.10.4}$$

для которой справедливо представление

$$F_s(\varkappa, \tau) = \exp\left\{\left[\frac{ih}{2M}\tau - \gamma_i(\tau)\right]\varkappa^2 + \gamma_i(\tau)\varkappa^2 + \cdots\right\}. \tag{12.10.5}$$

Здесь M — масса рассеивающего центра, а функция $\gamma_i(\tau)$ выражается через четные автокорреляционные функции скорости:

$$\gamma_i(\tau) = \frac{1}{3}\int_0^{\tau} (\tau - t)\,\langle \bar{V}(0)\bar{V}(t)\rangle\, dt. \tag{12.10.6}$$

Ограничимся в разложении (12.10.5) квадратичным членом и, используя (12.10.6), приведем (12.10.5) к виду

$$S_i(\varkappa, \omega) = \frac{1}{6\pi}\frac{\varkappa^2}{\omega^2}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau}\,\langle \bar{v}(0)\bar{v}(\tau)\rangle. \tag{12.10.7}$$

Введем спектральную плотность автокорреляционной функции скорости $G(\omega)$:

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau}\,\langle \bar{v}(0)\bar{v}(t)\rangle. \tag{12.10.8}$$

Учитывая свойство этой функции

$$G(-\omega) = e^{-\frac{h\omega}{kT}} G(\omega), \tag{12.10.9}$$

ее можно преобразовать следующим образом:

$$G(\omega) = \frac{2}{1 - e^{-\frac{h\omega}{kT}}}\,\omega g(\omega), \tag{12.10.10}$$

где $g(\omega)$ — обобщенное частотное распределение. Подставляя (12.10.7) (12.10.8), (12.10.10) в (12.10.2), находим дважды дифференциальное сечение некогерентного рассеяния

$$\frac{d^2\sigma_i}{d\Omega d\omega} = \frac{2}{3} N b_i^2 \frac{k}{k_0}\,\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\omega}{kT}}}\,\frac{g(\omega)}{\omega}\,\varkappa^2. \tag{12.10.11}$$

Итак, на основании выражения (12.10.11) по измеренным дважды дифференциальным сечениям рассеяния можно восстановить вид обобщенного частотного распределения $g(\omega)$.

При обработке экспериментальных данных по некогерентному рассеянию медленных нейтронов в жидкостях получаем обобщенное частотное распределение $g(\beta)$ при предельном переходе:

$$g(\beta) = 2\frac{\varepsilon}{kT}\operatorname{sh}\frac{\varepsilon}{kT}\lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{\alpha}S_0(\alpha, \beta), \tag{12.10.12}$$

где

$$S_0(\alpha,\ \beta) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right)_i \frac{2\pi\hbar k_0}{kb_i^2}\, e^{\frac{\varepsilon}{2kT}}; \qquad (12.10.13)$$

α, β — безразмерные величины, выражающиеся соответственно через квадрат передачи импульса $\varkappa^2$ и передачу энергии ε при рассеянии нейтронов; $\varkappa = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$; $\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}$ — волновые векторы нейтронов до и после рассеяния; $\alpha = \hbar\varkappa^2/2MkT$; $\beta = \varepsilon/kT$; M — масса рассеивающего центра; $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right)_i$ — дважды дифференциальное сечение некогерентного рассеяния нейтронов в телесный угол $d\Omega$.

Существует и другой способ экспериментального получения обобщенного частотного распределения. В [77] показано, что дважды дифференциальное сечение неупругого рассеяния медленных нейтронов связано с некоторой функцией $G(\omega)$ выражением

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right)^{\pm}_{\text{НУ}} = \frac{k\varkappa^2\hbar}{8\pi k_0\varepsilon}\begin{pmatrix}\exp(\varepsilon/kT)\\ 1\end{pmatrix}\frac{G(\omega)}{\exp(\varepsilon/kT)-1}, \qquad (12.10.14)$$

где «+» и верхние значения в скобках относятся к сечению с рождением фонона, а «—» и нижнее значение в скобках — к сечению рассеяния с уничтожением фонона. Для монокристаллов функция $G(\omega)$ существенно отлична от обобщенного частотного распределения $g(\omega)$ [77]. При уменьшении упорядоченности образца и переходе от монокристалла к поликристаллу или жидкости функция $G(\omega)$ оказывается пропорциональной $g(\omega)$ в интервале переданных энергий, соответствующих неупругому рассеянию.

Таким образом, исследуя неупругое рассеяние медленных нейтронов в жидкости, можно получить часть обобщенного частотного распределения — обобщенный частотный спектр $G(\omega)$, описывающий коллективное движение в жидкостях (заторможенные вращения и заторможенные трансляции молекул). Низкоэнергетическое диффузионное движение молекул жидкости, обусловливающее квазиупругое рассеяние медленных нейтронов, не будет отражено в $G(\omega)$.

С целью исследования коллективных движений молекул в воде и водных растворах электролитов проведены измерения неупругого рассеяния медленных нейтронов в H_2O, D_2O, H_2O^{18} и растворах C_2Cl — H_2O, $NaCl$ — H_2O, $CoCl_2$ — H_2O. Измерения выполнялись на многодетекторном спектрометре по времени пролета в Институте ядерных исследований АН УССР. В спектрометре использовался монохроматический пучок нейтронов, полученных после отражения от монокристалла (Zn). Механический прерыватель, расположенный после кристалла-монохроматора, формировал пульсирующий поток нейтронов, что позволяло определять энергию рассеянных нейтронов с помощью методики по времени пролета. Регистрация рассеянных нейтронов в интервале углов рассеяния от 9,5 до 116,5° производилась восемью детекторами. Импульсы от зарегистрированных нейтронов поступали в многоканальный временной анализатор АИ-4096, поделенный на восемь равных групп каналов. Более подробно методика

проведения эксперимента описана в [50]. Исследуемая жидкость помещалась в плоский контейнер, внутренние размеры которого 140 × 100 мм², а толщина — 0,5—0,8 мм. При этом доля рассеянных нейтронов составляла менее 15 % падающих на образец нейтронов, что позволяло при расчетах пренебречь вкладом многократного рассеяния. Измерения выполнялись при энергии падающих нейтронов 12,97 МэВ с энергетическим разрешением 0,66 МэВ.

Первичной информацией в экспериментах являлась зависимость числа зарегистрированных нейтронов от номера канала временного анализатора для каждой из восьми групп каналов: $N_i = N_i(t)$ ($i = 1 \div 8$). Дважды дифференциальное сечение рассеяния связано в данной методике с первичной информацией соотношением

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{10^{24}}{n} \frac{N(t)\,\Delta_1(t)\,\Delta_2(t)}{N_0}, \qquad (12.10.15)$$

где $N(t) = \sum_{i=1}^{8} N_i(t)$; n — число ядер образца в расчете на 1 см² поверхности образца, обращенной к падающему потоку нейтронов; $\Delta_1(t)$ — поправка, учитывающая рассеяние нейтронов на воздухе и конструктивных материалах, а также эффективность их регистрации каждым детектором; $\Delta_2(t)$ — поправка, учитывающая переход от временной шкалы к энергетической шкале; $N(t)$ — число нейтронов, падающих на образец. Для использованного спектрометра указанные поправки имеют вид

$$\Delta_1(t) = \exp(0{,}0035\sqrt{\varepsilon}/[1 - \exp(-0{,}0728\sqrt{\varepsilon})],$$
$$\Delta_2(t) = 10{,}18\varepsilon^{-3/2}. \qquad (12.10.16)$$

Временной спектр рассеянных нейтронов на образце представлен на рис. 12.32. Как видно из рисунка, спектр состоит из квазиупругого рассеяния. Согласно формуле (12.10.14) для анализа коллективных возбуждений в исследуемом образце необходимо получить дважды дифференциальное сечение неупругого рассеяния. В связи с этим нами проведено вычитание из первичной информации квазиупругого рассеяния по методике, описанной в [49]. Формула (12.10.14) подразумевает возможность экспериментальных данных, полученных как при сбросе энергии нейтроном, так и при приобретении энергии нейтроном в результате взаимодействия с образцом. Для определенности ограничимся вторым процессом взаимодействия падающего нейтронного потока с исследуемым веществом. Тогда, подставляя формулу (12.10.15) в (12.10.14,), получаем выражение, связывающее обобщенный частотный спектр с наблюдаемой неупругой частью временных спектров рассеяния нейтронов $N_{\text{НУ}}(t)$:

$$G(\omega) = \frac{8\pi \cdot 10^{24} k_0 \hbar\omega N_{\text{НУ}}(t)\,\Delta_1(t)\,\Delta_2(t)}{N_0 n k\varkappa^2} [e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1]. \qquad (12.10.17)$$

На рис. 12.33 приведен обобщенный частотный спектр для D_2O, полученный в данном эксперименте. В обобщенном частотном спектре D_2O обнаруживается низкоэнергетический максимум при энер-

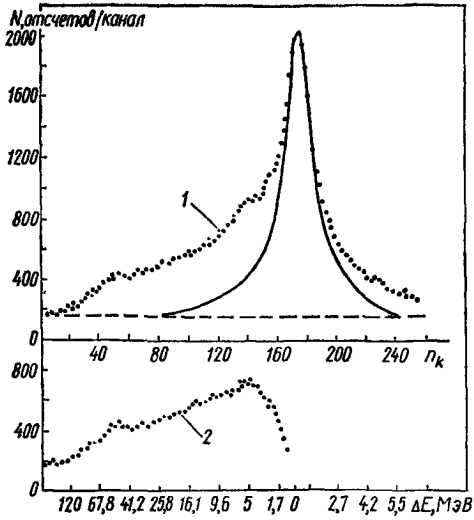


Рис. 12.33. Обобщенный частотный спектр D_2O при $T = 293$ К.

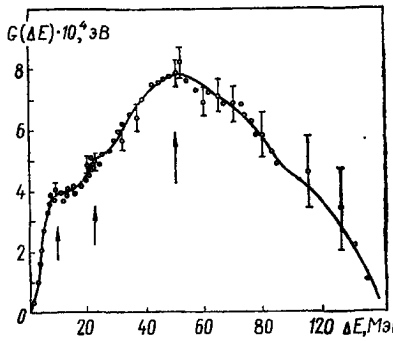


Рис. 12.32. Временной спектр (*1*) рассеянных нейтронов на H_2O при $T = 288$ К.

Угол рассеяния $\theta = 70{,}9°$. Сплошная кривая соответствует квазиупругому рассеянию, штриховая линия — фону. Неупругое рассеяние (*n*) получено вычитанием из полного спектра квазиупругого рассеяния.

гии $\varepsilon_1 = 12$ МэВ, $\varepsilon_2 = 23$ МэВ и широкий максимум в районе $\varepsilon_3 = 50$ МэВ для D_2O и $\varepsilon_3 = 63$ МэВ для H_2O. При этом низкоэнергетические максимумы связываются нами с заторможенными движениями молекул H_2O и D_2O, а высокоэнергетический максимум — с заторможенным вращательным движением соответственно молекул D_2O и H_2O. Совпадение в пределах погрешности эксперимента положений двух низкоэнергетических максимумов для D_2O и H_2O указывает на их принадлежность к трансляционным колебаниям молекул воды, так как в отличие от ограниченных крутильных колебаний разница в массах D и H для таких движений практически не сказывается.

§ 11. Автокорреляционная функция скорости протонов молекул воды

Одной из актуальных проблем теории жидкого состояния является исследование динамических характеристик жидкостей на микроскопическом уровне. Известно, что в рамках теории линейной реакции коэффициенты переноса связаны с интегралами по времени от автокорреляционной функции соответствующих потоков. Так, для вычисления коэффициента диффузии необходимо знать эволюцию автокорреляционной функции скорости. В рамках статистической физики наиболее прямым путем определения этой характеристики является использование метода молекулярной динамики (см., например, [10]).

Автокорреляционная функция скоростей различных типов движения молекул воды исследовалась методом молекулярной динамики в работах [583—586]. Вместе с тем необходимо отметить, что модель-

ные потенциалы межмолекулярного взаимодействия, которые использовались в методах вычислительного эксперимента, разработаны в основном для описания термодинамических и структурных свойств системы. В связи с этим для проверки возможности применения используемых потенциалов в расчетах динамических характеристик необходимо их сравнение с опытными данными. Такая информация может быть получена из исследований неупругого рассеяния медленных нейтронов в жидкостях, в результате которых может быть восстановлено обобщенное частотное распределение исследуемой жидкости. Тогда автокорреляционная функция скорости протонов, входящих в состав молекулы воды, может быть определена как

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi\omega} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \int_0^\infty d\tau \cos\omega\tau \operatorname{Re} \langle \bar{v}(t)\, \bar{v}(0) \rangle, \qquad (12.11.1)$$

где $\operatorname{Re} \langle v(\tau)\ v(0) \rangle$ — действительная часть автокорреляционной функции скорости. В классическом приближении, которое будет рассматриваться в дальнейшем, выражение (12. 11. 1) упрощается:

$$g(\omega) \sim \int_0^\infty \langle \bar{v}(\tau)\, \bar{v}(0) \rangle \cos\omega\tau d\tau. \qquad (12.11.2)$$

Таким образом, проводя фурье-преобразование над обобщенным частотным распределением $g(\omega)$, найденным из данных по рассеянию медленных нейтронов, можно получить автокорреляционную функцию скорости $\psi(\tau) = \langle v(\tau)\, v(0) \rangle$.

В случае, когда рассматриваются скорости движения протона молекулы воды в системе центра масс молекулы, радиус-вектор $\mathbf{R}$, задающий положение протона, может быть записан в виде

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_c + \mathbf{r}, \qquad (12.11.3)$$

где $\mathbf{R}_c$ — радиус-вектор положения центра масс молекулы. Тогда автокорреляционная функция скорости

$$\psi(\tau) = \langle \bar{v}_c(\tau)\, v_c(0) \rangle + \langle \bar{u}(\tau)\, \bar{u}(0) \rangle + \langle v_c(\tau)\, u(0) \rangle + \langle \bar{v}_c(0)\, \bar{u}(\tau) \rangle. \qquad (12.11.4)$$

Следовательно,

$$\Psi(\tau) = f_c(\tau) + \varphi(\tau), \qquad (12.11.5)$$

где $\varphi(\tau) = \langle \bar{u}(\tau)\ \bar{u}(0) \rangle$; $f_c(\tau) = \langle v_c(\tau),\ \bar{v}_c(0) \rangle$. Подставляя (12.11.5) в (12.11.2), получаем

$$g(\omega) = f_c(\omega) + \varphi(\omega), \qquad (12.11.6)$$

т. е. обощенное частотное распределение может быть представлено как сумма обобщенного частотного спектра движений молекул относительно центра масс и спектра движений центров масс молекул.

Фурье-преобразование автокорреляционной функции скорости движений протонов молекулы H_2O относительно центра масс, отражающей колебательные движения молекул H_2O, дает об-

общенный частотный спектр, который может быть восстановлен из данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов. Спектр движений центров масс молекул H_2O, отражающий самодиффузию молекул, может быть восстановлен из данных по квазиупругому рассеянию медленных нейтронов.

Таким образом, на основании экспериментальных данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов могут быть получены автокорреляционные функции скорости молекул.

§ 12. Расчет автокорреляционной функции скорости и обобщенного частотного спектра методом молекулярной динамики

Расчет автокорреляционной функции скорости может быть выполнен на основе данных, полученных методом молекулярной динамики [10]. Для объемной фазы воды обобщенный частотный спектр движения протонов в системе центра масс молекулы рассматривается в работе [539]. Качественные результаты, полученные методом молекулярной динамики, согласуются с опытными данными [175].

При интерпретации обощенных частотных спектров, найденных экспериментально, необходимо выделить вклады от различных видов движения протонов молекулы воды. Если для выделения характеристик трансляционного движения разработана достаточно надежная процедура [48], то разделение вкладов от вращательных и колебательных степеней свободы неоднозначно. В связи с этим нами рассмотрена модельная система несферических частиц с жестким кором, для которой характерна ориентационная упорядоченность вблизи границы, и вместе с тем учитываются только поступательные и вращательные степени свободы [10].

Потенциал межчастичного взаимодействия в двухмерной системе определяется в приближении силовых центров [10]. Частица представляет собой три жестких диска, центры которых расположены в вершинах прямоугольного равнобедренного треугольника, длина катета последнего равна σ (рис. 12.34). Масса каждого из двух дисков, расположенных в вершинах острых углов, равна m, а третьего диска — $16m$, что соответствует массам атомов H и O в молекуле H_2O. При выборе $\sigma = l$ диск массой m имеет диаметр $\sigma_H = 2{,}46$ Å, а массой $16m$ — $\sigma_O = 2{,}86$ Å. Такой выбор геометрии частиц соответствует диаметрам Ван-дер-Ваальса для атомов H и O. Потенциал межчастичного взаимодействия зададим выражением

$$u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{\nu,\mu} \varphi_{\nu,\mu}(r_{\nu,\mu}),$$

$$\exp\left(-\frac{\varphi_{\mu\nu}(r_{\nu\mu})}{kT}\right) = \begin{cases} 1, & r_{\nu\mu} > \sigma_{\mu\nu}, \\ 0, & r_{\nu\mu} < \sigma_{\mu\nu}, \end{cases} \qquad (12.12.1)$$

$$\sigma_{\nu\mu} = \frac{\sigma_{\nu\nu} + \sigma_{\mu\mu}}{2}.$$

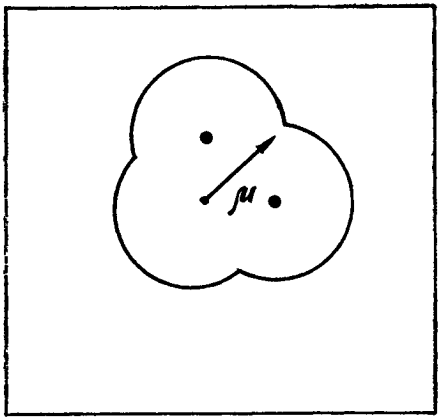


Рис. 12.34. Геометрия частиц, моделирующих молекулу H_2O.

Здесь $r_{\nu\mu}$ — расстояние между силовыми центрами; $\mathbf{r}_i = (\mathbf{R}_i, \Omega_i)$; $\mathbf{R}_i$ — вектор, определяющий положение центра масс молекулы; Ω_i — вектор, которым задается ее ориентация. Систему частиц с потенциалом взаимодействия (12.12.1) называют базисной системой взаимодействующих силовых центров.

Свойства базисной системы взаимодействующих центров рассчитывали методом молекулярной динамики, причем методика расчета описана в работе [10]. При исследовании свойств объемной фазы использовались периодические граничные условия [10]. Для ограничений системы на поступательное движение центров масс молекул вдоль одного из направлений накладывалось условие

$$\exp\left(-\frac{\psi(\mathbf{R}_i)}{kT}\right) = \begin{cases} 1, & 0 < x < H, \\ 0, & x < 0 \text{ или } x > H, \end{cases} \qquad (12.12.2)$$

где H — расстояние между границами; x — координата центра масс частицы вдоль ограниченного направления. Поступательные скорости частиц при столкновении с границами изменяются согласно закону зеркального отражения, а взаимодействие частиц с поверхностями не влияет на вращательные степени свободы.

В расчетах использованы следующие безразмерные единицы. Для безразмерного времени выбрана величина

$$\tau = \frac{1}{\sigma}\sqrt{\frac{kT}{m}}\,t, \qquad (12.12.3)$$

где t — реальное время; T — температура. При массе, равной массе атома H_2 и $T = 300$ К единица безразмерного времени соответствует $6{,}4 \cdot 10^{-14}$ с. Безразмерная величина плотности $\eta = \pi/4\rho\sigma^2$ (ρ — плотность числа частиц).

При расчете число частиц в элементарной ячейке выбиралось равным $N = 86$, что соответствует безразмерной плотности $\eta = 0{,}38$. Шаг интегрирования по времени уравнений движения $\Delta\tau = 0{,}1$, что приводит только к парным столкновениям в системе. Интегрирование проводилось в течение 10^4 шагов, средние величины определялись за 10^2 временных шагов.

Нормированная автокорреляционная функция скорости поступательного движения частиц

$$\psi(\tau) = \frac{\langle \overline{V}(\tau)\,\overline{V}(0)\rangle}{\langle \overline{V}^2\rangle} \qquad (12.12.4)$$

определяет трансляционный коэффициент самодиффузии D:

$$D = \lim \langle V^2 \rangle \int_0^{\tau} \psi(\tau)\, d\tau. \qquad (12.12.5)$$

В приближении Ланжевена [129] зависимость автокореляционной функции скорости от времени имеет вид

$$\psi(\tau) = \exp(-\tau/\tau_0). \qquad (12.12.6)$$

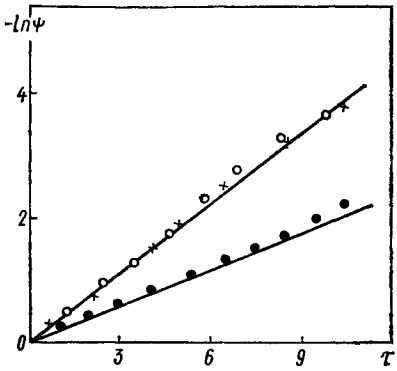


Рис. 12.35. Линеаризованная автокорреляционная функция скорости центра масс молекул для объемных фаз H_2O (×), D_2O (○) и ограниченной системы H_2O (●) по результатам расчетов методом молекулярной динамики.

На рис. 12.35 приведены результаты расчета автокорреляционной функции скорости поступательного движения частиц с несферическим жестким кором для систем, моделирующих молекулы H_2O и D_2O. Из рисунка видно, что на малых временах зависимость (12.12.6) выполняется, как и в случае сферически симметричных частиц.

В молекулярно-динамических расчетах коэффициент самодиффузии удобно определять с помощью соотношений Эйнштейна для среднего квадрата смещения центров масс частиц

$$D = \lim_{\tau \to \infty} \frac{\langle [R(\tau) - R(0)]^2 \rangle}{2\tau}. \qquad (12.12.7)$$

Результаты расчета поступательного коэффициента самодиффузии D, среднего времени столкновения частиц в системе τ_c, параметра τ_0 и давления $\sigma^2 P/\kappa T$ для рассматриваемых систем приведены в табл. 12.14. Сравнение рассчитанных коэффициентов самодиффузии и параметров τ_0 показывает, что отличие транспортных характеристик в рассматриваемой модели связано только с изменением масс частиц.

Рассмотрим вращательные характеристики частиц, моделирующих молекулы H_2O и D_2O. Для этого введем единичный вектор μ, жестко связанный с молекулой (см. рис. 12.34), и определим автокорреляционную функцию $\Phi(\tau)$, описывающую характер изменения ориентации частиц:

$$\Phi(\tau) = \langle \mu(\tau) \cdot \mu(0) \rangle. \qquad (12.12.8)$$

В полярной системе координат, связанной с центром масс молекулы, функция примет вид [129]

$$\Phi(\tau) = \langle \cos\theta(\tau) \cos\theta(0) \rangle / \langle \cos^2\theta(0) \rangle, \qquad (12.12.9)$$

где $\theta(\tau)$ — значение угловой переменной в момент времени τ.

В рамках модели Ланжевена для вращения диска изменение угла со временем под действием случайного момента сил и момента сил

Таблица 12.14. **Результаты расчета свойств базисных систем взаимодействующих силовых центров**

Свойство	Объемная фаза		Прослойка $H = 9\sigma$
	D_2O	H_2O	H_2O
$P\sigma^2/kT$,	0,18	0,18	0,12
τ_0	2,70	2,70	4,9 *
D	0,13	0,15	0,23 *
τ_c	1,70	1,30	2,6
ξ/kT	2,95	2,30	—

* Данные приведены для неограниченного направления.

трения описывается стохастическим уравнением движения

$$I\ddot{\theta}(t) = -\xi\dot{\theta}(t) + \overline{W}(t). \tag{12.12.10}$$

Здесь I — момент инерции частицы; ξ — вращательный коэффициент трения; $\overline{W}(t)$ — случайный момент сил. Среднее смещение

$$\langle\Delta\theta\rangle = \langle\theta(t) - \theta(0)\rangle \tag{12.12.11}$$

и среднеквадратическое смещение

$$\langle(\Delta\theta)^2\rangle = \langle[\theta(t) - \theta(0)]^2\rangle \tag{12.12.12}$$

для этой модели получалось из решения (12.12.10) и выражалось следующим образом:

$$\langle\Delta\theta\rangle = 0,$$

$$\langle(\Delta\theta)^2\rangle = \frac{2kTI}{\xi^2}\left[\frac{\xi}{I}t - 1 + \exp\left(-\frac{\xi}{I}t\right)\right]. \tag{12.12.13}$$

Для решения стохастических уравнений типа (12.12.10) справедливо тождество

$$\langle\cos\theta(t)\cos\theta(0)\rangle = \frac{1}{2}\exp\left[-\frac{1}{2}\langle(\Delta\theta)^2\rangle\right], \tag{12.12.14}$$

которое позволяет записать автокорреляционную функцию $\Phi(\tau)$ для модели Ланжевена в виде

$$\Phi(\tau) = \exp\left\{-\frac{kTI}{\xi}\left[\frac{\xi\tau}{I} - 1 + \exp\left(-\frac{\xi\tau}{I}\right)\right]\right\}. \tag{12.12.15}$$

Для малых времен τ из (12.12.15) можно получить автокорреляционную функцию в диффузном пределе:

$$\Phi(\tau) = \exp\{\tau/(\xi/kT)\}. \tag{12.12.16}$$

Для больших времен τ из (12.12.15) следует выражение для автокорреляционной функции в инерциальном пределе:

$$\Phi(\tau) = \exp\{-\tau^2/(2I/kT)\}. \tag{12.12.17}$$

Сравним феноменологическую модель Ланжевена для ориентационной автокорреляционной функции с результатами проведенного нами вычислительного эксперимента.

На рис. 12.36 представлена линеаризованная автокорреляционная функция $\Phi(\tau)$ для систем частиц с потенциалом взаимодействия (12.12.1) на малых временах. Из рисунка видно, что ориентационная автокорреляционная функция, полученная методом молекулярной динамики, для малых времен совпадает с выражением (12.12.17).

На больших временах ориентационные автокорреляционные функции, рассчитанные методом молекулярной динамики для объемных фаз H_2O и D_2O, экспоненциально спадают до нуля.

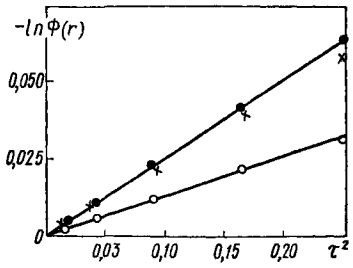


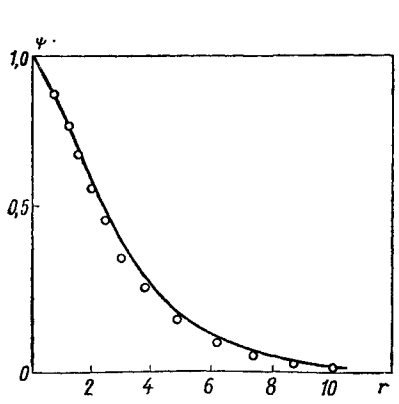
Рис. 12.36. Линеаризованная ориентационная автокорреляционная функция на малых временах по данным [10] расчетов для объемных фаз H_2O (×), D_2O (○) и ограниченной системы H_2O (●).

На рис. 12.37 сравнивается модельная функция (12.12.15) для выбранных I и ξ, соответствующих объемной фазе H_2O, с ориентационной автокорреляционной функцией, полученной методом молекулярной динамики для объемной фазы H_2O во всем интервале времен. Наблюдаемое хорошее согласие функций свидетельствует о том, что феноменологическая теория Ланжевена описывает данные вычислительного эксперимента для объемной фазы систем частиц, проведенного с использованием потенциала взаимодействия (12.12.2). Введем автокорреляционную функцию скорости протона в системе центра масс

$$\varphi(\tau) = \langle u\bar{\tau})\, u(0)\rangle. \qquad (12.12.18)$$

Так как скорость протона в системе центра масс $v(t)$ связана с ориентацией молекулы $\boldsymbol{\mu}(t)$ выражением

$$\bar{u}(t) = \frac{d}{dt}\boldsymbol{\mu}(t), \qquad (12.12.19)$$



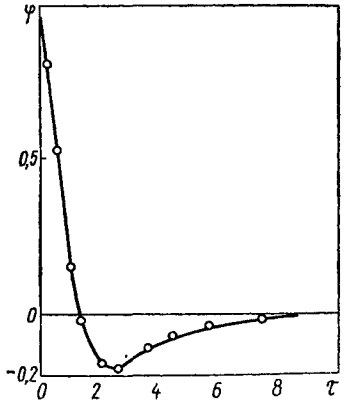


Рис. 12.37. Ориентационная автокорреляционная функция для объемной фазы H_2O:
○ — расчет методом молекулярной динамики.

Рис. 12.38. Автокорреляционная функция скорости протона в системе центра масс для объемной фазы H_2O:
○ — расчет методом молекулярной динамики.

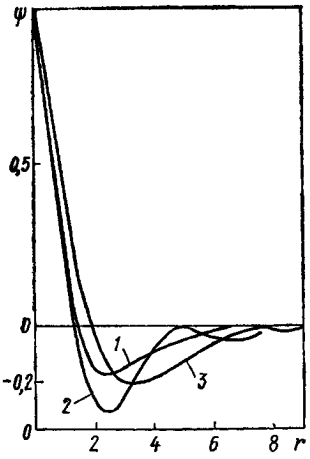


Рис. 12.39. Автокорреляционная функция скорости протона в системе центра масс по расчетам методом молекулярной динамики:
1, 3 — для объемных фаз соответственно H_2O и D_2O; *2* — для ограниченной системы H_2O

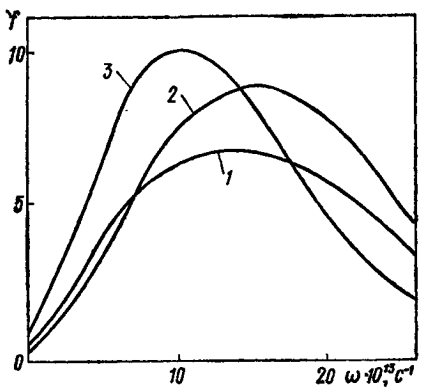


Рис. 12.40. Обобщенные частотные спектры:
1—3 — см. рис. 12.39.

то между функцией φ (τ) и Φ (τ) существует простая связь:

$$\varphi(\tau) = -\frac{d^2}{d\tau^2}\Phi(\tau). \qquad (12.12.20)$$

На рис. 12.38 приведено сравнение модельного выражения для φ (τ) с автокорреляционной функцией протона в системе центра масс, полученной методом молекулярной динамики для объемной фазы H_2O. На рис. 12.39 представлены автокорреляционные функции скорости протонов в системе центра масс молекулы, рассчитанные методом молекулярной динамики для трех систем, моделирующих объемные фазы H_2O и D_2O и ограниченную систему H_2O. Сравнивая приведенные функции, можно, отметить, что автокорреляционная функция φ (τ) для ограниченной системы качественно отличается от таковой для объемной фазы той же плотности. На это указывает наличие осцилляций на больших временах функции для прослойки, тогда как функция для объемной фазы имеет экспоненциальную асимтотику. С использованием полученных автокорреляционных функций скорости протона в системе центра масс молекулы нами рассчитаны

Таблица 12.15. Сравнение частот максимумов обобщенных частотных спектров с экспериментом

Метод	Объемная фаза			Прослойка
	$\omega_{max}^{H_2O}\cdot 10^{13}$, c^{-1}	$\omega_{max}^{D_2O}\cdot 10^{13}$, c^{-1}	$\omega_{max}^{H_2O}/\omega_{max}^{D_2O}$	$\omega_{max}^{H_2O}\cdot 10^{13}$, c^{-1}
Молекулярная динамика	13,2	10,3	1,28	15,7
Эксперимент	10,1	8,0	1,26	—

обобщенные частотные спектры изучавшихся систем (рис. 12.40).

В табл. 12.15 приведены частоты максимумов спектров, которые сравниваются с полученными нами экспериментальными данными. Из таблицы видно, что максимумы обобщенных частотных спектров объемных фаз, полученные методом молекулярной динамики, смещены в сторону больших частот по сравнению с величинами, наблюдаемыми экспериментально. Такое смещение можно объяснить неадекватностью потенциала (12.12.1). Вместе с тем отношение частот максимумов обобщенных частотных спектров для H_2O и D_2O практически совпадает с аналогичной величиной, полученной на основании проведенного нами эксперимента по неупругому рассеянию медленных нейтронов в H_2O и D_2O.

Эффект смещения частоты максимума обобщенного частотного спектра ограниченной системы в сторону больших энергий по сравнению с максимумом обобщенного частотного спектра объемной фазы, рассчитанного при той же, что и прослойка, плотности, сравним по величине со смещением частоты при дейтерировании воды. Это позволяет надеяться на возможность его экспериментального обнаружения.

Глава 13

ЭФФЕКТЫ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ МОЛЕКУЛ ЖИДКОСТИ С АНИЗОТРОПНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

§ 1. Влияние границы на ориентационную упорядоченность молекул жидкости

Как было показано в предыдущих главах, под влиянием поверхности свойства жидкости изменяются по сравнению с состоянием в объемной фазе вне действия поверхностных сил. Эти изменения проявляются в приповерхностных слоях жидкости, толщина которых на порядок больше эффективного молекулярного диаметра, и обусловлены пространственными микроструктурными эффектами. Полученные результаты согласуются с данными эксперимента. Вместе с тем экспериментальные исследования показывают, что размер приповерхностных слоев с измененными свойствами достигает значительно большей величины у жидкостей с анизотропным потенциалом межмолекулярного взаимодействия и максимален у жидких кристаллов. Такое дальнодействие поверхностных сил не может быть связано с пространственным изменением локальной структуры жидкости. Поэтому необходимо исследовать связь между изменением свойств прослоек жидкости и ориентацией ее молекул.

Величина свободной энергии жидкой прослойки, отнесенная на одну частицу, имеет вид

$$\frac{F}{NkT} = \frac{\mu}{kT} - \left(\frac{p}{kT} + 2\frac{\gamma}{kT}\frac{1}{H}\right)\frac{1}{\rho}. \qquad (13.1.1)$$

Здесь F — свободная энергия; γ — поверхностное натяжение; ρ — плотность числа частиц.

Рассмотрим толстые прослойки, для которых справедлива зависимость (13.1.1). Запишем формулу, выражающую вклад в свободную энергию, который зависит от толщины прослойки:

$$\frac{F}{NkT} = -\left(Z + 2\frac{1}{\rho_\beta}\frac{\gamma}{kT}\frac{1}{H}\right)\frac{1}{1+\frac{2\Gamma}{\rho_\beta}\frac{1}{H}}, \qquad (13.1.2)$$

где Z — фактор сжимаемости. Устремив толщину прослойки к бесконечности, получим, что избыток свободной энергии приповерхностного слоя жидкости, отнесенный к единице поверхности, определяется выражением

$$\frac{F}{AkT} = Z\Gamma - \frac{\gamma}{kT}. \qquad (13.1.3)$$

Здесь A — площадь граничной поверхности.

В случае, когда потенциал межмолекулярного взаимодействия анизотропен, ориентационная упорядоченность молекул у границы определяется минимумом вклада в свободную энергию (13.1.3). Для ее вычисления необходимо знать фактор сжимаемости и поверхностное натяжение. Для систем частиц с жестким кором эти величины можно найти в рамках метода масштабной частицы.

Одной из простейших систем частиц с анизотропным потенциалом межчастичного взаимодействия является система жестких прямоугольников на плоскости. Рассмотрим систему этих частиц, ориентированных в одном направлении. Тогда потенциал межчастичного взаимодействия $\varphi(x, y)$, где x и y — относительные координаты между центрами масс и частиц, имеет вид

$$e^{-\frac{\varphi(x,y)}{kT}} = \begin{cases} 1, & x > a; \quad y > b, \\ 0 \text{ в противном случае.} \end{cases} \qquad (13.1.4)$$

Введем в систему масштабную частицу, ориентация и форма которой совпадают с остальными частицами. Определим ее взаимодействие с частицами системы таким образом, чтобы центр массы масштабной частицы не мог находиться в прямоугольнике, центр которого совпадает с центром массы произвольной частицы из системы и размер которого равен 2α по оси x и 2β по оси y. Параметры α и β могут изменяться от нуля до бесконечности.

Определим работу W, которую необходимо совершить для внедрения масштабной частицы в рассматриваемую систему. При условии $\alpha < a$ и $\beta < b$ взаимодействие масштабной частицы с одной из частиц системы не зависит от ее ближайшего окружения. Так как неограниченная жидкость при отсутствии внешних полей однородна (унарная функция постоянна и равна единице), то получим точное выражение

$$\frac{W}{kT} = -\ln(1 - \alpha\beta\rho), \quad \alpha < a; \quad \beta < b. \qquad (13.1.5)$$

При неограниченном увеличении размеров масштабной частицы величина работы W определяется из термодинамического соотношения

$$\frac{W}{kT} = \frac{\rho}{kT}\alpha\beta, \quad \alpha \to \infty; \quad \beta \to \infty. \qquad (13.1.6)$$

Учитывая (13.1.6), будем искать величину работы по внедрению масштабной частицы в систему жестких прямоугольников при $\alpha > a$ и $\beta > b$ в виде аппроксимирующей функции

$$\frac{W}{kT} = k_0 + k_1(\alpha - a) + k_2(\beta - b) + \frac{\rho}{kT}(\alpha - a)(\beta - b). \qquad (13.1.7)$$

Коэффициенты в (13.1.7) можно определить из условия совпадения значений этой функции и ее первых производных с точным решением (13.1.5) при $\alpha = a$ и $\beta = b$. В результате запишем (13.1.7) в окон-

чательном виде:

$$\frac{W}{kT} = -\ln(1-\eta) + \frac{\eta}{1-\eta}\left(\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} - 2\right) + \eta Z\left(\frac{\alpha}{a} - 1\right)\left(\frac{\beta}{b} - 1\right). \tag{13.1.8}$$

Здесь $\eta = ab\rho$ — безразмерная величина плотности числа частиц.

При $\alpha = 2a$ и $\beta = 2b$ масштабная частица становится идентичной частицам, образующим данную систему. Тогда работа по добавлению масштабной частицы к системе определяет величину химического потенциала:

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \rho\Lambda^2 + \frac{W(\alpha=2a,\ \beta=2b)}{kT}. \tag{13.1.9}$$

Подставляя (13.1.8) в (13.1.9), находим избыток химического потенциала системы относительно идеального газа при заданной плотности

$$\frac{\mu'}{kT} = -\ln(1-\eta) + \eta\frac{3-2\eta}{(1-\eta)^2}. \tag{13.1.10}$$

С помощью (13.1.10) получим

$$Z = \frac{1}{(1-\eta)^2}. \tag{13.1.11}$$

Рассмотрим поверхностное натяжение в системе на границе, ограничивающей движение центров масс частиц. Для этого учтем поправочные коэффициенты к асимптотическому выражению (13.1.6):

$$\frac{W}{kT} = \frac{p}{kT}\alpha\beta + 2\left(\frac{\gamma_1}{kT}\alpha + \frac{\gamma_2}{kT}\beta\right), \quad \alpha\to\infty, \quad \beta\to\infty. \tag{13.1.12}$$

Здесь γ_1 и γ_2 — величины поверхностного натяжения. При этом $\gamma_1(\gamma_2)$ соответствует такой ориентации частиц, при которой сторона a (b) параллельна границе. Сравнивая (13.1.8) и (13.1.12), находим коэффициенты поверхностного натяжения

$$\frac{\gamma_1}{kT}a = \gamma_0, \quad \frac{\gamma_2}{kT}a = \frac{1}{\varkappa}\gamma_0. \tag{13.1.13}$$

В (13.1.13) введены обозначения:

$$\gamma_0 = -\frac{1}{2}\left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2, \quad \varkappa = \frac{b}{a}. \tag{13.1.14}$$

Коэффициенты поверхностного натяжения, как и в случае сферически симметричного взаимодействия (см. гл. 8), отрицательны, так как между частицами системы не действуют силы притяжения. Их величина зависит от ориентации частиц относительно поверхности. При этом, как уже отмечалось, потенциал поверхности ограничивает только движение центров масс и не влияет на ориентационные степени свободы.

Подставив (13.1.11) и (13.1.13) в (13.1.2), определим адсорбцию

$$\Gamma_1 a = \Gamma_0, \quad \Gamma_2 a = \frac{1}{\varkappa}\Gamma_0, \quad \Gamma_0 = \frac{\eta^2}{1-\eta}. \tag{13.1.15}$$

С учетом (13.1.11), (13.1.13) и (13.1.15) получим избыток свободной энергии приповерхностного слоя жидкости (13.1.3)

$$\frac{F_1'}{AkT} = F_0, \quad \frac{F_2'}{AkT} = \frac{1}{\varkappa} F_0, \quad F_0 = \frac{3+\eta}{2(1+\eta)} \left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2. \quad (13.1.16)$$

Для рассматриваемой системы величина A в (13.1.16) имеет смысл граничной линии. Из (13.1.16) следует, что свободная энергия минимальна, если бо́льшая сторона прямоугольника параллельна границе.

В рамках метода масштабной частицы может быть рассмотрена ориентационная упорядоченность частиц с анизотропным потенциалом межчастичного взаимодействия в трехмерном случае. Широко используемой моделью нематики является система сфероцилиндров. Взаимно непроницаемые сфероцилиндры представляют собой цилиндры длиной l, на торцах которых расположены полусферы радиуса a. Термодинамические свойства объемной фазы строго ориентированных сфероцилиндров рассмотрены в работе [10]. Фактор сжимаемости имеет вид

$$Z = \frac{1+\eta+[3f(x)-2]\eta^3}{(1-\eta)^3}. \quad (13.1.17)$$

Зде сь

$$\eta = \left(\pi a^2 l + \frac{4}{3}\pi a^3\right)\rho; \quad x = \frac{l}{a}; \quad f(x) = 8\frac{(1+x)(2+x)}{(4+3x)^2}. \quad (13.1.18)$$

При ориентации сфероцилиндров параллельно границе поверхностное натяжение

$$\frac{\gamma_1}{kT} a^2 = -\frac{18}{\pi} \frac{1+x}{(4+3x)^2} \eta^2 \frac{1+\frac{4+x}{4+3x}\eta}{(1-\eta)^3}. \quad (13.1.19)$$

При перпендикулярной ориентации поверхностное натяжение

$$\frac{\gamma_2}{kT} a^2 = -\frac{9}{4\pi} \frac{1}{(4+3x)^2} \eta^2 \frac{(x^2+8x+8)+\left[\frac{5x^3+28x^2+56x+32}{(4+3x)}\right]\eta}{(1-\eta)^3}. \quad (13.1.20)$$

Величины адсорбции равны соответственно

$$\Gamma_1 a^2 = \frac{36}{\pi} \frac{1+x}{(4+3x)^2} \eta^2 \frac{1+(8+3x/4+3x)\eta}{1+4\eta+[9f(x)-5]\eta^2},$$

$$\Gamma_2 a^2 = \frac{9}{2\pi} \frac{1}{(4+3x)} \eta^2 \frac{(x^2+8x+8)+\left[\frac{9x^3+5(x^2+112x+64)}{(4+3x)}\right]}{1+4\eta+[9f(x)-5]\eta^2}. \quad (13.1.21)$$

Подставляя (13.1.17), (13.1.19), (13.1.21) в (13.1.3), нетрудно убедиться, что и в этом случае преобладает ориентация сфероцилиндров параллельно границе.

§ 2. Влияние ориентационной упорядоченности молекул на давление в жидких прослойках

Ориентирующее влияние поверхности должно приводить к ориентационной упорядоченности молекул жидкости в прослойке. Причем, по аналогии с жидкими кристаллами, следует ожидать, что ориентационная упорядоченность будет существенно проявляться в толстых пленках, когда выполняется условие $\rho = \rho_B + c_\rho/H$.

Рассмотрим свободную энергию жидкой прослойки, в которой на границах под влиянием поверхности возникает ориентационная упорядоченность частиц. Пусть F_1 соответствует свободной энергии разупорядоченной системы частиц и F' описывает вклад, связанный с ориентацией в системе. Тогда для толстых пленок при условии постоянства температуры можем записать

$$d(F_1 + F') = -pAdH + \mu\rho_B AdH. \qquad (13.2.1)$$

Так как $dF_1 = -\rho_B AdH + \mu\rho_B AdH$, то из (13.2.1) следует, что если частицы жидкости ориентируются под влиянием поверхности, в прослойке проявляются силы, которые характеризуются таким вкладом в давление на ее границы:

$$\pi(H) = p - \rho_B = \frac{1}{A}\frac{\partial F}{\partial H}. \qquad (13.2.2)$$

Для того чтобы рассчитать вклад в давление (13.2.2), необходимо определить избыток свободной энергии, связанный с ориентационной упорядоченностью. Так как рассматриваемая система неоднородна (при увеличении толщины прослойки влияние параметра порядка в ее центре стремится к нулю), введем для описания ее свойств величину плотности свободной энергии $f(s) = \frac{F'}{AH}$ (s — параметр порядка в рассматриваемой точке). Для определения плотности свободной энергии в упорядоченных неоднородных системах можно воспользоваться приближением Ван-дер-Ваальса

$$f(s) = \psi(s) + g\left(\frac{ds}{dt}\right)^2. \qquad (13.2.3)$$

Здесь $\psi(s)$ — плотность свободной энергии в однородной объемной фазе при заданном значении параметра порядка s; g — постоянная. Используя (13.2.3), записываем выражение для определения избытка свободной энергии, который приходится на единицу поверхности:

$$\frac{F'}{\rho AkT} = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left[\tau(s) + \left(\frac{ds}{dx}\right)^2\right] dx, \qquad (13.2.4)$$

где $\psi(s) = \rho kT$, $\tau(s)$; $L = H/\lambda$; $\lambda^2 = \frac{g}{\rho kT}$. Минимизируя функционал (13.2.4) относительно функции $s(x)$; получаем

$$2\frac{d^2s}{dx^2} = \frac{\partial\tau(s)}{\partial s}. \qquad (13.2.5)$$

Проинтегрируем уравнение (13.2.5):

$$\left(\frac{ds}{dx}\right)^2 = \tau(s) - \tau(s_0), \tag{13.2.6}$$

где $s_0 = s(x = 0)$.

Зададим на границах прослойки условие

$$\frac{L}{2} = \int_{s_0}^{s_1} \frac{ds}{\sqrt{\tau(s) - \tau(s_0)}}. \tag{13.2.7}$$

Используя (13.2.5), находим согласно (13.2.4) величину избытка свободной энергии на единицу площади поверхности

$$\frac{F'}{\rho kT} = \tau(s_0)\, L + 4 \int_{s_0}^{s_1} \sqrt{\tau(s) - \tau(s_0)}\, ds. \tag{13.2.8}$$

Подставляя (13.2.8) в (13.2.3), получаем давление на границы прослойки, обусловленное изменением упорядоченности системы при изменении толщины прослойки:

$$\frac{\pi(H)}{kT} = \frac{\rho}{\lambda}\tau(s_0). \tag{13.2.9}$$

Из (13.2.7) — (13.2.9) следует, что в приближении Ван-дер-Ваальса характеристики упорядоченной жидкости в прослойке определяются зависимостью плотности свободной энергии в однородной объемной фазе от параметра порядка.

Рассмотрим применимость этих формул на примере электростатического вклада в давление жидких прослоек, которое проявляется при перекрытии двойных электрических слоев [92]. Параметром порядка в этом случае может служить значение электростатического потенциала. Аналогом уравнения (13.2.5) при этом служит уравнение Пуассона. Для симметричного электролита плотность свободной энергии [35]

$$\tau(s) = \operatorname{ch}\frac{qs}{kT} - 1, \tag{13.2.10}$$

где s — электростатический потенциал прослойки. Подстановка (13.2.10) в (13.2.9) приводит к электростатическому вкладу в давление [92], а формула (13.2.7) позволяет найти распределение потенциала.

Для определения плотности свободной энергии в случае ориентационной упорядоченности молекул воспользуемся первым из системы зацепляющихся интегро-дифференциальных уравнений Боголюбова [41]. Положим, что унарная функция зависит только от угловых переменных. Ω_i, так как объемная фаза жидкости пространственно однородна. Двухчастичную функцию распределения представим в суперпозиционном приближении

$$F_2(g_1, g_2) = g(r_{12})\, F_1(\Omega_1)\, F_1(\Omega_2). \tag{13.2.11}$$

Здесь $g(r)$ — бинарная функция распределения в пространственно однородной объемной фазе; r — расстояние между частицами. Выделим также в потенциале межчастичного взаимодействия анизотропную часть

$$u(q_1, g_2) = u_1(r_{12})\, u_2(\Omega_1, \Omega_2). \tag{13.2.12}$$

Тогда, подставляя (13.2.11) и (13.2.12) в уравнение Боголюбова, находим для унарной функции

$$kT\nabla_\Omega \ln F_1(\Omega_1) + \rho\nabla_{\Omega_1} \int d\mathbf{r}_2 u_1(r_{12})\, g(r_{12}) \int d\Omega_2 \times$$
$$\times\, u_2(\Omega_1, \Omega_2)\, F_1(\Omega_2) = 0. \tag{13.2.13}$$

Выделим в (13.2.13) вклад, который не зависит от угловых переменных:

$$\varepsilon = \int d\mathbf{r}_2 u_1(r_{12})\, g(r_{12}), \tag{13.2.14}$$

и введем усредненный потенциал

$$v(\Omega_1) = \int d\Omega_2 u_2(\Omega_1, \Omega_2) F_1(\Omega_2). \tag{13.2.15}$$

Тогда с учетом (13.2.14) и (13.2.15) решение (13.2.13) имеет вид

$$F_1(\Omega) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT} v(\Omega)}}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT} v(\Omega)} d\Omega}. \tag{13.2.16}$$

Используя полученное решение, получаем искомую плотность свободной энергии в объемной фазе

$$\psi = \rho kT \left[\frac{1}{8\pi} \frac{\varepsilon}{kT} \int d\Omega v(\Omega) f_1(\Omega) + \frac{1}{4\pi} \int d\Omega f(\Omega) \ln F(\Omega). \right. \tag{13.2.17}$$

Для ее вычисления надо знать потенциал $v(\Omega)$. Пусть ориентация частицы в системе определяется некоторым вектором $\mathbf{k}$. Рассмотрим частный вид потенциала взаимодействия между частицами, который зависит от угловых переменных:

$$u_L(\Omega_1, \Omega_2) = u(\cos\beta), \tag{13.2.18}$$

где β — угол между векторами $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$. Положим, что энергия частицы с ориентацией $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$ одинакова, тогда для (13.2.18) можно записать разложение по полиномам Лежандра

$$u(\cos\beta) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \rho_n(\cos\beta). \tag{13.2.19}$$

Подставляя (13.2.19) в (13.2.15), находим

$$v(\cos\theta) = \Sigma a_n P_n \rho_{2n}(\cos\theta). \tag{13.2.20}$$

Здесь $\rho_n = \int d\Omega\, F_1(\Omega)\, \gamma_{2n}(\cos\theta)$; θ — азимутальный угол вектора $\mathbf{k}$ в сферической системе координат.

Если ограничиться в (13.2.20) первым членом суммы, то получим потенциал Майера—Заупе (см., например, [151]), который успешно

используется для описания свойств нематиков:

$$v(\Omega) = -sP_2(\cos\theta), \tag{13.2.21}$$

где параметр порядка определен следующим образом:

$$s = \frac{\int\limits_0^1 dx\,\frac{3x^2-1}{2}\,e^{\frac{3\varepsilon}{2kT}sx^2}}{\int\limits_0^1 dx e^{\frac{3\varepsilon}{2kT}sx^2}}. \tag{13.2.22}$$

Подставляя (13.2.21) в (13.2.17), получаем в используемом приближении плотность свободной энергии

$$\psi(s) = \rho\varepsilon\left[\frac{s(s+1)}{2} - \theta\ln\int\limits_0^1 e^{mx^2}dx\right] = \rho\varepsilon\tau(s). \tag{13.2.23}$$

Здесь $\theta = kT/\varepsilon$ и $m = 3s/2\theta$. Фазовый переход определяется решением уравнения

$$\psi(s) = 0. \tag{13.2.24}$$

Это уравнение, как следует из (13.2.23), имеет тривиальное решение, которое соответствует неупорядоченной изотропной фазе. Для определения точки фазового перехода необходимо найти условие, при котором проявляется дополнительное решение (13.2.24). Подставим (13.2.23) в (13.2.24) и, используя (13.2.22), получаем

$$\frac{m}{3} + \frac{1}{2}\left[\frac{e^m}{\int\limits_0^1 dx e^{mx^2}} - 1\right] - 2 - \ln\int\limits_0^1 dx e^{mx^2} = 0. \tag{13.2.25}$$

Отличный от нуля корень уравнения (13.2.25) $m = 2{,}323$, что соответствует безразмерной температуре $\theta = 0{,}22$. При фазовом переходе параметр порядка s изменяется от нуля до 0,429.

Рассмотрим случай, когда значение параметра порядка на границе прослойки намного меньше значения параметра порядка, возникающего в точке фазового перехода, и положим, что температура системы выше температуры фазового перехода. Тогда из (13.2.25) следует, что при ограничении первым членом разложения плотность свободной энергии

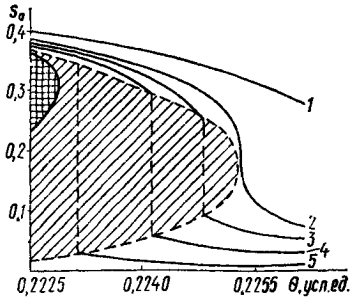
$$\tau(s) = as^2. \tag{13.2.26}$$

Подставляя (13.2.26) в (13.2.27), находим распределение параметра порядка в прослойке

$$s(x) = s_1\frac{\operatorname{ch}\sqrt{a}\,x}{\operatorname{ch}\frac{\sqrt{a}}{2}L}. \tag{13.2.27}$$

Значение параметра порядка в центре прослойки

$$s_0 = \frac{s_1}{\operatorname{ch}\frac{\sqrt{a}}{2}L}. \tag{13.2.28}$$



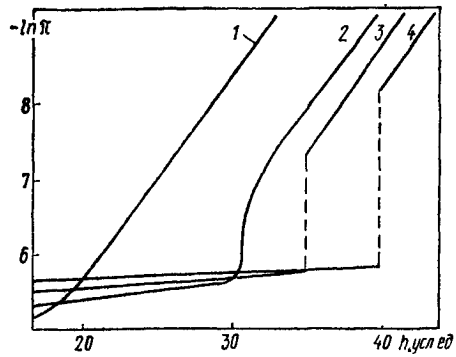


Рис. 13.1. Зависимость параметра порядка в центре прослойки от температуры в теории Майера — Заупе:
1 — $h = 35$; *2* — 40,5; *3* — 43; *4* — 47; *5* — 55.

Рис. 13.2. Зависимость давления от толщины прослойки в теории Майера — Заупе:
1 — $\theta = 0{,}2300$; *2* — 0,2254; *3* — 0,2244; *4* — 0,2237.

Подставляя (13.2.28) в (13.2.9), определяем давление на границы прослойки, обусловленное упорядоченностью молекул:

$$\pi(L) = \rho\varepsilon a s_1^2 \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{\sqrt{a}}{2} L}. \qquad (13.2.29)$$

При больших значениях толщины прослойки из (13.2.29) следует асимптотическая зависимость

$$\pi(L) \sim e^{-\sqrt{a}L}. \qquad (13.2.30)$$

Рассмотрим другой предельный случай, когда граничное значение параметра порядка больше соответствующего значения в точке фазового перехода. Примем, что $s_1 = \frac{1}{2}$. Упорядоченность в тонких пленках при аналогичных условиях исследовалась в работе [151] с использованием выражения для свободной энергии в приближении Ландау — де Жена. Используемое приближение для свободной энергии Майера — Заупе (13.2.23) не дает возможности оценить выражения (13.2.2) и (13.2.8) в аналитическом виде, поэтому для анализа упорядоченности в прослойках применяли численные методы. Из (13.2.7) следует, что значения s_0 ограничены условием $\tau(s_0) < \tau(s)$. Анализ (13.2.21) показывает, что это ограничение приводит к нефизической области значений s_0. Расчет зависимости s от температуры свидетельствует о существовании области метастабильных состояний s_0 (рис. 13.1). Температурная зависимость этой величины при постоянной толщине прослойки указывает на фазовый переход в системе при температуре $\theta < \theta_c$. При больших значениях температуры параметр s_0 монотонно изменяется с температурой. Изотермы давления на границы прослойки, определенные согласно (13.2.9), изменяются монотонно при увеличении толщины

прослойки аналогично (13.2.29) при $\theta > \theta_c$. При меньших температурах эта зависимость имеет разрыв, соответствующие режимы изменения давления на границы прослойки приведены на рис. 13.2.

§ 3. Ориентационная упорядоченность в системах нитей конечной длины

Вблизи границы системы частиц с анизотропным потенциалом межмолекулярного взаимодействия становятся ориентационно упорядоченными. Это приводит к дополнительному вкладу в давление на границы прослойки. Вместе с тем следует ожидать, что при исследовании свойств жидких прослоек методами вычислительного эксперимента следствия ориентационной упорядоченности будет трудно отделить от пространственных микроструктурных эффектов. Поэтому необходимо выбрать такую модельную систему, в которой влияние короткодействующих сил отталкивания было бы минимальным. Такой системой является двухмерная жидкость, образованная нитями конечной длины.

Рассматриваемая двухмерная система состоит из N частиц, имеющих форму стержней, толщина которых пренебрежимо мала по сравнению с их длиной L. Эти нити конечной длины ориентированы параллельно одному из двух взаимно перпендикулярных направлений. Положение частицы определяется координатами ее центра масс и ориентационной переменной V, которая принимает значения 0 или 1. Потенциал межчастичного взаимодействия

$$e^{-\frac{u_{ij}(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j,V_i,V_j)}{kT}} = \begin{cases} 0, & |x_i - x_j| < \frac{L}{2}, \quad |y_i - y_j| < \frac{L}{2}, \quad V_i \neq V_j, \\ 1 \text{ в противном случае.} \end{cases} \tag{13.3.1}$$

Здесь $\mathbf{r}_i$ — вектор, определяющий положение центра масс i-й частицы.

Из (13.3.1) следует, что частицы с одинаковыми значениями ν не взаимодействуют между собой, т. е. являются идеальным газом. Таким образом, рассматриваемую систему можно представить как смесь жестких квадратов двух сортов. Взаимодействие вводится только между частицами различных сортов. Значит, рассматриваемая система аналогична модели Роулинсона — Уидома, в которой взаимодействие между частицами различных сортов сферически симметрично.

Рассмотрим конфигурационный интеграл системы, образованной из N_1 частиц в состоянии с ν_1 и N_2 частиц в состоянии ν_2 [646]:

$$Q_{N_1,N_2} = \frac{1}{N_1!}\frac{1}{N_2!}\int_V d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{u_N}{kT}}. \tag{13.3.2}$$

Здесь $u_N = \sum_{i<j} u_{ij}$; $N = N_1 + N_2$ — полное число частиц.

Очевидно, что (13.3.2) можно связать с избытком свободной энергии системы, имеющей фиксированную ориентацию частиц относи-

тельно идеального газа.

$$\int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_2 e^{-\frac{u_N}{kT}} = V^N e^{-\frac{\Phi_N(N_1,N_2)}{kT}}. \qquad (13.3.3)$$

Согласно определению (13.3.3) свободную энергию системы можно представить в виде

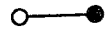
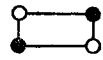
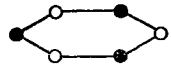
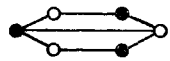
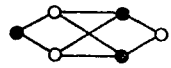
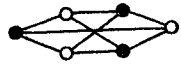
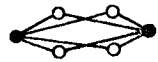
$$\frac{F_N}{NkT} = \ln \rho - 1 + \frac{1}{2}[(1+s)\ln(1+s) + (1-s)\ln(1-s)] + \\ + \frac{\Phi_N(s, s)}{NkT}, \qquad (13.3.4)$$

где $s = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}$ — параметр порядка для рассматриваемой системы.

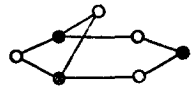
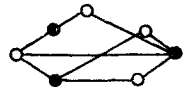
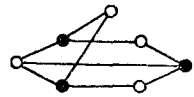
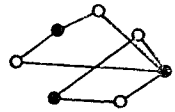
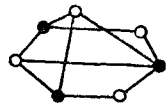
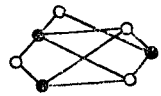
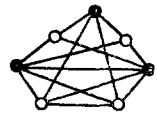
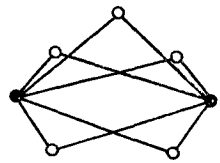
Свободная энергия зависит от плотности числа частиц и степени ее упорядоченности, минимум ее величины позволяет определить упорядоченность системы при заданной плотности.

В выражении (13.3.4) слагаемое в квадратных скобках соответствует энтропии смешения. Легко видеть, что это слагаемое минимально при $s = 0$. Поэтому при малых плотностях система будет неупорядоченной. При увеличении плотности необходимо учитывать вклад $\Phi_N(\rho, s)$, и в системе возможен фазовый переход.

Таблица 13.1. **Диаграммы, которые дают вклад в (13.3.5), отличный от нуля**

n (m)	Диаграмма	g	I	A
2 (1)		—1	2	1
4 (2)		1	32	4/9
5 (2)		1	192	1/4
6 (3)		6	2112	121/400
6 (3)		—18	1728	81/400
6 (3)		9	1408	121/900
6 (3)		—1	1152	9/100
6 (2)		1	1506	4/25

Продолжение табл. 13.1

n (m)	Диаграмма	g	I	A
7 (3)		36	18 176	5041/32 400
7 (3)		—72	15 616	3721/32 400
7 (3)		—24	14 592	361/3600
7 (3)		18	13 312	169/2025
7 (3)		36	12 544	2401/32 400
7 (3)		—12	10 752	49/900
7 (3)		1	9216	1/25
7 (2)		1	156 300	1/9

Примечание. Белые и черные кружки в вершинах относятся к частицам разных сортов.

Для количественной оценки свободной энергии можно воспользоваться вириальным разложением

$$\frac{\Phi_N}{NkT} = -\sum_n \mathcal{D}_n(s)\,\rho^{n-1}. \qquad (13.3.5)$$

Здесь для вириальных коэффициентов введено следующее обозначение:

$$\mathcal{D}_n(s) = \frac{1}{2^n}\sum B_n(m,\, n-m)\,(1+s)^m\,(1-s)^{n-m}, \qquad (13.3.6)$$

где $B_n(m, n-m) = \frac{1}{Vm!\,(n-m)!} \int \sum \prod (e^{\frac{-u_{ij}}{kT}} - 1)$; интеграл берется по всем положениям частиц от суммы произведений майеровских функций, причем суммирование ведется по всем неприводимым графам, включающим N_1 молекул первого и N_2 второго сортов. Для потенциала (13.3.1) эти кластерные интегралы можно связать с одномерными интегралами I_i:

$$B_n(m, n-m) = \frac{1}{m!\,(n-m)!} \sum_i g_i A_i^n, \qquad (13.3.7)$$

где $A_i = \left[\frac{1}{2^{n-1}(n-1)!} I_i^n\right]^2$; g — степень вырождения. Диаграммы, которые учитывались в (13.3.6), и значения интегралов приведены в табл. 13.1. Ниже представлены результаты расчета вириальных коэффициентов с учетом приведенных в таблице диаграмм:

n	$\mathscr{D}_n(s)$
2	$-\frac{1}{4}(1-s^2)$
4	$\frac{1}{144}(1-s^2)^2$
5	$\frac{1}{768}(1-s^2)^2$
6	$-\frac{1}{5}\left[\frac{47}{46\,080} - \frac{15}{9216}s^2\right](1-s^2)^2$
7	$-\frac{1}{6}\left[\frac{653}{691\,200} - \frac{713}{691\,200}s^2\right](1-s^2)^2$

Значение параметра порядка при заданной плотности числа частиц определяется уравнением

$$\frac{\partial}{\partial s}\frac{E}{kT} = 0. \qquad (13.3.8)$$

Плотность, при которой наблюдается фазовый переход в системе, можно определить, решив уравнение

$$\frac{\partial^2}{\partial s^2}\frac{E}{kT}\bigg|_{s=0} = 0. \qquad (13.3.9)$$

Используя разложение (13.3.5) с представленными выше вириальными коэффициентами, найдем плотность, при которой происходит фазовый переход второго рода: $\rho_c = 2{,}46$.

При плотности $\rho < \rho_c$ уравнение имеет одно решение $s = 0$, которое соответствует изотропной фазе. При $\rho > s_c$ появляются дополнительные решения $\pm s_1$, которым соответствует минимальное значение свободной энергии.

Для расчета давления в системе можно воспользоваться соотношением

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial V}\frac{F_N}{kT}. \qquad (13.3.10)$$

Подставляя (13.3.4) в (13.3.10), находим

$$\frac{p}{kT} = \rho - \sum_n (n-1)\mathcal{D}_n(s)\rho^n. \qquad (13.3.11)$$

Из (13.3.11) следует, что при плотности $\rho > \rho_c$ ее дальнейшее увеличение (это связано с ростом значения параметра порядка) приводит к тому, что свойства системы приближаются к идеальному газу. Таким образом, рассмотренная модельная система действительно должна приводить к уменьшению вклада пространственных микроструктурных эффектов с ростом плотности числа частиц.

В работе [646] сделан следующий вывод. Поскольку указанные выше значения критической плотности слишком велики для хорошей сходимости вириального разложения и существует фазовый переход в этой двухмерной системе, то, вероятно, он второго рода, но вириальное разложение не проведено достаточно далеко, чтобы проверить его существование. Тем более трудно сделать достоверную количественную оценку величины n_c.

Молекулярно-динамическое исследование рассматриваемой двухмерной смеси было выполнено в работе [386]. Приведенные здесь иллюстрации мгновенных конфигураций системы наглядно отображают ожидаемое различие в поведении частиц при больших и малых плотностях. В первом случае присутствуют большие домены, где сосредоточены только частицы одного сорта, в то время как во втором — частицы разных сортов равномерно перемешаны и образуют одну фазу. Как следует из данных расчета кривой сосуществования двух фаз [386], критическая точка находится при $s_c = 1{,}48$. Из-за больших погрешностей метода, который использовался в [386] для расчета s_c, полученное значение можно рассматривать лишь как качественную оценку.

Для учета вклада флуктуаций в свойства системы вблизи критической точки нами выполнены расчеты методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле. Известно, что этот ансамбль позволяет наиболее эффективно моделировать фазовые переходы по плотности. Мы моделировали поведение однокомпонентной системы частиц при фиксированных общей площади системы и активности. Каждая частица могла находиться в одном из двух равновероятных внутренних состояний, определяющем взаимодействие этой частицы с окружающими частицами согласно потенциалу (13.3.1).

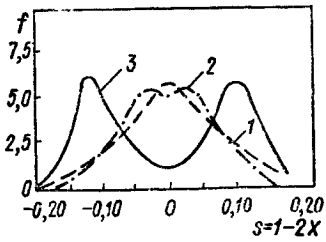


Рис. 13.3. Вероятностное распределение $f(s)$ параметра порядка для различных значений плотности:
$1 - nL^3 = 1{,}9$; $2 - 3{,}0$; $3 - 3{,}8$.

На рис. 13.3 приведены результаты расчета распределения вероятностей параметра порядка $s = 1 - 2x$ для различ-

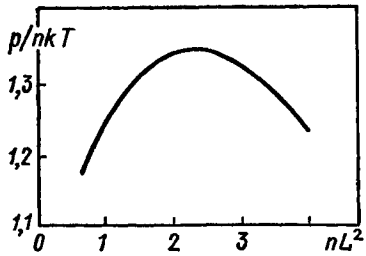


Рис. 13.4. Результаты расчета методом Монте-Карло. Зависимости фактора сжимаемости от средней плотности числа частиц.

ных значений средней плотности n. Видно, что вблизи точки фазового перехода флуктуации параметра порядка велики и его величина однозначно не определена.

Давление p в системе рассчитывалось по теореме вириала

$$\frac{p}{nkT} = 1 + L^2 \frac{n_1 n_2}{n} g_c, \qquad (13.3.12)$$

где g_c — контактное значение парной корреляционной функции для разносортных частиц; n_1, n_2 — концентрации частиц 1 и 2 сортов. Как следует из рис. 13.4, точка фазового перехода находится в области значений, согласующейся с оценками, полученными из разложения (13.3.11) с учетом членов, пропорциональных s^6 и s^7.

При моделировании жидкой прослойки движение центров масс частиц ограничивалось, независимо от их ориентации, параллельными линиями, расположенными на расстоянии H друг от друга. Так как состояния с параметром порядка $\pm s$ эквивалентны, упорядоченность системы оценивалась величиной $\langle s^2 \rangle$. Результаты одного из расчетов приведены в табл. 13.2.

Итак, жидкость в прослойке более разупорядочена по сравнению с объемной фазой. Давление на границы прослойки меньше, чем в равновесной объемной фазе. Следовательно, в пределах точности расчета зависимость давления от толщины прослойки определяется степенью упорядоченности системы.

§ 4. Статистическая модель рассеяния ядер при высоких энергиях

Модель Роулинсона — Уидома, рассмотренная в § 3, может быть использована для описания характеристик рассеяния тяжелых ядер при высоких энергиях. Рассмотрим кратко применение методов теории жидкостей в решении задач рассеяния.

Закономерности взаимодействия ядер при высоких энергиях в значительной степени определяются характеристиками нуклон-нуклонного рассеяния. Развитие теории этих процессов связано с обычными трудностями описания свойств многочастичных систем. В настоящей работе рассматриваются процессы рассеяния тяжелых ядер с привлечением методов, используемых в теории жидкостей.

В процессах рассеяния ядер при высоких энергиях длина волны относительного движения сталкивающихся частиц мала по сравнению с областью взаимодействия. При этом условии эффективно использование теории дифракционных ядерных процессов Ситенко — Глаубера. Рассмотрим в рамках этой теории амплитуду рассеяния двух

одинаковых ядер, содержащих A нуклонов:

$$A(s, t) = \frac{i\sqrt{s}}{2} \times$$

$$\times \int_0^\infty dbbJ_0(\sqrt{-t}\, b)\, \Gamma(b). \qquad (13.4.1)$$

Здесь $s = 4(r^2 + m^2)$; $t^2 - 4\rho^2 \cos^2 \frac{\theta}{L}$; p — импульс частицы; m — ее масса; θ — угол рассеяния. Профиль-функция $\Gamma(b)$ имеет вид

Таблица 13.2. **Свойства ограниченных систем нитей** *

H/L	ρ	$\langle s^2 \rangle$	$\frac{p}{kT} L$
0,5	4,8	0,33	4,78
2	4,4	0,43	4,56
5	4,4	0,42	4,41
10	4,4	0,35	4,58
	4,5	0,65	5,18

* Расчет выполнен при $\rho_l \frac{\mu'}{kT} = 10$.

$$\Gamma(b) = 1 - \langle e^{2ix_{AA}(b)} \rangle, \qquad (13.4.2)$$

где $x_{AA}(b)$ — фаза ядерно-ядерного рассеяния; в (13.4.2) выполнено усреднение по основному состоянию ядер.

Полное и дифференциальное сечение реакции связаны с амплитудой рассеяния соотношениями

$$\sigma_t = 4\pi Re \int_0^\infty dbb\Gamma(b), \qquad \frac{d\sigma}{dt} = |A(s, t)|^2. \qquad (13.4.3)$$

Для вычисления сечений рассеяния необходимо разработать модель для расчета фазы рассеяния в (13.4.2). В аддитивном приближении x_{AA} определяется суммой фаз нуклон-нуклонного рассеяния

$$x_{AA} = \Sigma x_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \ldots, A. \qquad (13.4.4)$$

Естественным является допущение о том, что характеристика рассеяния определяется только взаимодействием нуклонов, принадлежащих различным ядрам. Это означает, что фазы рассеяния нуклонов, принадлежащих одному ядру, тождественно равны нулю. Для нуклонов, входящих в состав различных ядер, фаза рассеяния удовлетворяет соотношению

$$4\pi \int_0^\infty dbb\,(1 - e^{2ix\alpha_j}) = \sigma_t^{NN}(s). \qquad (13.4.5)$$

В дальнейшем будет использовано следующее представление для полного сечения нуклон-нуклонного рассеяния:

$$\sigma_t^{NN}(s)\,[mbn] = 23 + 3 \ln s. \qquad (13.4.6)$$

Определим фазу нуклон-нуклонного рассеяния

$$e^{2ix_\alpha(b)} = \begin{cases} 0, & b < b_0, \\ 1, & b < b_0. \end{cases} \qquad (13.4.7)$$

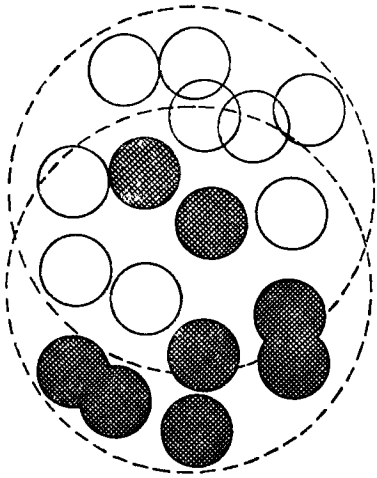


Рис. 13.5. Одна из возможных конфигураций изотопов рассеивающихся ядер.
Черные и белые кружки относятся к нуклонам различных ядер.

Тогда из условия (13.4.5) получим оценку параметра b_0, определяющего характерный размер взаимодействия нуклонов сталкивающихся ядер:

$$b_0^2 = \frac{1}{2\pi}\sigma_t^{NN}(s). \qquad (13.4.8)$$

Для вычисления профиль-функции (13.4.2) с учетом (13.4.4) и (13.4.7) необходимо выполнить усреднение. В первом приближении можно пренебречь корреляциями положений нуклонов в ядрах. Тогда, учитывая, что в используемом подходе продольная компонента импульса не изменяется в процессе рассеяния, т. е. задача рассматривается как взаимодействие в двухмерной системе, положим нуклонные плотности равными постоянной величине. В этом случае

$$\langle e^{2ix_{AA}(b)}\rangle. \qquad (13.4.9)$$

Здесь s — площадь проекции ядер на плоскость, перпендикулярную направлению импульса налетающего ядра; x_i — двухмерный вектор, определяющий положение нуклонов в этой плоскости. Схема одной из возможных конфигураций нуклонов приведена на рис. 13. 5. Усреднение в (13.4.9) выполняется по всем конфигурациям нуклонов в ядрах при заданном значении прицельного параметра. Если рассмотреть формально фазу рассеяния как потенциал межчастичного взаимодействия $2ix_{\alpha j} = -\frac{u_{\alpha j}}{kT}$, то выражение (13.4.9) будет представлять собой конфигурационный интеграл двухмерной системы частиц модели Роулинсона — Вайдома. Тогда может быть использовано представление

$$\langle e^{2ix_{AA}(b)}\rangle = e^{-\frac{F'}{kT}}, \qquad (13.4.10)$$

где F' — избыток свободной энергии относительно идеального газа двухкомпонентной системы частиц на плоскости. Плотность избытка свободной энергии

$$\frac{\psi}{kT} = \rho\left[\frac{\mu'}{kT} - (Z-1)\right]. \qquad (13.4.11)$$

Здесь ρ — плотность числа частиц; μ' — избыток химического потенциала относительно идеального газа; Z — фактор сжимаемости. Поскольку одно из используемых нами допущений связано с пространственной однородностью системы, при заданном значении прицельного параметра

$$\frac{F'}{kT} = \frac{4A}{\pi}\left[\frac{\mu'}{kT} - (Z-1)\right]v(Y), \qquad (13.4.12)$$

где функция $v(s)$ определяет площадь перекрытия проекций ядер на плоскость:

$$v(y) = \begin{cases} \arcsin \sqrt{1-y^2} - y\sqrt{1-y^2}, & y < 1, \\ 0, & y > 1. \end{cases} \quad (13.4.13)$$

Здесь $y = \frac{b}{2R}$; R — радиус ядра, величина которого зависит от числа нуклонов:

$$R = 1{,}5A^{\frac{1}{3}}\rho M. \quad (13.4.14)$$

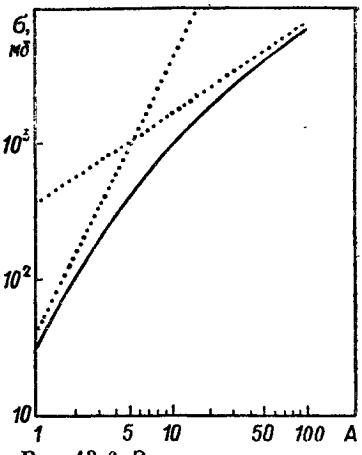


Рис. 13.6. Зависимость полного сечения рассеяния одинаковых ядер от числа нуклонов.

Таким образом, для расчета избытка свободной энергии необходимо определить химический потенциал и фактор сжимаемости для рассматриваемой системы. Для этого воспользуемся методом масштабной частицы [279]. Введем в систему частицу радиуса λ, которая исключает центры масс частиц одного сорта, частицы другого сорта взаимодействуют с ней как идеальный газ. Тогда при безграничном увеличении параметра λ получим работу, которую необходимо произвести;

$$\frac{W}{kT}(\lambda) = \pi\left[\frac{p}{kT} - \rho_0\right]\lambda^2. \quad (13.4.15)$$

Здесь p — давление в системе; ρ_0 — плотность числа частиц, которым разрешен доступ в полость масштабной частицы. Из условия равновесия следует

$$\rho_0 = \rho e^{\frac{\mu'}{kT}}. \quad (13.4.16)$$

Так как химический потенциал равен работе по внедрению частицы в систему, из (13.4.15) и (13.4.16) находим

$$\frac{\mu'}{kT} = \eta\left[Z - \frac{1}{2}e^{\frac{\mu'}{kT}}\right], \quad (13.4.17)$$

где $\eta = \pi\rho b_0^2$.

Для определения зависимости химического потенциала и фактора сжимаемости воспользуемся дополнительно к (13.4.17) термодинамическим соотношением

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\eta Z = 1 + \eta\frac{\partial}{\partial\eta}\frac{\mu'}{kT}. \quad (13.4.18)$$

Подставляя (13.4.17) в (13.4.18), получаем дифференциальное уравнение, решение которого дает возможность определить избыток

химического потенциала:

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\frac{\mu'}{kT} = \frac{1-\frac{1}{2}e^{\frac{\mu'}{kT}}}{1-\eta\left(1-\frac{1}{2}e^{\frac{\mu'}{kT}}\right)}, \quad \frac{\mu'}{kT}\Big|_{\eta=0} = 0. \qquad (13.4.19)$$

Решение уравнения (13.4.19) выполнялось методом Рунге — Кута, фактор сжимаемости определяется из (13.4.17). Зависимость (рис. 13.6) полного сечения от числа нуклонов в ядре характеризуется двумя режимами, асимптотически характер этой зависимости приближается к предсказанию, основанному на геометрических соотношениях:

$$\sigma_t = 62{,}8A^{2/3} \text{ мб}. \qquad (13.4.20)$$

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования подходов к описанию свойств многочастичных систем для построения теории рассеяния ядер при высоких энергиях. Существенным шагом в развитии предложенной модели является замена условия (13.4.17) более реалистичным приближением для фазы нуклон-нуклонного рассеяния.

Глава 14

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ В СИСТЕМАХ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

§ 1. Общие представления об элементарных возбуждениях

В течение многих лет для описания различных явлений в физике, химии и биологии использовались линейные уравнения, учитывающие лишь линейный отклик системы на внешнее воздействие. В этом случае при возрастании интенсивности воздействия в N раз во столько же раз возрастает и эффект воздействия.

В основе классических линейных уравнений механики (уравнение Ньютона), электродинамики (уравнения Максвелла) и квантовой теории (уравнения Шредингера) лежал принцип суперпозиции, позволявший любую физическую величину представить в виде суммы элементарных составляющих. Например, белый свет можно рассматривать как совокупность монохроматических (одночастотных) составляющих (красный цвет, желтый, зеленый, синий и т. д.).

С помощью линейных уравнений удалось объяснить многие свойства систем, состоящих из большого числа частиц взаимодействующих молекул и атомов. Особенно плодотворным оказалось введение понятия коллективных возбуждений, характеризующих одновременное согласованное (когерентное) движение очень большого числа частиц. К таким коллективным движениям, например, относятся звуковые волны в газе, жидкости и твердом теле. Звуковая волна представляет собой колебания средней плотности частиц, волнообразно распространяющиеся на фоне огромного числа беспорядочных тепловых колебаний. Простые звуковые колебания являются монохроматическими. Они характеризуются определенной частотой и длиной волны.

В физике твердого тела широко используются представления об элементарных возбуждениях разного типа. Фононы — кванты коллективных возбуждений твердых тел, соответствующие частотам видимого и ультрафиолетового спектра. Магноны — кванты спиновых (магнитных) возбуждений и др.

Все упомянутые выше элементарные возбуждения описываются монохроматическими волнами. Строго монохроматическая волна имеет бесконечную пространственную протяженность, поэтому она не может переносить энергию и информацию. Только перемещающиеся с некоторой скоростью локализованные в небольшой области пространства колебательные возбуждения переносят энергию. Такие ло-

кализованные возбуждения называют волновыми пакетами, так как они образованы из большого числа монохроматических волн.

Во многих средах фазовая скорость монохроматических волн (перемещение постоянного значения ее фазы) зависит от длины волны. Эти среды называют диспергирующими. При перемещении волнового пакета в такой среде различные его монохроматические составляющие движутся с разной скоростью, поэтому пространственное распределение волнового пакета возрастает. Говорят, что волновой пакет со временем «расползается». Эффект «расползания» — один из существенных недостатков переноса энергии возбуждения типа волновых пакетов. Вторым существенным недостатком является то, что при своем движении волновой пакет теряет энергию, передавая ее беспорядочным колебаниям атомов и молекул, т. е. нагревая среду.

В последние годы выяснилось, что идеальным способом переноса вибрационных возбуждений электронов и протонов в среде служит их перенос в виде уединенных волн, которые теперь кратко называют солитонами. В отличие от обычных волн, представляющих собой периодическое повторение в пространстве возвышений и впадин на поверхности воды, или уплотнений и разрежений плотности, или отклонений от среднего значения других физических величин, солитоны имеют вид одиночных возвышений (уплотнений и т. д.), распространяющихся как единое целое с некоторой скоростью. Образование и движение солитонов описываются нелинейными уравнениями математической физики.

Термин «солитон» в качестве краткого обозначения уединенных волн (solitary waves), соответствующих частным решениям некоторых нелинейных уравнений, описывающих распространение возбуждений в непрерывных средах, обладающих дисперсией и нелинейностью, впервые ввели в научную литературу Забуски и Крускал в 1965 г. [639]. Однако первое качественное описание уединенных волн, наблюдаемых в 1834 г. на поверхности воды в неглубоком канале вблизи Эдинбурга, было дано в докладе «О волнах» морским инженером Дж. Скоттом-Расселом [566]. Уже на основании первых наблюдений он отметил исключительную стабильность и автоматическую самоорганизацию уединенных волн. Именно большая стабильность солитонов стимулирует в последние десятилетия многочисленные попытки их использования для объяснения многих новых явлений в различных областях физики и других наук.

Уединенные волны на поверхности воды в неглубоких каналах были математически описаны уравнением

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u\frac{\partial}{\partial z} + \beta\frac{\partial^3}{\partial x^3}\right)u = 0, \quad u = u(x, t), \tag{14.1.1}$$

предложенным в 1895 г. Кортевегом и де Вризом [456].

Кроме того, известно много других нелинейных уравнений, содержащих дисперсию, решения которых вследствие взаимного уравновешивания эффектов нелинейности и дисперсии имеют вид устойчивых уединенных волн. Образование волн в непрерывной среде, описываемой нелинейными уравнениями, связано со спонтанным на-

рушением локальной симметрии однородной системы, т. е. с автолокализацией энергии возбуждения, плотности электрического заряда или других физических величин.

Исключительно важной особенностью нелинейных уравнений является то, что их нельзя исследовать, прибегая к процедуре линеаризации с последующим учетом даже малой нелинейности по теории возмущений, основанной на разложении по нормальным линейным модам. Нелинейные уравнения могут приводить к существенно нелинейным образованиям — солитонам, кинкам, бризерам и др., которые нельзя получить ни в каком конечном порядке теории возмущений. Эти нелинейные образования столь же фундаментальны, как и квазичастицы линейных теорий. Они дают важную информацию о свойствах соответствующих сред и играют большую роль в энергетических процессах, в явлениях переноса энергии, заряда и структурных переходах.

Уединенные волны имеют ряд замечательных свойств, сближающих их с частицами — сохранение формы и скорости после взаимодействия. Именно эти свойства побудили Забуски и Крускала назвать их солитонами [639].

Возбуждения в виде уединенных волн наряду с обычными протяженными волнами присущи многим нелинейным динамическим системам. Однако аналитическое описание хорошо разработано только для одномерных систем.

В одномерном случае упомянутые выше нелинейные уравнения обладают бесконечным числом законов сохранения и допускают точные решения с помощью так называемого метода обратной задачи рассеяния для вспомогательного линейного оператора. Этот метод ведет свое начало с работы Гарднера и др. Дальнейшее развитие метода связано с именами В. Е. Захарова, Л. Д. Фаддеева, С. П. Новикова, Ф. Калоджеро, Б. М. Марченко и др.

В математической литературе принято называть солитонами только локализованные решения точно интегрируемых одномерных систем. Локализованные возбуждения, описываемые не вполне интегрируемыми нелинейными уравнениями, принято называть уединенными волнами.

При описании реальных систем нельзя ограничиться исследованием полностью интегрируемых уравнений. Полностью интегрируемые уравнения описывают идеализированные динамические системы. Они не учитывают явлений, связанных с наличием границ и других степеней свободы, диссипации и малых физических возмущений со стороны окружающих тел (полная изоляция невозможна). Для описания реальных систем могут быть существенны даже неустойчивые уединенные волны, если их время жизни велико по сравнению со временем, характерным для протекания исследуемого явления.

В этой главе используется понятие солитона в более широком смысле при описании любых автолокализованных возбуждений, распространяющихся без существенного изменения своей формы и скорости, вследствие динамического баланса между нелинейностью и дисперсией.

В физике твердого тела огромную роль играли и продолжают играть приближенные представления об элементарных возбуждениях — квазичастицах, описываемых плоскими волнами, а точнее — волновыми пакетами. Через линейные или почти линейные моды выражаются общие решения многих линейных уравнений. Солитоны, по-видимому, должны играть такую же роль в нелинейной динамике.

Настоящая глава посвящена исследованию нелинейных явлений, проявляющихся в виде солитонов в квазиодномерных молекулярных структурах. Однако в качестве введения читателю будет полезно ознакомиться с нелинейными явлениями на примере классических уединенных волн, наблюдаемых в 1834 г. Дж. Скоттом-Расселом [566] на поверхности воды в неглубоком канале прямоугольной формы. Как указывалось выше, поверхностные волны в таком канале описываются одномерным уравнением (14.1.1).

Функция $u\,(x,\ t)$, входящая в (14.1.1), характеризует отклонение от среднего значения скорости, плотности или другой вещественной классической величины. Оно пригодно для описания разнообразных явлений в физике и технике.

Когда функция $u\,(x,\ t)$ в уравнении (14.1.1) характеризует скорость в непрерывной среде, будем обозначать ее $\Phi\,(x,\ t)$. Уравнение (14.1.1) удобно записать в виде

$$\Phi_t + 6g\Phi\Phi_x + \beta\Phi_{xxx} = 0, \quad \Phi = \Phi(x,\ t). \tag{14.1.2}$$

Здесь и далее нижние индексы у функции обозначают дифференцирование по соответствующей координате. Нелинейное уравнение (14.1.2) описывает возмущение, распространяющееся в среде, обладающей нелинейностью и дисперсией:

$$\omega(q) = c_0 q - \beta q^3, \tag{14.1.3}$$

где c_0 — фазовая скорость малых колебаний, описываемых плоской волной с волновым числом q в пределе $q \to 0$.

При отсутствии нелинейности ($q = 0$) уравнение (14.1.2) переходит в линейное

$$\Phi_t = -\beta\Phi_{xxx}, \tag{14.1.4}$$

которое часто называют линеаризованным уравнением (14.1.1).

Уравнения (14.1.2) и (14.1.3) написаны в системе координат $x,\ t$, в которой фазовая скорость c_0, входящая в закон дисперсии (14.1.3), равна нулю. В этой системе отсчета, т. е. в системе, движущейся со скоростью c_0, уравнение (14.1.4) имеет частное решение в виде плоской волны

$$\Phi(x,\ t) = \Phi_0 \exp\{i(qx - \omega t)\} \tag{14.1.5}$$

с законом отрицательной (при $\beta > 0$) дисперсии $\omega = -\beta q^3$. Фазовая и групповая скорости волны (14. 1. 5) соответственно имеют вид

$$v_\Phi = \frac{\omega}{q} = -\beta q^2, \quad v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dq} = 3\beta q^2. \tag{14.1.6}$$

Следовательно, волна (14.1.5) движется в отрицательном направлении оси x, как и должно быть при отрицательной дисперсии. Общее

решение линеаризованного уравнения (14.1.1) подробно исследовано в монографии В. И. Карпмана [117].

Уравнение (14.1.1) инвариантно относительно галилеевских преобразований: $t \to t$, $x \to x - ct$, где c — произвольная постоянная. Оно обладает бесконечным набором интегралов движения (см. их подробное обсуждение в [108]). Здесь мы рассмотрим простейшие интегралы движения, которые имеют ясный физический смысл.

Перепишем (14.1.2) в виде

$$\Phi_t + [3g\Phi^2 + \beta\Phi_{xx}]_x = 0.$$

Интегрируя это уравнение по x в пределах $-\infty$, ∞ при условии периодичности или равенства нулю функции $\Phi(x, t)$ и ее производных на границах интервала, получаем первый интеграл движения

$$S_1 = \frac{1}{2}\int \Phi(x, t)\, dx = M, \tag{14.1.7}$$

выражающий закон сохранения «массы» возбуждения. Умножив (14.1.2) на Φ, можно преобразовать его к уравнению

$$\frac{1}{2}(\Phi^2)_t + \left(2g\Phi^3 + \beta\Phi\Phi_{xx} - \frac{1}{2}\beta\Phi_x^2\right)_x = 0,$$

из которого вытекает второй интеграл движения

$$S_2 = \frac{1}{2}\int \Phi^2(x, t)\, dx = P, \tag{14.1.8}$$

являющийся следствием трансляционной инвариантности уравнения (14.1.1). Поэтому он определяет импульс возбуждения.

Таким же образом можно показать, что интегралом движения служит величина

$$S_3 = \frac{1}{2}\int (2g\Phi^3 + \beta\Phi_x^2)\, dx = E, \tag{14.1.9}$$

имеющая смысл энергии возбуждения.

Сохраняется также величина

$$S_4 = \int x\Phi(x, t)\, dx = x,$$

которую можно назвать «центром инерции возбуждения».

Уравнение (14.1.1) хорошо иллюстрирует то, как линеаризация нелинейного уравнения приводит к потере наиболее интересных его решений. Перейдем к исследованию решений уравнения, не прибегая к его линеаризации.

Решение трансляционно инвариантного уравнения (14.1.1) можно искать в виде стационарных бегущих волн с постоянной скоростью v. Для этого перейдем в движущуюся систему отсчета, полагая $\Phi(x, t) = \Phi(\xi)$, где

$$\xi = x - x_0 - Vt. \tag{14.1.10}$$

В этом случае $\Phi_t = -V\Phi_\xi$, $\Phi_x = \Phi_\xi$ и (14.1.2) преобразуется в обыкновенное дифференциальне уравнение

$$(6g\Phi - V)\Phi_\xi + \beta\Phi_{\xi\xi\xi} = 0.$$

После интегрирования получим

$$\beta\Phi_{\xi\xi} = V\Phi - gA - 3g\Phi^2, \qquad (14.1.11)$$

где $A > 0$ — постоянная интегрирования. Умножая обе части уравнения (14.1.11) на Φ_ξ и интегрируя еще раэ, находим

$$\Phi_\xi^2 = \frac{2}{\beta}\mathcal{P}_A(\Phi), \qquad (14.1.12)$$

где $\mathcal{P}_A(\Phi) \equiv \frac{1}{2}V\Phi^2 - g(A + \Phi^2)\Phi$.

Новая постоянная интегрирования положена равной нулю в силу трансляционной инвариантности. Общее решение уравнения (14.1.12) выражается через эллиптический интеграл

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi(\xi)} \frac{d\Phi}{\sqrt{\mathcal{P}_A(\Phi)}} = s\sqrt{\frac{2}{\beta}}\,\xi, \quad s = \pm 1, \quad \Phi_0 = \Phi(0). \qquad (14.1.13)$$

Рассмотрим вначале локализованные возбуждения, которым соответствуют функции, удовлетворяющие граничным условиям

$$\Phi(\pm\infty) = \Phi_\xi(\pm\infty) = \Phi_{\xi\xi}(\pm\infty) = 0. \qquad (14.1.14)$$

Такие возбуждения согласно (14.1.11) соответствуют нулевому значению постоянной интегрирования A. Таким образом, в этом случае (14.1.12) сводится к уравнению

$$\Phi_\xi = s\sqrt{2/\beta}\,\Phi\sqrt{V/2 - g\Phi}, \quad s = \pm 1. \qquad (14.1.15)$$

Если $\Phi_0 = \Phi(0)$ соответствует максимальному значению $\Phi(\xi)$, то $\Phi_\xi(0) = 0$ и из уравнения (14.1.15) следует связь между Φ_0 и фазовой скоростью возбуждения:

$$V = 2g\Phi_0. \qquad (14.1.16)$$

Солитоны с большей амплитудой движутся быстрее солитона с меньшей амплитудой.

При учете (14.1.16) уравнение (14.1.15) преобразуется к виду

$$\Phi_\xi = s\sqrt{2g/\beta}\,\Phi\sqrt{\Phi_0 - \Phi}. \qquad (14.1.17)$$

Интегрируя это уравнение в пределах 0, ξ, находим решение

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi(\xi)} \frac{d\Phi}{\Phi\sqrt{\Phi_0 - \Phi}} = s\xi\sqrt{2g/\beta}.$$

После вычисления интеграла получим окончательный вид локализованного решения уравнения (14.1.1)

$$\Phi(\xi) = \Phi_0\,\mathrm{sch}^2(\xi\sqrt{g\Phi_0/2\beta}). \qquad (14.1.18)$$

С помощью равенства (14.1.16) можно выразить (14.1.18) через фазовую скорость

$$\Phi(\xi) = (V/2g)\,\mathrm{sch}^2\left(\frac{1}{2}\xi\sqrt{V/\beta}\right). \tag{14.1.19}$$

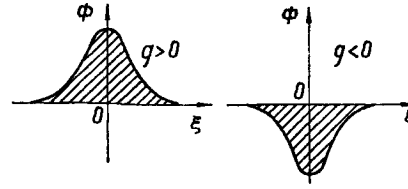


Рис. 14.1. Значение амплитуды $\Phi(\xi)$ при положительном и отрицательном коэффициенте нелинейности q.

Отрицательным значениям коэффициента нелинейности в (14.1.2) соответствуют отрицательные значения $\Phi(\xi)$ (рис. 14.1). Таким образом, при положительном знаке коэффициента нелинейности солитону соответствует гребень на поверхности воды (или уплотнение в других системах). Этот солитон переносит «массу»

$$M = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi(\xi)\,d\xi = 2\sqrt{\beta V^3}/g, \tag{14.1.20}$$

импульс

$$P = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi^2(\xi)\,d\xi = \sqrt{\beta V^3}/3g^2 \tag{14.1.21}$$

и энергию

$$E = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}(2g\Phi^3 + \beta\Phi_\xi^2)\,d\xi = \frac{4V^{5/2}(2+\beta^2)}{15g^2\sqrt{\beta}}. \tag{14.1.22}$$

При отрицательном знаке коэффициента нелинейности солитону соответствует впадина (или уменьшение плотности в других системах). При этом «масса» солитона становится отрицательной, а импульс и энергия определяются теми же выражениями (14.1.21) и (14.1.22). Оба типа солитонов перемещаются в положительном направлении оси x в системе координат, движущейся со скоростью c_0 (14.1.3). По отношению к системе координат, связанной со средой, скорость солитона определяется суммой $c_0 + V$, поэтому она всегда больше c_0. Решения уравнения (14.1.1) при отрицательном знаке коэффициента нелинейности можно получить из соответствующих решений при $g > 0$ формальной заменой $\Phi(x, t)$ на $-\Phi(x, t)$.

Если среда обладает положительной дисперсией, то при отсутствии нелинейности

$$\omega(g) = c_0 g + \alpha g^3. \tag{14.1.23}$$

В этом случае в системе координат, движущейся со скоростью c_0, уравнение (14.1.1) будет иметь вид

$$\Phi_t + 6g\Phi\Phi_x - \alpha\Phi_{xxx} = 0. \tag{14.1.24}$$

Решения этого уравнения можно получить из соответствующих решений уравнения (14.1.1) при отрицательной дисперсии путем замены

$$x \to -x, \quad t \to t, \quad \Phi(x, t) \to -\Phi(x, t). \tag{14.1.25}$$

В системе координат, движущейся со скоростью c_0, такие солитоны перемещаются в отрицательном направлении оси x. Если их скорость в этой системе равна V, то в неподвижной системе, связанной со средой, она составляет $c_0 - V$. При положительном знаке коэффициента нелинейности g движению солитона соответствует движение области «разрежения».

При исследовании периодических решений уравнения (14.1.1) надо отказаться от граничных условий (14.1.14) и сохранить в (14.1.11) постоянную интегрирования. В этом случае (14.1.13) можно записать в виде

$$\mathcal{P}(\Phi) \equiv g\Phi(\Phi_0 - \Phi)(\Phi - \Phi_1), \tag{14.1.26}$$

где Φ_0 и Φ_1 — максимальное и минимальное значения $\Phi(\xi)$:

$$\Phi_0 + \Phi_1 = V/2g, \quad \Phi_0\Phi_1 = A > 0. \tag{14.1.27}$$

Если ввести отношения

$$\Phi/\Phi_0 = t^2 \quad \text{и} \quad \Phi_1/\Phi_0 = k_1^2, \tag{14.1.28}$$

то (14.1.13) примет вид

$$\int_1^{\sqrt{\Phi/\Phi_0}} \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(t^2-k_1^2)}} = \xi\sqrt{2g\Phi_0/\beta}. \tag{14.1.29}$$

Учитывая определение эллиптической функции Якоби $dn(u, k)$ через обращение интеграла

$$\int_1^{\mathrm{dn}(u,k)} \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(t^2-k_1^2)}} = u, \quad k = \sqrt{1-k_1^2},$$

можно записать равенство (14.1.29) в виде

$$\Phi(\xi) = \Phi_0\,\mathrm{dn}^2(\xi\sqrt{2g\Phi_0/\beta},\ k), \tag{14.1.30}$$

где k — модуль эллиптической функции, связанный с дополнительным модулем $k_1 = \sqrt{1-k^2}$.

С помощью (14.1.27) и (14.1.28) амплитуда Φ_0 определяется через фазовую скорость v и дополнительный модуль:

$$\Phi_0 = V[2g(1+k_1^2)]^{-1}. \tag{14.1.31}$$

Используя (14.1.31), можно выразить волновую функцию (14.1.30) через фазовую скорость:

$$\Phi_d(\xi) = \frac{V}{2g(1+k_1^2)}\,\mathrm{dn}^2\left(\sqrt{\frac{V}{\beta(1+k_1^2)}}\,\xi,\ k\right). \tag{14.1.32}$$

Эта функция принимает отрицательные значения при отрицательном параметре q.

Возбуждение, описываемое функцией (14.1.32), называется кноидальной волной. Оно представляет собой бесконечный цуг повторяющихся возвышений (при $g > 0$) или впадин (при $g < 0$). Период

Δu, т. е. расстояние между возвышениями, равен периоду эллиптической функции $dn\ (u,\ k)$:

$$\mathrm{dn}\,(u,\ k) = \mathrm{dn}\,(u + 2K\,(k),\ k),$$

где $K\ (k)$ — эллиптический интеграл первого рода. В переменных u период функции (14.1.32) имеет вид

$$L = 2\sqrt{\beta\,(1 + k_1^2)/V}K\,(k). \qquad (14.1.33)$$

Малым значениям k_1 соответствуют большие периоды. При $k_1^2 \ll 1$ можно использовать асимптотическое выражение для функции $dn\ (u,\ k)$. Тогда

$$\mathrm{dn}\,(u,\ k) \approx \mathrm{sch}\,u + \frac{1}{4}\,k_1^2\,(\mathrm{sh}\,u\,\mathrm{ch}\,u + u)\,\mathrm{th}\,u\,\mathrm{sch}\,u.$$

При $k_1 \to 0$ период L бесконечен и функция преобразуется в функцию солитонного возбуждения (14.1.19).

Уравнение (14.1.1) имеет стационарные периодические решения и другого типа. Для их получения надо при интегрировании этого уравнения выбрать постоянную интегрирования равной $-B < 0$. Тогда (14.1.13) примет вид

$$\beta\Phi_{\xi\xi} = V\Phi + gB - 3g\Phi^2. \qquad (14.1.34)$$

При вторичном интегрировании получим уравнение

$$\Phi_\xi^2 = \frac{2}{\beta}\,\mathcal{P}_B\,(\Phi), \qquad (14.1.35)$$

в котором полином

$$\mathcal{P}_B\,(\Phi) \equiv \frac{1}{2}\,V\Phi^2 - g\,(\Phi^2 - B)\,\Phi \qquad (14.1.36)$$

можно записать в виде

$$\mathcal{P}_B\,(\Phi) = g\Phi\,(\Phi_0 - \Phi)\,(\Phi + \Phi_1), \qquad (14.1.37)$$

если

$$\Phi_0 - \Phi_1 = V/2g \quad \text{и} \quad \Phi_0\Phi_1 = B. \qquad (14.1.38)$$

Удобно далее ввести отношения

$$\Phi/\Phi_0 = t^2, \quad \Phi_1/\Phi_0 = k_1^2/k^2, \qquad (14.1.39)$$

тогда

$$\mathcal{P}_B\,(\Phi) = g\Phi_0^3 t^2\,(1 - t^2)\,(k^2t^2 + k_1^2)/k^2. \qquad (14.1.40)$$

Следовательно, решение уравнения (14.1.35) принимает вид

$$\int_1^{\sqrt{\Phi/\Phi_0}} \frac{dt}{\sqrt{(1 - t^2)\,(k^2t^2 + k_1^2)}} = s\xi\sqrt{g\Phi_0/2\beta}k, \quad s = \pm 1. \qquad (14.1.41)$$

Учитывая определение эллиптической функции Якоби $\mathrm{cn}\,(u,\ k)$ через обращение интеграла

$$\int_1^{\mathrm{cn}\,(u,k)} \frac{dt}{\sqrt{(1 - t^2)\,(k^2t^2 + k_1^2)}} = u,$$

где k — модуль; $k_1 = \sqrt{1 - k^2}$ — дополнительный модуль, из равенства (14.1.41) находим вторую кноидальную волну

$$\Phi_c(\xi, k) = \Phi_0 \operatorname{cn}^2(\xi \sqrt{g\Phi_0/2\beta k},\ k). \qquad (14.1.42)$$

Используя (14.1.38) и (14.1.39), получаем выражение максимальной амплитуды Φ_0 через фазовую скорость и модуль эллиптической функции:

$$\Phi_0 = k^2 V [2g(1 - 2k_1^2)]^{-1}. \qquad (14.1.43)$$

При $k_1 \to 0$ значение $k \to 1$ и (14.1.43) в пределе совпадает с (14.1.16).

С помощью (14.1.43) можно выразить функцию (14.1.42) через фазовую скорость перемещения возбуждения

$$\Phi_c(\xi, k) = \frac{k^2 V}{2g(1 - 2k_1^2)} \operatorname{cn}^2\left(\xi \sqrt{\frac{kV}{4\beta(1 - 2k_1^2)}},\ k\right). \qquad (14.1.44)$$

Функция $\operatorname{cn}^2(u, k)$ имеет период $2K(k)$, т. е. $\operatorname{cn}^2(u, k) = \operatorname{cn}^2(u + 2K(k), k)$. Поэтому период функции (14.1.44), определяемый равенством $\Phi_c(\xi + L, k) = \Phi_c(\xi, k)$, имеет значение

$$L = 4K(k) \sqrt{\beta(1 - 2k_1^2)/kV}. \qquad (14.1.45)$$

При $k_1^2 \ll 1$ ($k \approx 1$) функции $\operatorname{dn}(u, k)$ и $\operatorname{cn}(u, k)$, а следовательно, и функции $\Phi_d(\xi, k)$ и $\Phi_c(\xi, k)$, мало отличаются друг от друга и в пределе $k_1 \to 0$ оба решения переходят в солитоноподобные, так как при $L \to \infty$

$$\lim_{k \to 1} \operatorname{dn}(u, k) = \lim_{k \to 1} \operatorname{cn}(u, k) = \operatorname{sch} u. \qquad (14.1.46)$$

Однако по мере уменьшения периода различие между ними делается все более значительным и в пределе $k_1 \to 1$ ($k \to 0$) имеют место асимптотические значения

$$\operatorname{dn}(u, k) \approx 1 - \frac{1}{2} k^2 \sin^2 u + \cdots,$$

$$\operatorname{cn}(u, k) \approx \cos u + \frac{1}{4} k^2 \sin u (u - \sin u \cos u). \qquad (14.1.47)$$

Приведенная выше теория солитонов, описываемая уравнением (14.1.1), стала уже классической. В настоящее время теории солитонов, участвующих во многих классических и квантовых явлениях, посвящено много оригинальных работ. Одним из первых обзоров, сыгравших большую роль в распространении понятия солитона, сделали Э. Скотт, Ф. Чжу и Д. Мак-Лафлин [567]. В нем в 1973 г. обсуждалось применение представлений о солитонах в различных областях прикладных наук. В книге «Солитоны в действии» [146] обсуждались связи представления о солитонах с разнообразными проблемами математики, теоретической и прикладной физики. В [306] описывалось применение понятия солитона к некоторым явлениям твердых тел. В обзорной статье [80] обсуждалось использование понятия солитона в описании некоторых биологических явлений.

§ 2. Общие представления о движении протонов в молекулярных структурах с водородными связями

В природе распространены реакции, связанные с переносом протонов в растворах. В разных протолитических реакциях, процессах кислотно-основного катализа, во многих реакциях водородного изотопного обмена, окисления, восстановления протоны переносятся через водородные связи.

Считается, что для водородной связи должно выполняться пять общих условий.

1. Присутствие водорода на (или возле) линии соединения двух других атомов.

2. Рассматриваемые атомы являются атомами F, O, N, возможны и водородные связи между Cl и S, однако они имеют более слабый характер и плохо изучены.

3. Сила водородной связи определяется другим атомом, обычно ковалентно- или ионно-связанным с O, N, F, который можно назвать протон-активатором. Поляризующая энергия этого атома определяется расстоянием протона от центра его исходного атома, степенью экранизации и, следовательно, силой и длиной сформировавшейся связи (иными словами, он фиксирует степень делокализации и ковалентный характер водородной связи).

4. Водородная связь состоит из атома, который можно назвать протон-акцептором. К нему может быть присоединен атом водорода (O, NH, OH). Такие атомы содержат отрицательные области, так называемые уединенные области пар электронов, к которым присоединяется водородная связь.

5. Водородная связь может быть сравнительно свободной, т. е. находиться в состоянии энергетического минимума относительно самой связи.

Общепринятым считается, что переходы протона от одной молекулы (AH) к другой (B) происходят при наличии между ними водородной связи. Если мы рассматриваем пару анион — катион, находящуюся в газовой фазе, то протон в основном локализован на молекуле аниона. Однако существуют экстремальные пары $HB + (CH_3)_3N$, образующие комплекс, стабильность которого гораздо выше при образовании ионной пары. В газовой фазе для реакции $AH...B \rightarrow A^-...H^+B$ равновесие почти всегда сдвинуто влево, и не происходит никакой диссоциации. В этих условиях потенциальная яма для протона в водородном мостике, отвечающая локализации H^+ около B, если и существует, то расположена, вероятно, значительно выше первой ямы, отвечающей исходной конфигурации $AH...B$. В полярных растворителях благодаря ориентационной поляризации среды может образоваться вторая яма достаточной глубины.

Симметричные водородные связи $B^+H...B \leftrightarrows B...H^+B$ или $AH... A \rightleftarrows A^-...HA$ — это связи между донорами и акцепторами, которые образуют одни и те же группы молекул. В изолированной системе протонный потенциал для этих водородных связей является симмет-

ричным. Он имеет два минимума либо один широкий и пологий минимум. Такие водородные связи характеризуются поляризуемостью, которая прежде всего вызывается перемещением по ним протона. Существование водородных связей с большой поляризуемостью обнаруживается в спектроскопических экспериментах. Таким образом, форма протонного потенциала зависит от поляризуемости, а также от зарядовых облаков молекул, образующих водородную связь.

Как показывают измерения, дипольные моменты комплексов с водородной связью $A—H...B$ значительно больше суммы дипольных моментов молекул AH и B, превосходя ее на $3—5D$. В то же время данные об интенсивности деформационных колебаний свидетельствуют о том, что эффективный заряд на атоме H при образовании водородного мостика не изменяется. Это означает, что дипольный момент комплекса $A—H...B$ обусловлен в основном появлением на A и B больших эффективных зарядов $A^{\delta-} \rightarrow H...B^{\delta+}$. Эти заряды вызывают равновесную поляризацию окружающей среды, что и создает вторую потенциальную яму. Ее глубина зависит от диэлектрических свойств среды и степени основности B. С соединением $A—H$ могут реагировать те атомы B, которые являются хорошими допорами электронов. Такие атомы содержат отрицательные области, так называемые неподеленные пары электронов, к которым присоединяется водородная связь. Для водородных связей типа $A—H...B$ электронодонорная способность атомов B, принадлежащих к заданной группе, уменьшается при увеличении атомной массы в рядах $F > Cl > Br > I$; $O > S > Se > Te$; $N > P > As > Sb$. Атомы таких тяжелых элементов, как йод, теллур и сурьма, также могут участвовать в образовании водородных связей в качестве электронодоноров.

В моделях, объясняющих свойства водородной связи на основе электростатического взаимодействия, утверждается, например, что поскольку атомы F, O, N сильно электроотрицательны, то присоединенный к ним водород должен нести положительный заряд. Таким образом, если рядом присутствует другая молекула, содержащая отрицательно заряженный атом, водородный атом притягивается к нему. Сила водородной связи будет больше, если отрицательный заряд акцептора и положительный заряд водородного атома велики. Это объясняет, почему наиболее сильные водородные связи образуются фтором, наиболее электроотрицательным из всех элементов, а следующие по силе связи — кислород и азот.

В молекуле H_2O атом O удерживает два протона с одной стороны, что придает молекуле большой дипольный момент. Орбиты уединенной пары электронов вытянуты в другую сторону и усиливают дипольный характер молекулы. Два протона связывают молекулу с двумя соседними молекулами водородными связями, тогда как пара уединенных электронов притягивает два протона от двух других молекул H_2O, так что каждая молекула воды оказывается связанной с четырьмя другими. Когда растворяются соединения типа NaCl, для ионов Na^+ молекулы H_2O играют роль донора электронов, а ион Cl^- использует акцепторные способности молекулы H_2O. По-

скольку вода может выступать и в качестве акцептора и в качестве донора электронов, водородные связи между молекулами H_2O охватывают большую часть молекул в жидкой воде.

Выделим те молекулярные процессы, которые важны при диссоциации кислот в растворах: 1) образование водородных связей с протонной поляризуемостью; 2) сдвиг равенства $AH...B \rightleftarrows A^- ... H^+B$ в правую сторону с увеличением полярности окружения; 3) переход положительного заряда в водородной связи, образуемой между молекулами растворителя, и очень сильное взаимодействие этих водородных связей с большой протонной поляризуемостью и их окружением.

Таким образом, эти цепочки водородных связей обнаруживают очень большую протонную поляризуемость, и положительный заряд может быть легко сдвинут локальными электрическими полями.

Остановимся на одном аспекте теории водородной связи: на переносе протона по водородному мостику $A—H...B$. Он описывается некоторой потенциальной энергетической поверхностью $U(r)$ или (в одномерном случае) потенциальной кривой $U(r)$. Рассмотрение потенциальных кривых переноса протона позволяет объяснить природу исключительной подвижности избыточного протона, непосредственно связанную с сильной поляризуемостью водородных связей, аномальную проводимость протонов и т. д.

Обычно предполагается, что потенциальная кривая переноса протона имеет, как правило, два минимума. Так, при рассмотрении влияния внешнего однородного электрического поля, которое изменяется в интервале 10^7— 10^9 В/см, на перенос протона в димере воды показано, что внешнее электрическое поле может стабилизировать структуру ионной пары $H_3O^+ — OH^-$.

Для понимания гидратации H^+ в жидкой воде обычно рассматривают свойства небольших гидратированных кластеров $H^+(H_2O)_n$. Одногидратированный протон ($n = 1$) может иметь длину OH-связи, составляющую 0,963 Å, и угол HOH, равный 112,5°. При сравнении с геометрией молекулы H_2O эти параметры предполагают увеличение протон-протонного отталкивания, которое характерно для катионного комплекса. Комплекс $H_5O_2^+$ представляет интерес прежде всего потому, что ряд экспериментальных данных свидетельствует об исключительной подвижности избыточного протона в результате туннелирования. Туннельный эффект избыточного протона в водородном мостике $H_5O_2^+$ моделируется с помощью так называемых граничных структур протона (рис. 14.2). Он описывается некоторой потенциальной энергетической поверхностью, в одномерном случае — некоторой потенциальной кривой $U(r)$. Отметим, что группа $H_5O_2^+$ относится к комплексам с сильной водородной связью, что имеет прямое отношение к аномальной проводимости протона в водных растворах.

Потенциальные кривые переноса протона вдоль водородных связей исследованы во многих работах [10, 11]. Квантовохимические расчеты этих кривых показывают наибольшую стабильность комплекса

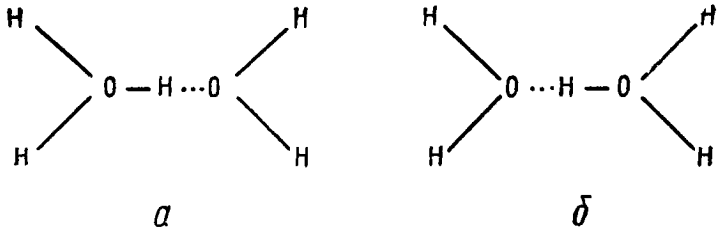


Рис. 14.2. Граничные структуры протона в комплексе:
а — $H_5O_2^+$: H_2OH ... OH_2; *б* — H_2O ... HOH_2.

$H_5O_2^+$ при длине связи 2,36 Å. Потенциальная кривая переноса протона описывается параболой. С увеличением расстояния между атомами кислорода R_{O-O} потенциальная кривая $U(r)$ отличается от параболы: появляются два минимума, разделенные барьерами. Квантовохимические расчеты потенциальных кривых переноса протона в водородных мостиках весьма трудоемки. Построения потенциальных кривых переноса протона в комплексе $H_5O_2^+$ базируются на модели центральных сил и поляризационной модели — наиболее активно развиваемых в последние годы подходах для описания межмолекулярных взаимодействий в воде и водных ассоциатах. Эти модели основаны на представлении молекулы H_2O как системы точечных зарядов и наборе модельных потенциалов, параметры которых выбираются из спектроскопических и рентгеноструктурных данных, а также из экспериментально известной стабильной конфигурации димера воды.

Поляризационная модель воды базируется на рассмотрении двух типов частиц, протонов H^+ и атомов кислорода O^{2-} как основных динамических и структурных элементах для исследования агрегатов из молекул H_2O. Эта модель описывает процесс переноса протона в комплексе $H_5O_2^+$, что обусловливает возможность применения этой модели для описания протолитических реакций в других комплексах.

Итак, комплекс $H_5O_2^+$ состоит из двух молекул H_2O, связанных короткой симметричной водородной связью. Связывающий протон водорода в отличие от других четырех расположен существенно дальше от любого атома O по сравнению с длиной нормальной ковалентной связи OH в молекуле H_2O.

Структура и свойства гидратированного иона гидроксила $OH^-(H_2O)$ представляет значительный интерес, обусловленный прежде всего поведением OH^- в воде и водных растворах и результатами физико-химических исследований верхних слоев атмосферы. Несмотря на многочисленность экспериментальных данных и квантовохимических расчетов, до сих пор нет однозначного мнения о максимально стабильной структуре гидратированного иона гидроксила. Очевидно, такая ситуация аналогична случаю с гидратированным протоном, где наиболее стабильная структура гидратированного прото-

на зависит от окружения и внешних условий. Мы определяли стабильные комплексы $OH^-(H_2O)_n$ ($n = 0; 1; 2$) в рамках поляризационной модели межмолекулярных взаимодействий, которая достаточно реалистично описывает свойства воды. Проведенный анализ свидетельствует о том, что наиболее стабильной структурой является моногидрат гидроксила $H_3O_2^-$. Простейшими устойчивыми гидратами протона и иона гидроксила в водных растворах кислот и оснований будут ионы $H_5O_2^+$ и $H_3O_2^-$, устойчивость которых обусловлена сильной водородной связью $(O...H...O)^{\pm}$. По мнению исследователей, образование прочных водородных связей $(A...H...B)^{\pm}$ в растворах представляет собой фундаментальное свойство протона и иона гидроксила. Ионы, образованные такой связью, должны играть важную роль во многих физико-химических процессах. Процесс переноса протона по водородным связям во льду и в воде во многом определяется свойствами кооперативности водородных связей. Кооперативность по отношению к Н-связям определяется обычно из энергетических и дипольных характеристик, хотя проявления этого настолько многообразны, что оно не имеет строгого определения. Некоторые экспериментальные данные указывают на то, что электрический ток во льду и в воде имеет существенно протонную природу.

Как известно, вода представляет собой динамическую тетраэдрическую сетку, в которой каждая молекула образует четыре водородные связи с ближайшими молекулами H_2O. При этом в соответствии со вторым правилом Бернала — Фаулера на каждой связи находится один и только один протон, а каждый атом О имеет два протона. Для объяснения ряда явлений, в частности дебаевской релаксации во льду, постулировано существование так называемых валентных *L*- и *R*-дефектов, которые представляют собой локальные нарушения второго правила Бернала — Фаулера, а именно: две соседние молекулы H_2O могут быть ориентированы неправильно относительно друг друга, так что между ними либо имеется два протона, либо нет ни одного. В структуре воды существуют также ионизационные дефекты. Они возникают при образовании из двух соседних молекул H_2O не димера, а ионной пары $H_3O^+ — OH^-$ вследствие переноса протона по водородной связи. Такие дефекты играют существенную роль в объяснении электропроводности воды и льда.

Среди всех возможных химических реакций в воде наиболее фундаментальной является обратимая реакция диссоциации $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$. Проводимость для этих ионов намного больше, чем для других. Известные значения проводимости в интервале температур 0—100 °С представлены в табл. 14.1. Для сравнения в ней приведены результаты для типичных одновалентных ионов Na^+ и Cl^-. Для ионов, которые движутся как сферы в бесструктурном водном растворе, произведение $\lambda_i^0\eta$ должно быть постоянным (η — вязкость раствора). Из табл. 14.1 видно, что это не совсем так даже для ионов Na^+ и Cl^-. Однако соответствующее уменьшение существенно уже для OH^- и очень большое для H^+. Эти ионы имеют аномальные ха-

Таблица 14.1. Эквивалентная проводимость для ионов в воде

T, °C	λ_{H^+}	λ_{OH^-}	λ_{Na^+}	λ_{Cl^-}	$\eta\lambda_{H^+}$	$\eta\lambda_{OH^-}$	$\eta\lambda_{Na^+}$	$\eta\lambda_{Cl^-}$
0	225	105	26	42	402	188	47	73
15	300	165	39	61	342	189	45	69
25	349	199	50	76	311	177	44	68
35	397	233	61	92	286	168	44	66
45	441	267	73	108	263	159	43	64
55	483	301	86	126	243	152	43	63
100	630	450	145	212	178	127	41	60

рактеристики проводимости. Кроме того, аномальна зависимость подвижности H^+ и OH^- от давления, которая в противоположность зависимости для других ионов возрастает при увеличении давления. Обычное объяснение аномальной подвижности этих ионов основывается на существовании в воде объединенных водородной связью цепочек и относится как к твердой, так и жидкой фазе. На рис. 14.3 показан механизм переноса протонов. Если протон подходит к молекуле H_2O с левой стороны цепи, он может присоединиться к этой молекуле. Следующий атом водорода ковалентно должен оторваться с правой стороны и, подойдя к тому атому O, с которым он ранее был связан водородной связью, образовать с ним новую ковалентную связь. По мере того, как слева будут подходить атомы H, от O или молекул H_2O, расположенных в центре, будут отрываться атомы водорода, расположенные справа. Идя далее по этому пути (см. рис. 14.3), получим в правом конце цепи молекул H_2O свободный протон. Существование такого цепного механизма позволяет иону водорода, появившемуся с левой стороны цепи, вызвать образование иона водорода с ее правой стороны.

Таким образом, очень высокая подвижность ионов водорода в воде обусловлена не подвижностью или переносом каких-то специфических ионов водорода, имеющихся с левой стороны цепи, а образованием нового иона в ее правом конце цепи, составленной из молекул H_2O, объединенных водородными связями. Точно так же цепочка водородных связей с конечным ионом OH^- («отсутствующий» протон или «дырка») может явиться причиной переноса иона на другой конец цепочки путем сдвига протона в противоположную сторону (см. рис. 14.3, *б*).

Аналогичный механизм был предложен для переноса одного электрона (или двух) между молекулами H_2O. В тех случаях, когда в водных растворах кислот и оснований простейшими гидратами являются ионы $H_5O_2^+$ и $H_3O_2^-$, нарушение структуры раствора не произойдет только при синхронном переносе двух протонов по цепочке водородных связей. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что вода, спирты и ряд других веществ с межмолекулярной водородной связью могут представлять собой (при определенных условиях) своеобразные протонные полупроводники.

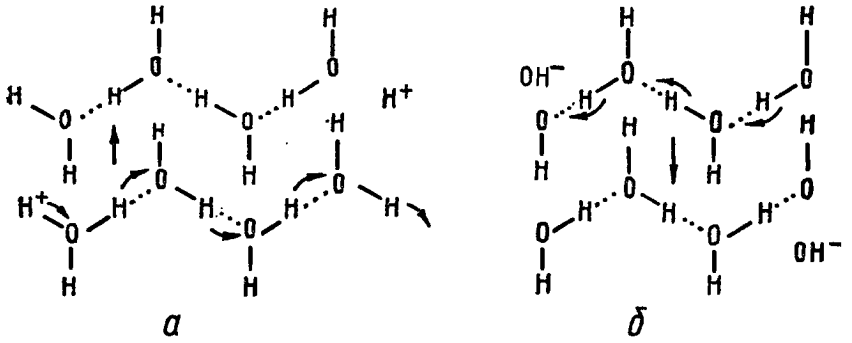


Рис. 14.3. Перенос протонов в воде в виде последовательных скачков вдоль цепочки водородных связей (*а*) и передвижение протонной «дырки» последовательными скачками (*б*).

Итак, при интерпретации аномальной подвижности протонов обычно используется модель последовательных перескоков протонов через потенциальные барьеры в водородных мостиках квазиодномерной цепочки молекул H_2O либо предполагается одновременный синхронный переход через эти барьеры всех протонов с соответствующей перестройкой электронных оболочек молекул цепочки — так называемый механизм Гроттгуса. Оба подхода обладают существенными недостатками: в первом случае совершенно не учитывается кооперативный характер водородных связей, во втором — результирующая энергия активации синхронного перехода пропорциональна числу протонов, принимающих в нем участие.

§ 3. Основные уравнения модели, описывающей протонную проводимость

Экспериментально установлено, что протонная проводимость вдоль одномерных цепочек водородных связей в твердых спиртах, карбогидратах и некоторых других соединениях на три порядка выше, чем в перпендикулярном направлении. Известно также, что подвижность протонов во льду только на порядок ниже подвижности электронов в металлах. Поэтому часто кристалл льда рассматривают как «протонный полупроводник».

Согласно современным представлениям подвижность протонов во льду обусловлена их переносом по водородным связям [54, 174, 179, 225, 226].

Решетка льда представляет собой сплошную сетку водородных связей, которая объединяет все молекулы H_2O в одну гигантскую молекулу, имеющую в нормальных условиях гексагональную структуру. При этом вокруг каждого атома кислорода в вершинах правильного тетраэдра на расстояниях 2,76 Å расположены четыре других атома O.

При исследовании процессов переноса протонов в решетке льда выделяются одномерные цепочки молекул H_2O, соединенных водо-

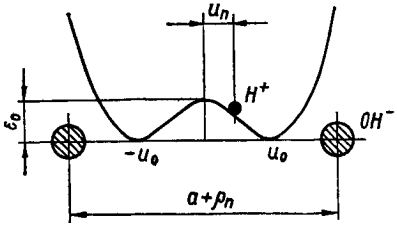


Рис. 14.4. Потенциальная яма для протона в водородном мостике.

родными связями. Они называются «нитями Бернала — Фаулера» [179].

Такие цепочки не соответствуют жестким структурам. Протоны перемещаются в водородных связях между соседними молекулами H_2O. Их ветвистый путь перемещения можно аппроксимировать квазиодномерной линией, которая и называется нитью Бернала — Фаулера. В жидкой воде нельзя выделить непрерывные нити Бернала-Фаулера, поэтому ее протонная проводимость сравнительно низка. Численные исследования свойств воды в ограниченных объемах и тонких пленках [10—12] показали, что в ограниченных твердыми стенками тонких слоях воды (толщина 10—20 Å) плотность воды неоднородна. В этих слоях возникает слоистая структура с толщиной слоев 2 Å. Плоскости молекул H_2O в этих слоях ориентированы параллельно стенкам, ограничивающим пленку [12].

В связи с упорядоченным расположением молекул H_2O и водородных связей между ними свойства воды в узких порах и больших объемах различаются. Упорядоченное расположение водородных связей вдоль стенок узких пор препятствует образованию рыхлой гексагональной структуры льда.

Слоистая структура приповерхностной воды в узких порах с правильным распределением водородных связей между молекулами H_2O позволяет выделить в этих слоях непрерывные нити Бернала — Фаулера даже при комнатной и более высокой температуре. Следовательно, приповерхностная вода должна служить хорошим проводником для протонов.

Важным свойством водородной связи является то, что кривая потенциальной энергии протона в «водородном мостике» для случая молекул H_2O и спиртов имеет вид кривой с двумя минимумами, отвечающими двум возможным равновесным положениям протона [225, 226] (рис. 14.4).

Исследование протонной проводимости в цепочках молекул H_2O, удерживаемых водородными связями, основано на представлении о том, что протон может переноситься (рис. 14.5) вдоль цепочки в виде ионных дефектов H_3O^+ (гидроксония) или OH^- (гидроксила), кото-

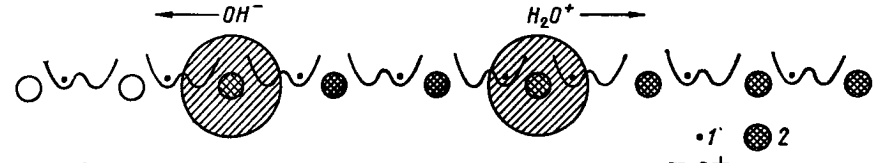


Рис. 14.5. Упрощенная модель перемещенного гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- в цепочке молекул H_2O.

Стрелками указаны перемещения протонов (темные точки) в потенциальных ямах между гидроксилами (заштрихованные кружки).

рые образуются при диссоциации молекул H_2O вследствие переноса одного из ее протонов к соседней молекуле согласно формуле

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-. \quad (14.3.1)$$

Наряду с перемещением ионных дефектов в цепочке возможно перемещение ориентационных положительных (D) и отрицательных (L) дефектов Бьеррума, образующихся при вращении молекул H_2O (рис. 14.6) [307].

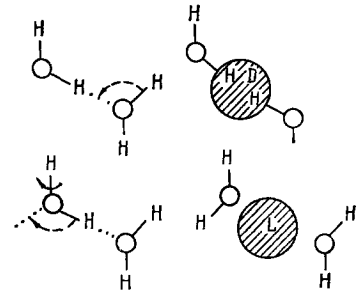


Рис. 14.6. Образование положительного (D) и отрицательного (L) дефектов Бьеррума при повороте одной из молекул H_2O вокруг связи OH.

При положительном дефекте Бьеррума между двумя ионами гидроксила располагаются два протона, при отрицательном — ни одного. Как показано на рис. 14.6, ориентационные дефекты Бьеррума могут возникать при вращении в соседней паре молекул H_2O одной из молекул вокруг связи OH на 180°, когда один из протонов выходит из плоскости рисунка. Второй путь образования ориентационного дефекта состоит во вращении одной из молекул пары в плоскости рисунка на 120°.

Иллюстрируемые рис. 14.5 и 14.6 образования ионных и ориентационных дефектов Бьеррума являются весьма упрощенными. Как будет показано в следующих параграфах, процесс переноса протона через барьер водородной связи и показанное на рис. 14.5 вращение молекул в действительности происходят на некотором протяжении цепочки. Это коллективные процессы. Рисунки соответствуют предельным случаям, когда область перехода стягивается до размеров длины одной водородной связи. В дальнейшем будем сохранять названия «дефекты Бьеррума», «ионные дефекты OH^-, H_3O^+», подразумевая, что на самом деле речь идет о протяженных образованиях.

В середине цепочки ионные (OH^- и H_3O^+) и ориентационные (L и D) дефекты могут образовываться только парами. На концах цепочки они могут возникать по одному. Перемещение протона (ионный дефект H_3O^+), подошедшего к левому концу цепочки, иллюстрирует рис. 14.7, *а*. Возвращение цепочки в первоначальное состояние требует перемещения ориентационного дефекта Бьеррума с правого конца цепочки.

Ниже рассматривается теория протонной проводимости в цепочке молекул H_2O, удерживаемых водородными связями, развитая в работе [290]. В этой работе в качестве модельной системы рассматривалась нить Бернала — Фаулера, представляющая бесконечную цепочку молекул H_2O. В такой цепочке в образовании водородных связей участвуют по одному протону от каждой молекулы H_2O, а второй протон, не принимая участия в водородной связи, удерживается ковалентной связью с атомом O. Этот протон вместе с атомом O рассматривался как единое целое — ион гидроксила OH^- (см. рис. 14.4).

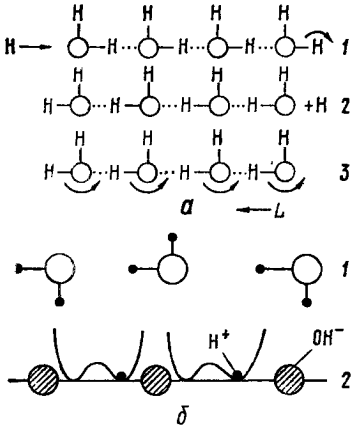


Рис. 14.7. Водородные связи:
а — перемещение протона, подошедшего к левому концу цепочки (*1*); *2* — конечное состояние цепочки. Переход цепочки в начальное состояние (*1*) осуществляется путем перемещения дефекта Бьеррума (L) справа налево (*3*); *б* — изображение молекул воды, связанных водородными связями (*1*); *2* — модель одномерной системы, характеризующая положение протонов (H^+) в цепочке ионов гидроксила OH^-.

Следовательно, цепочка молекул H_2O разбивалась на две подсистемы: основную решетку, образованную гидроксильными группами, и протонную подсистему.

При наличии взаимодействия между подсистемами возбужденное состояние всей системы можно назвать двухкомпонентным.

В нормальном состоянии цепочки каждый протон, с помощью которого осуществляется водородная связь, связан по одну сторону валентной связью, а по другую — водородной. После перехода протона через потенциальный барьер ковалентная и водородная связи меняются местами. Таким образом, предполагается, что потенциальная энергия протона, участвующего в водородной связи, может быть записана в виде двойной симметричной потенциальной ямы с двумя минимумами

$$U(u) = \mathcal{E}_0 (1 - u^2/u_0^2)^2, \quad (14.3.2)$$

где $\mathcal{E}_0$ — высота потенциального барьера; u — смещение протона от вершины барьера; $\pm u_0$ — положение минимумов потенциальной ямы.

Как указывалось выше, перемещение ориентационных дефектов Бьеррума обусловлено поворотом молекул. Такой поворот также связан с преодолением потенциального барьера. Теория перемещения ориентационных дефектов Бьеррума излагается в § 7.

В целом цепочка в нормальном состоянии является квазинейтральной и при расположении всех протонов либо в левых, либо в правых потенциальных ямах, когда протоны образуют правильную подрешетку, положительный заряд равномерно распределен вдоль цепочки. При локальном смещении протонов ($u \neq u_0$) равномерное распределение положительного заряда нарушается. В местах сжатия протонной подсистемы появляется избыточный положительный заряд, а в местах разрежения — избыточный отрицательный.

Как отмечалось выше, обычно в воде небольшая доля (10^{-7}) молекул диссоциирована согласно равенству (14.3.1) на ионы гидроксония и гидроксила. Иону гидроксония (H_3O^+) соответствует состояние, при котором справа от некоторой группы OH^- протоны находятся в левых потенциальных ямах, а слева — в правых (см. рис. 14.5). Движение гидроксония обусловлено перескоком протона из левой ямы в правую (движение доменной стенки). Иону гидроксила (OH^-) соответствует состояние цепочки, при котором слева от

некоторой группы OH^- протоны находятся в левой потенциальной яме, а справа — в правой.

Гамильтониан рассматриваемой модели можно записать в виде суммы трех слагаемых.

$$H = H_p + H_{OH} + H_{int}, \tag{14.3.3}$$

где H_p — гамильтониан протонной подсистемы:

$$H_p = \sum_n \left\{ \frac{m}{2} \left[\left(\frac{du_n}{dt} \right)^2 + \omega_1^2 (u_{n+1} - u_n)^2 \right] + U(u_n) \right\}; \tag{14.3.4}$$

u_n — смещение протона от вершины потенциального барьера, находящегося посередине между n-м и $n+1$-м ионами OH^-; m — масса протона; $m\omega_1^2$ — коэффициент упругости протонной подсистемы; H_{OH} — гамильтониан основной решетки ионов OH^- массы M:

$$H_{OH^-} = \sum_n \frac{M}{2} \left\{ \left(\frac{d\rho_n}{dt} \right)^2 + \Omega_0^2 \rho_n^2 + \Omega_1^2 (\rho_{n+1} - \rho_n)^2 \right\}. \tag{14.3.5}$$

Третье слагаемое в (14.3.5) учитывает дисперсию колебаний; Ω_0 и Ω_1 — характеристические частоты; ρ_n — относительное смещение ионов OH^-.

Изменение расстояний между гидроксилами деформирует потенциальную яму для протона в водородной связи. Так возникает взаимодействие протонной и гидроксильной подсистем. Учитывая такую связь между движением протонов и оптической модой гидроксильной подсистемы, гамильтониан взаимодействия смещений протонов и ионов гидроксилов можно записать в виде

$$H_{int} = \chi \sum_n \rho_\alpha (u_n^2 - u_0), \tag{14.3.6}$$

где параметр χ характеризует интенсивность взаимодействия. Таким образом, полный гамильтониан зависит от двух переменных u_n и ρ_n.

Если равновесное расстояние между гидроксилами равно a, то в континуальном приближении $na \to x$, $u_n \to u(x)$, $\rho_n \to \rho(x)$ гамильтониан (14.3.3) принимает вид

$$H = a^{-1} \int dx \left\{ \frac{m}{2} (u_t^2 + c_0^2 u_x^2) + U(u) + \right.$$

$$\left. + \frac{M}{2} (\rho_t^2 + \Omega_0^2 \rho^2 + V_0^2 \rho^2) + \chi\rho (u^2 - u_0^2) \right\}, \tag{14.3.7}$$

где $c_0 = a\omega_1$ — скорость протонного звука в легкой подсистеме; $V_0 = a\Omega_1$ — характеристическая скорость в системе гидроксилов. Нижний индекс у функций u и ρ обозначает дифференцирование по соответствующей переменной.

Уравнения движения, соответствующие гамильтониану (14.3.7), записываются в виде

$$u_{tt} - c_0^2 u_{xx} - \omega_0^2 (1 - u^2/u_0^2) u + \frac{2\chi}{m} \rho u = 0, \tag{14.3.8}$$

$$\rho_{tt} + \Omega_0^2 \rho = V_0^2 \rho_{xx} + \chi M^{-1} (u^2 - u_0^2) = 0, \tag{14.3.9}$$

где ω_0^2 — величина характеризующая потенциальный барьер:

$$\omega_0^2 = 4\mathscr{E}_0/mu_0^2. \qquad (14.3.10)$$

При отсутствии взаимодействия между смещениями протонов и смещениями гидроксилов из их равновесных положений ($\chi = 0$) система связанных уравнений (14.3.8) распадается на независимые уравнения.

Уравнения (14.3.8) преобразуются в нелинейное уравнение

$$u_{tt} - c_0^2 u_{xx} - \omega_0^2 (1 - u^2/u_0^2) u = 0, \qquad (14.3.11)$$

определяющее динамику смещений протонов. Решение этого уравнения будет исследовано в следующем параграфе.

При $\chi = 0$ уравнение (14.3.9) преобразуется в линейное

$$\rho_{tt} + \Omega_0^2 \rho - V_0^2 \rho_{xx} = 0. \qquad (14.3.12)$$

Оно описывает продольные оптические волны в подсистеме гидроксилов, обладающие дисперсией

$$\Omega^2 (k) = \Omega_0^2 + V_0^2 k^2. \qquad (14.3.13)$$

Положительной дисперсии соответствует положительное V_0^2, а отрицательное V_0^2 — отрицательной дисперсии. Групповая скорость перемещения волновых пакетов оптических фононов определяется равенством

$$V_{\text{гр}} = kV_0^2/(\Omega_0^2 + k^2 V_0^2)^{\frac{1}{2}}. \qquad (14.3.14)$$

Следовательно, V_0 соответствует предельному значению групповой скорости для предельно больших волновых чисел k.

Система уравнений (14.3.8), (14.3.9) справедлива не только для цепочек воды, но и для других квазиодномерных систем, в которых отрицательные протонные комплексы связаны между собой водородными связями. В частности, для цепочек Бернала — Фаулера, состоящих из молекул H_2O, можно использовать для оценок следующие значения параметров: $\mathscr{E}_0 = 2$ эВ; $m = m_p$; $M = 17$; $\Omega_0 = 600$ см$^{-1}$; $\omega_1 = 5 \cdot 10^{14}$ Гц; $c = 2{,}5 \cdot 10^5$ см/с. Значительно хуже известны параметры χ и V_0. По-видимому, их значения заключены в пределах $0{,}05 < \chi < 0{,}3$ эВ/А, $6 \cdot 10^{-3} < V_0/c < 6 \cdot 10^{-1}$.

При наличии взаимодействия между подрешетками ($\chi \neq 0$) удобно перейти в уравнениях (14.3.7) от переменных x и t к новой безразмерной переменной

$$\xi = (x - x_0 - Vt)/a \qquad (14.3.15)$$

и ввести безразмерные параметры

$$s = V/c_0, \quad \sigma = V/a\Omega_0, \quad \sigma_0 = V_0/a\Omega_0, \quad \lambda^2 = \sigma_0^2 - \sigma^2, \qquad (14.3.16)$$

$$\alpha = 2\mathscr{E}_0/m\omega_1^2 u_{0_1}^2 \quad \beta = \chi^2 u_0^2/m\omega_1^2 M\Omega_0^2 \qquad (14.3.17)$$

и новые безразмерные функции

$$\varphi = u/u_0, \quad \psi = \rho/\rho_0, \qquad (14.3.18)$$

где

$$\rho_0 = \chi u_0^2 / M\Omega_0^2. \qquad (14.3.19)$$

Тогда система уравнений (14.3.8), (14.3.9) преобразуется к виду

$$(1 - s^2)\,\varphi_{\xi\xi} + 2\alpha(1 - \varphi^2)\,\varphi - 2\beta\varphi\psi = 0, \qquad (14.3.20)$$

$$\psi + \lambda^2\psi_{\xi\xi} = 1 - \varphi^2. \qquad (14.3.21)$$

Параметры α и β характеризуют соответственно высоту потенциального барьера и взаимодействие основной и протонной подрешеток, а параметр ρ_0 определяет амплитуду относительных смещений гидроксилов. Обычно выполняются неравенства

$$\omega_1 > \Omega_1, \quad \text{т. е.} \quad c_0 > V_0, \quad \alpha > \beta. \qquad (14.3.22)$$

Решения системы уравнений (14.3.20), (14.3.21) соответствуют двухкомпонентным солитонам. Функция $u(\xi) = u_0\varphi(\xi)$ характеризует смещение протонов в водородных связях, а функция $\rho(\xi) = \rho_0\psi(\xi)$ — относительное уменьшение расстояний между соседними гидроксилами.

Имея решения системы уравнений (14.3.20) и (14.3.21) можно вычислить интегралы движения — полную энергию

$$E(V) = \int d\xi \left\{ \frac{1}{2} m\omega_1^2 (1 + s^2) u_\xi^2 + \mathscr{E}_0 \left(1 - \frac{u^2}{u_0^2}\right)^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{M\Omega_0^2}{2} [\rho^2 + (\sigma^2 + \sigma_0^2)\rho_\xi^2] + \chi_\rho (u^2 - u_0^2) \right\} \qquad (14.3.23)$$

и полный импульс

$$P(V) = \frac{V}{a^2} \int d\xi \{ m u_\xi^2 + M\rho_\xi^2 \}, \qquad (14.3.24)$$

которые в безразмерных переменных преобразуются к виду

$$E(V) = A \int d\xi \{ (1 + s^2)\varphi_\xi^2 + \alpha(1 - \varphi^2)^2 +$$

$$+ \beta[\psi^2 + (\sigma^2 - \sigma_0^2)\psi_\xi^2 - 1(1 - \varphi^2)\psi] \}, \qquad (14.3.25)$$

$$P(V) = mV \left(\frac{u_0}{a}\right)^2 \int d\xi (\varphi_\xi^2 + \gamma\psi_\xi^2). \qquad (14.3.26)$$

При этом мы использовали сокращенные обозначения

$$A \equiv \frac{1}{2} m\omega_1^2 u_0^2, \quad \gamma \equiv \frac{u_0^2 \chi^2}{mM\Omega_0^2}. \qquad (14.3.27)$$

§ 4. Движение протонов без учета взаимодействия подрешеток

Исследуем решения уравнения (14.3.12), описывающего молекулярную цепочку при отсутствии взаимодействия между смещениями протонов и гидроксилов. В безразмерных переменных (14.3.16) и (14.3.17)

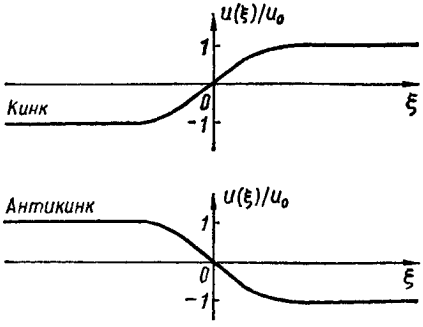


Рис. 14.8. Функции $u(\xi)/u_0$, характеризующие смещения протонов по цепям водородных связей, образованных молекулами H_2O.

оно имеет вид

$$\varphi_{\xi\xi} + 2\mu_0^2(1-\varphi^2)\varphi = 0, \quad (14.4.1)$$

где

$$\mu_0^2 = \alpha(1-s^2)^{-1}, \quad s^2 < 1. \quad (14.4.2)$$

Нелинейное уравнение типа (14.4.1) исследовалось во многих работах по физике конденсированного состояния. Его решение имеет простой вид

$$\varphi_l(\xi) = l\,\mathrm{th}\,(\mu_0\xi), \quad l = \pm 1.$$

Следовательно, функция, характеризующая смещения протонов в цепочке, определяется выражением

$$u_l(\xi) = lu_0\,\mathrm{th}\,(\mu_0\xi). \quad (14.4.3)$$

Функция (14.4.3) с положительным знаком ($l = 1$) соответствует солитону (кинку), с отрицательным ($l = -1$) — антисолитону (антикинку) (рис. 14.8). Антисолитон характеризует движущийся со скоростью V, меньшей скорости «протонного звука» c_0, протяженный ионный дефект — сжатие протонной подсистемы, соответствующее избыточному положительному заряду. Таким образом, переход протона из левой потенциальной ямы в правую происходит не скачком, как указано на рис. 14.4, а постепенно на расстоянии

$$\Delta\xi \sim \mu_0^{-1} = \omega_1 u_0 \sqrt{m(1-s^2)/2\mathcal{E}_0}.$$

Положительный знак в (14.4.3) соответствует функции, характеризующей движение протяженного ионного дефекта с избыточным отрицательным зарядом — локальное растяжение протонной подсистемы.

Строго говоря, по цепочке перемещаются не гидроксоний и гидроксил, а «размазанные» области сжатия и разрежения средней плотности протонов. Эффект «размазывания» является результатом коллективных нелинейных взаимодействий в системе. Именно это обстоятельство обеспечивает исключительную устойчивость соответствующих перемещений протонов.

Энергия и импульсы солитона и антисолитона, движущихся со скоростью V совпадают. Используя выражения (14.3.25) и (14.3.26), при $\chi = 0$ находим

$$E(V) = A\int d\xi\,\{(1+s^2)\varphi_\xi^2 + \alpha(1-\varphi^2)^2\} = \frac{E_0}{\sqrt{1-s^2}}, \quad (14.4.4)$$

где E_0 — энергия покоящегося солитона (антисолитона):

$$\tilde{E}_0 = \frac{8A}{3}\sqrt{\alpha} = \frac{4u_0c_0}{3a}\sqrt{2m\mathcal{E}_0}; \quad (14.4.5)$$

$$\tilde{P}(V) = mV\left(\frac{u_0}{d}\right)^2\int\varphi_\xi^2 d\xi = M_0V(1-s^2)^{-\frac{1}{2}}, \quad (14.4.6)$$

где M_0 — масса покоящегося солитона (антисолитона):

$$\tilde{M}_0 = \frac{4u_0}{3ac_0}\sqrt{2m\mathscr{E}_0}. \tag{14.4.7}$$

Следовательно,

$$E(V) = M_0c_0^2/\sqrt{1-s^2}. \tag{14.4.8}$$

При учете (14.4.7) энергию солитона можно записать в виде

$$E_0 = M_0c_0^2, \tag{14.4.9}$$

$$E(V) = \sqrt{E_0^2 + c_0^2P^2(V)}. \tag{14.4.10}$$

Приведенные выше формулы имеют место, если скорости солитона и антисолитона ограничены сверху скоростью «протонного звука» $c_0 = a\omega_1$. Только при малых скоростях выполняется условие континуального приближения $\mu \ll 1$.

§ 5. Движение протонов при учете взаимодействия смещений подрешеток

В случае $\chi = 0$ ($\beta > 0$) движение протонов описывается связанной системой уравнений (14.3.20) и (14.3.21). Рассмотрим вначале движение протона с фиксированной скоростью $V = V_0$, где V_0 — скорость, входящая в закон дисперсии (14.3.13). В этом случае из определений (14.3.16) следует $\lambda = 0$ и уравнение (14.3.21) сводится к равенству

$$\psi(\xi) = 1 - \varphi^2(\xi). \tag{14.5.1}$$

Подставив это значение в уравнение (14.3.20), получаем нелинейное уравнение

$$\varphi_{\xi\xi} + 2\mu_0^2(1-\varphi^2)\varphi = 0, \tag{14.5.2}$$

$$\mu_0^2 = (\alpha-\beta)/(1-s_0^2), \quad \alpha > \beta, \tag{14.5.3}$$

где

$$s_0^2 \equiv (V_0/c_0)^2 < 1. \tag{14.5.4}$$

Сравнивая уравнения (14.5.1) с (14.3.16), убеждаемся, что учет значения $\chi \neq 0$ сводится к замене α на $\alpha - \beta$. Согласно (14.3.17) коэффициент α пропорционален высоте потенциального барьера. Следовательно, связь протонной и основной (OH^-) подсистем приводит к эффективному снижению высоты потенциального барьера на множитель

$$\eta^2 = 1 - \beta/\alpha < 1. \tag{14.5.5}$$

Таким образом, при $\chi \neq 0$ и фиксированной скорости перемещения протона ($V = V_0$) точное решение системы уравнений (14.5.1) и (14.5.2) при выполнении неравенства $\alpha > \beta$, которое соответствует неравенству $\mathscr{E}_0 > \chi^2u_0^4/2M\Omega_{0z}^2$, описывает двухкомпонентный солитон

$$u_l(\xi) = lu_0\,\mathrm{th}(\mu\xi), \quad \mu = (\alpha-\beta)/(1-s_0^2), \quad l = \pm 1, \tag{14.5.6}$$

$$\rho = \rho_0\psi(\xi) = \frac{\chi u_0^2}{M\Omega_0^2}\,\mathrm{sch}^2(\mu_0\xi). \tag{14.5.7}$$

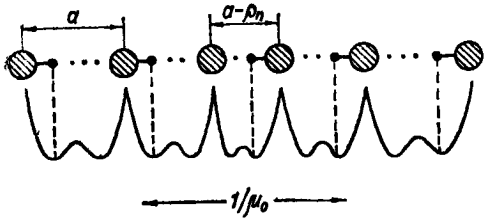


Рис. 14.9. Схема перемещения протонов (темные кружки) вдоль цепочки водородных связей с учетом смещений ионов гидроксила (заштрихованные кружки):

μ^{-1} — область повышенной плотности протонов.

Функция $u_l(\xi)$ соответствует кинку ($l = 1$) и антикинку ($l = -1$) для протонной подсистемы, а функция $\rho(\xi)$ описывает распределение локального изменения расстояний между гидроксилами. Ширина антикинка (кинка), т. е. область повышенной (пониженной) плотности протонов, определяется выражением

$$\Delta\xi \sim \frac{1}{\mu_0} = \sqrt{(1-s_0^2)/(\alpha-\beta)}. \qquad (14.5.8)$$

Итак, включение взаимодействия смещений ионов гидроксила со смещениями протонов ($\beta \neq 0$) увеличивает расстояние в цепочке, на котором протоны переходят из одной потенциальной ямы в другую. Схема перемещения протонов вдоль цепочки водородных связей с учетом смещений ионов гидроксила приведена на рис. 14.9. В области $1/\mu_0$ наблюдается повышенная плотность протонов.

Вычислим энергию и импульс солитона (антисолитона), движущегося со скоростью $V = V_0$. Согласно (14.3.25) и (14.3.26) получаем

$$E(V_0) = \frac{8}{3} A\mu\left(1 + \frac{4}{5}\gamma s_0^2\right), \qquad (14.5.9)$$

$$P(V_0) = \frac{4}{3} m\mu\left(\frac{u_0}{a}\right)^2\left(1 + \frac{4}{5}\gamma\right)V_0, \qquad (14.5.10)$$

где μ_0 определено выражением (14.5.6).

Если выполняется неравенство $s_0^2 \ll 1$, то выражения (14.5.9), (14.5.10) упрощаются

$$E(V_0) = E_0 + \frac{1}{2} M_s V_0^2, \quad P(V_0) = M_s V_0, \qquad (14.5.11)$$

где

$$E_0 = \eta\frac{4u_0}{3a}\sqrt{2\mathcal{E}_0 mc_0^2}; \quad M_s = 4\eta u_0 (3ac_0)^{-1}(2\mathcal{E}_0/m)^{1/2}(1 + 8\gamma/5). \qquad (14.5.12)$$

Таким образом, при $V = V_0$ разность энергий между однокомпонентным (14.4.5) и двухкомпонентными солитонами определяется выражением

$$\tilde{E}(V_0) = E(V_0) = \frac{8A\sqrt{\alpha}}{3\sqrt{1-s_0^2}}\{1 - \eta(1 + 4\gamma s_0^2/3)\}, \qquad (14.5.13)$$

$$\eta \equiv [(\alpha-\beta)/\alpha]^{1/2} \ll 1. \qquad (14.5.14)$$

Этот выигрыш энергии обусловлен связью протонной подсистемы с подсистемой гидроксилов. Понижение энергии облегчает перенос

протона вдоль цепочки водородных связей. Однако такое облегчение достигается дорогой ценой — скорость V_0 становится максимальной скоростью двухкомпонентного солитона. Формально этот результат следует из того обстоятельства, что при $V > V_0$ параметр λ^2, входящий в уравнение (14.3.21), имеет отрицательное значение. Поэтому уравнение (14.3.21) не имеет локализованных в пространстве решений.

§ 6. Другие солитонные механизмы протонного транспорта в цепочках с водородными связями *

Протонный транспорт в системах с водородными связями, в частности во льду, является старой проблемой, которая недавно вновь привлекла внимание в связи с введением новых идей из физики нелинейных явлений [290]. Тесная связь этой проблемы с протонным транспортом в биологических мембранах — одним из основных процессов живой материи — делает изучение этой проблемы еще более привлекательным. Начиная с работы Бернала и Фаулера, считается общепризнанным, что аномально высокая подвижность протонов в воде и во льду не может быть описана стандартными теориями. В настоящее время принято считать, что во льду, а также в воде протоны переносятся от одной молекулы H_2O к другой вдоль водородных связей с помощью двух механизмов : миграции ионных дефектов H_3O^+ (гидроксония) и OH^- (гидроксила) и перемещением ориентационных дефектов Бьеррума D и L. В предыдущей главе была предложена динамическая модель, которая учитывает *кооперативные* и *нелинейные* аспекты движения протонов в водородносвязанных цепочках. Важным свойством этих цепочек является то обстоятельство, что кривая потенциальной энергии протона в каждой водородной связи имеет форму двойной ямы с двумя минимумами, соответствующими двум равновесным положениям протона между двумя соседними ионами кислорода. С учетом связи протонов соседних водородных мостиков в этой системе ионные дефекты могут перемещаться как топологические солитоны или кинки. Однако остальная часть цепочки, включая атомы O, не является неподвижной подрешеткой, как обычно было принято для кинковых моделей, и решеточная деформация должна быть рассмотрена в области дефектов.

В зависимости от природы подрешетки тяжелых ионов движение протонов может быть связано с оптической или акустической модой этой подрешетки. Во льду основная подрешетка образована гидроксильными группами, в то время как в биологических мембранах она содержит и отрицательные ионные комплексы. При таком учете движений протонов и отрицательных ионов возможны возбуждения типа двухкомпонентных солитонов. В работе [290] была предложена двухкомпонентная солитонная модель, в которой учтено взаимодействие

* Этот параграф написан совместно с А. В. Золотарюком.

протонов с оптической модой основной подрешетки. Уравнения движения этой системы имеют вид [290]

$$u_{tt} - c_0^2 u_{xx} - \omega_0^2 (1 - u^2/u_0^2) u + \frac{2\chi}{m} \rho u = 0, \qquad (14.6.1)$$

$$\rho_{tt} + \Omega_0^2 \rho - v_0^2 \rho_{xx} + \frac{\chi}{M} (u^2 - u_0^2) = 0, \qquad (14.6.2)$$

где $u(x, t)$ — поле смещений протонов с массой m, отсчитываемых от вершины потенциального барьера; $\rho(x, t)$ — поле относительных смещений ионов основной подрешетки с массой M; ω_0^2 — величина, характеризующая высоту потенциального барьера для локального одночастичного потенциала в водородном мостике; Ω_0 — частота оптических колебаний; x — константа связи обеих подрешеток; $\pm u_0$ — равновесные положения протона в водородной связи; c_0 и v_0 — характерные скорости.

В работе [290] был развит численный алгоритм нахождения профиля двухкомпонентного солитона. Была доказана теорема о существовании солитонных решений в интервале скоростей $v_1 \leqslant v \leqslant v_0$. Точная нижняя грань v_1 может быть нулем для достаточно малых констант связи χ или достаточно больших отношений c_0/v_0. Однако из физических соображений следует, что статические решения тоже должны существовать. Действительно, топологические возбуждения типа смещений в протонной подрешетке, при которых протоны перемещаются из одного минимума двухъямного потенциала водородной связи к другому, являются устойчивыми в статическом случае. Если это имеет место, то связь с кислородной подрешеткой в свою очередь индуцирует локализованную деформацию в этой подрешетке. Из физических соображений, ясно, что учет инерционной подрешетки может привести к разрушению двухкомпонентных солитонов при больших скоростях, но никак не при малых.

С помощью численных расчетов в работе [533] была исследована динамическая устойчивость двухкомпонентных солитонов как при $v < v_0$, так и при $v > v_0$. Было обнаружено существенное различие между этими двумя случаями. Оказалось, что солитоны со скоростями $v \leqslant v_0$ являются устойчивыми, а солитоны со скоростями $v > v_0$ — неустойчивыми. В последнем случае энергия протонного кинка переходит в кислородную подрешетку, в результате чего его движение замедляется и скорость стремится к скорости v_0. В то же время импульсный солитон в основной подрешетке делокализуется и у него появляется осцилляционный хвост.

В работе [628] с помощью численного моделирования было исследовано лобовое столкновение двух двухкомпонентных солитонов. Интегрирование системы гиперболических уравнений (14.6.1) и (14.6.2) осуществилось методом характеристик. При этом шаг интегрирования был неравномерным. В этой разностной схеме он зависит от распределения энергии системы. Соответствующая система дифференциально-разностных уравнений интегрировалась методом Гира, которым обычно решаются жесткие системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Основной результат [628], который следует из численного решения связанных нелинейных полевых уравнений (14.6.1) и (14.6.2), состоит в том, что одиночные солитоны со скоростями из интервала $v < v_0$ перемещаются равномерно, не изменяя своего профиля. Этот же результат был получен в работе [533] при решении исходной системы дифференциально-разностных уравнений [290, 468] методом Рунге — Кутта четвертого порядка. Он соответствует аналитическому результату об устойчивости двухкомпонентных солитонов по Ляпунову [468]. Исследование любого столкновения двух уединенных волн показало, что эти нелинейные коллективные возбуждения взаимодействуют неупруго. После прохождения этих солитонов сквозь друг друга у них появляются осциллирующие хвосты.

В работе [533] был также исследован отклик двухкомпонентной уединенной волны на внешнее поле при наличии трения. Такое поле может быть приложено в любом эксперименте по исследованию проводимости либо оно возникает из градиента концентраций на двух сторонах биомембраны. В этой работе показано, что те характерные свойства солитонов, которые обусловлены связью протонной и кислородной подрешеток, сильно зависят от значений параметров и совсем исчезают при большем трении или малой константе связи.

В [643] была предложена двухсолитонная модель протонного транспорта при наличии связи протонной подрешетки с акустической модой кислородной подрешетки. Континуальные уравнения движения, описывающие этот механизм, имеют вид двух связанных нелинейных уравнений Клейна — Гордона

$$m\,(u_{tt} - c_0^2 u_{xx}) + \frac{dV}{dn} + r_x \frac{du}{dn} = 0, \qquad (14.6.3)$$

$$M\,(r_{tt} - v_0^2 r_{xx}) - W_x = 0, \qquad (14.6.4)$$

где $V(u)$ — одночастичный локальный потенциал, имеющий не менее двух вырожденных минимумов ($V = 0$), например, в точках $u = u_1 > 0$ и $u = u_2 < 0$; функция $W(u)$ удовлетворяет условию $W(u_{1,2}) = 0$ и имеет максимум при $u = 0$. Поле $u(x, t)$ описывает континуальное приближение смещений протонов с массой m, отсчитываемое, как и в рассмотренной выше модели, от вершины потенциального барьера потенциала $V(u)$, помещенного посередине между ионами кислорода; $r(x, t)$ — поле смещений тяжелых ионов основной подрешетки; c_0 и v_0 — характерные скорости, причем предполагаем, что $c > v_0$.

Система уравнений (14.6.3) и (14.6.4) допускает решения типа двухкомпонентных солитонов, причем в интервале $0 \leqslant v \leqslant c_0$ появляется щель запрещенных скоростей, с которыми солитоны распространяться не могут [111]. Таким образом, в рамках модели, описываемой системой нелинейных полевых уравнений (14.6.3) и (14.6.4), установлено существование двух солитонных (медленной и быстрой) и двух фононных (низкочастотной и высокочастотной) мод. В работе [643] исследована устойчивость по Ляпунову медленной солитонной моды.

Модель, описываемая уравнениями (14.6.3) и (14.6.4), была также исследована методами численного моделирования [416]. Было показано, что при наличии избыточного протона с конца цепи может возбуждаться протонный кинк, который сопровождается локальной деформацией. Кроме исследования условий возбуждения двухкомпонентных солитонов, была также изучена их устойчивость при комнатной температуре (310 К). Оказалось, что эти солитоны являются устойчивыми образованиями при указанной температуре и могут перемещаться на микроскопическое расстояние.

До сих пор для моделирования протонных перемещений в водородных связях использовался локальный одночастичный потенциал с двумя вырожденными положениями равновесия. При наложении внешнего электрического поля это вырождение снимается и с энергетической точки зрения протонам более выгодно приходить в положение равновесия с меньшим минимумом. В этом случае ионные и ориентационные дефекты выступают в роли носителей заряда (точнее, протонов), и возникает вопрос об их подвижности в приложенных внешних полях. Основной вопрос при этом состоит в том, что необходимо знать, в каких пределах можно говорить о частицеподобности кинковых решений, описывающих динамику водородносвязанных протонов. Как правило, рассмотрение даже простейших однокомпонентных моделей исключает возможность получения точных решений, и применяется тот или иной вариант теории возмущений или численное моделирование. В [461] была исследована динамика протяженных ионных и ориентационных дефектов, описываемых однокомпонентными кинками, в моделях с двухямным потенциалом для протона при наложении внешних постоянных и переменных во времени электрических полей. Поскольку в режиме действия постоянной внешней силы и (линейного по скорости) трения представление о частицеподобном поведении протяженных дефектов может быть сохранено, то можно изучать подвижность таких носителей или их проводимость. На основе точных решений в моделях с двухямным потенциалом в [461] были вычислены ренормированная в постоянном внешнем поле энергия и импульс дефектов и поглощаемая ими от внешнего источника мощность в установившемся режиме движения. Получены соотношения энергия — импульс, в предельных случаях переходящие в известные релятивистские формулы. Исследован характер подвижности дефектов, рассматриваемых как носители протонного тока, при различных значениях параметров системы и прилагаемых полей в докритической области. Кроме того, была также получена общая форма уравнения для импульса дефектов в слабом переменном поле и рассмотрен характер их движения в простых частных случаях. Например, было показано, что в гармонических по времени полях возможен дрейф дефектов с постоянной скоростью. Была также найдена частотная зависимость подвижности дефектов.

В отличие от [461] в работе [534] динамика дефектов исследовалась численным методом Рунге — Кутта четвертого порядка для модели с двухъямным потенциалом, несколько отличной от предыдущих моделей. Основное отличие данной модели состоит в том, что тяжелые

ионы основной подрешетки находятся в дополнительном гармоническом потенциале. Присутствие этого потенциала обусловлено взаимодействием тяжелых ионов с окружением, например, соседних цепей Бернала — Фаулера.

Описанные выше теории относятся к одному типу дефектов водородносвязанных цепочек: ионным или ориентационным (в основном к ионным). Однако транспорт протонов вдоль цепи с водородной связью включает прохождение как ионных, так и ориентационных дефектов. После прохождения, например, ионного дефекта в цепочке водородных связей другой ионный дефект не может пройти в том же направлении до тех пор, пока по цепочке не пройдет ориентационный дефект, переносящий остальную часть основного протонного заряда, так что в дальнейшем прохождение ионного и ориентационного дефектов происходит поочередно. Поскольку прохождение ориентационного дефекта также связано с преодолением активационного барьера, то можно ввести локальный одночастичный периодический потенциал для протонов, имеющий два типа барьеров. Из физических соображений барьер, соответствующий ориентационным дефектам, должен превышать барьер для ионных дефектов. Это связано с тем обстоятельством, что подвижность ионных дефектов превышает (приблизительно на порядок) подвижность ориентационных дефектов. Динамическое уравнение движения протонов в данном случае представляет собой обычное нелинейное уравнение Клейна — Гордона с периодическим потенциалом, имеющим два типа барьеров. Такая модель для протонного транспорта была независимо введена А. В. Золотарюком [642] и Ст. Пневматикосом [535] (см. также [306]), она позволяет описывать динамику ионных и ориентационных дефектов одновременно.

Если пренебречь движением тяжелых ионов, то динамика цепочки с водородной связью может быть описана гамильтонианом

$$H = \sum_n \left[\frac{m}{2} \dot{u}_n^2 + \frac{m}{2} (c_0/a)^2 (u_{n+1} - u_n)^2 + V(u_n) \right], \qquad (14.6.5)$$

где u_n — смещение протона, отсчитываемое от вершины барьера между n-м и $(n+1)$-м тяжелыми ионами, который соответствует ионным дефектам; a — равновесное расстояние между тяжелыми ионами; m — масса протона; c_0 — характерная скорость; $V(u)$ — периодическая функция с двумя типами барьеров, период которой равен постоянной решетки a; точка над u_n обозначает дифференцирование по времени t. Следовательно, динамические уравнения для смещений протонов $u_n(t)$ записываются в виде

$$m[\ddot{u}_n + (c_0/a)^2 (2u_n - u_{\alpha-1} - u_{n+1})] + \frac{dV}{du_n} = F - Gm\dot{u}_n, \quad (14.6.6)$$

где также присутствуют внешнее поле (или сила); F — феноменологическое (линейное по скорости) трение $G > 0$.

В континуальном пределе эти уравнения принимают вид нелинейного уравнения Клейна — Гордона

$$m(u_{tt} - c_0^2 u_{xx}) + \frac{dV}{du} = F - Gmu_t, \qquad (14.6.7)$$

которое допускает кинковое решение двух типов с некоторыми скоростями, зависящими от внешнего (постоянного) поля F. Обозначим эти решения через u_k, где индекс k пробегает четыре значения: $k = I^{\pm}$ и $B^{\pm}$, соответствующие ионным и ориентационным дефектам (положительным и отрицательным).

Равновесные значения при наличии постоянного внешнего поля (обозначим их через $u_i + na$, $i = 1, 2$) являются минимумами потенциала $V(u) = V(u) - Fn$. Граничные условия кинковых решений уравнения (14.6.7) представляются в виде

$$\begin{aligned} u_I - (-\infty) &= u_I + (\infty) = na + u_1, \\ u_I + (-\infty) &= u_I - (\infty) = na + u_1, \\ u_B - (-\infty) &= u_B + (\infty) = na + u_2, \\ u_B + (-\infty) &= u_B - (\infty) = (n+1)a + u_1. \end{aligned} \tag{14.6.8}$$

В случае двойного периодического квадратичного потенциала

$$V(u) = V_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} w(u - na), \tag{14.6.9}$$

где $\omega(u) = (1 - |u|/u_0)^2$ для $|u| \leqslant a/2$ и $\omega(u) = 0$ для $|u| > a/2$, $u_0 \leqslant a/4$; профили кинков и их скорости могут быть вычислены аналитически [642]. Скорости кинков в этом случае

$$v_{I\pm} = \pm c_0 [1 + (f^{-2} - 1) g]^{-1/2}, \tag{14.6.10}$$

$$v_{B\pm} = \pm c_0 \left[1 + \left(\left(\frac{a}{2u_0} - 1\right)^2 f^{-2} - 1\right) g\right]^{-1/2}. \tag{14.6.11}$$

Здесь $f = Fu_0/2V_0 < 1$; $g = G^2mn^2/8V_0$. Энергия и импульс ионных и ориентационных дефектов определяются выражениями

$$E_k = M_k c_0^2 (1 + 2g v_k^2/c_0^2)(1 - (1-g) v_k^2/c_0^2)^{-1/2}, \tag{14.6.12}$$

$$P_k = M_k v_k (1 - (1-g) v_k^2/c_0^2)^{-1/2}, \tag{14.6.13}$$

где M_k — эффективная масса дефектов:

$$M_{I\pm} = u_0 (2mv_0)^{1/2}/ac_0, \quad M_{B\pm} = u_0 \left(\frac{a}{2u_0} - 1\right)^2 (2mv_0)^{1/2}/ac. \tag{14.6.14}$$

Отметим, что из выражений (14.6.12) и (14.6.13) следует соотношение

$$E_k^2 = [E_{0,k}^2 + (1+g) c_0^2 P_k^2]^2/[E_{0,k}^2 + (1-g) c_0^2 P_k^2], \tag{14.6.15}$$

в котором $E_{0,k} = M_k c_0^2$ — энергия покоя дефектов. В пределе $g \to 0$ уравнение (14.6.15) принимает обычную релятивистскую форму. Сравнивая скорости (17.6.10) и массы (14.6.14), находим, что $v_I \geqslant v_B$ и $M_I \leqslant M_B$, так что подвижность $\mu_I = |v_I/F|$ ионных дефектов превышает подвижность $\mu_B = |v_B/F|$ ориентационных дефектов.

Поскольку для данной модели скорости обоих типов дефектов вычисляются явно, то можно также определить поглощаемую этими дефектами мощность $Q = -dE/dt$ от внешнего источника

$$Q_k = Gv_kP_k, \tag{14.6.16}$$

где импульс дефектов P_k определен формулой (14.6.13).

§ 7. Ориентационные дефекты в структуре льда и их роль в протонной проводимости льда и воды *

Все теоретические модели динамических свойств льда и воды, включая электрические и механические, основаны на так называемых правилах Бернала — Фаулера — Полинга [37, 302, 530] или правилах «идеального» льда. Сформулируем правила Бернала — Фаулера — Полинга в следующем виде: 1) на каждом водородном мостике O—H...O в структуре льда длиной $R_{O-O} = 2.76$ Å может находиться один и только один протон H, занимающий нецентральное положение; 2) каждый атом O молекулы H_2O обладает только двумя ближайшими $\left(\text{на расстоянии } r_{O-H} \simeq 1 \text{ Å} < \frac{1}{2} R_{O-O}\right)$ протонами и участвует в образовании четырех водородных связей O—H...O (или O...H—O) с ближайшими молекулами H_2O; каждый протон на любой связи O...O в структуре льда может быть в одном из двух эквивалентных, равновесных положений, находящихся на одном и том же расстоянии ($\simeq 0{,}38$ Å) от центра связи; 3) конфигурации из молекул H_2O, удовлетворяющие правилам 1 и 2 (так называемые бернал-фаулеровские конфигурации), обладают одинаковой энергией.

Очевидно, правила Бернала — Фаулера — Полинга являются сильным упрощением реальной ситуации, которая по-видимому, реализуется лишь в вычислительных экспериментах и отвечает некоторому гипотетически чистому льду. Кроме того, правила Бернала — Фаулера — Полинга накладывают достаточно сильные связи (корреляции) на взаимное расположение атомов O и H (протонов) во льду; в частности, ориентации соседних молекул H_2O, а также их полных дипольных моментов не являются независимыми (см. [137]). Таким образом, правила Бернала — Фаулера — Полинга могут быть интерпретированы как достаточно сильные корреляционные правила, налагаемые на возможные структуры льда [396, 587] (см. также [137]). Для воды эти правила выполняются вблизи точки плавления [580].

Общепризнано, что все электрические свойства «идеального» льда, связанные с переносом заряда и переориентациями дипольных моментов молекул H_2O, могут быть рассмотрены только в терминах нарушений правил 1 и 2, т. е. не-бернал-фаулеровских конфигураций. Гранихер [397] определяет «идеальный» лед как полностью разупорядоченную структуру, составленную из молекул H_2O, по отношению к равновесным положениям протонов. Для такого льда вполне допустимы «мгновенные» нарушения правил Бернала — Фаулера

* Этот параграф написан Е. С. Крячко.

ра — Полинга при условии, что лед до и после такого процесса, приводящего к нарушению, оставался «идеальным». Под «мгновенным» автор [397] подразумевает такое нарушение, время жизни которого меньше обратной частоты колебаний решетки льда. По сути, нарушение правил 1 и 2 означает существование дефекта в структуре льда, который может быть назван общим термином «дефект связи» [308]. Однако в зависимости от нарушения бернал-фаулеровской конфигурации или по правилу 1 или 2 природа дефектов связи оказывается различной, что обусловливает подразделение дефектов связи на ориентационные и ионные.

Природа ориентационных дефектов во льду весьма сложна. В литературе предложено несколько моделей ориентационных дефектов в зависимости до того, какие динамические свойства льда требовалось объяснить. Для примера рассмотрим константу диэлектрической релаксации τ_D, которая для льда *I* при 0 °С равна примерно $2 \cdot 10^{-5}$ с. Таким образом, молекула H_2O в среднем переориентируется 10^5 раз за 1 с [276]. Дебай [87] объяснял такое высокое значение τ_D для льда существованием в его структуре электрических диполей, изменяющих ориентации вследствие тепловых флуктуаций, переходя из одного положения равновесия в другое. При этом процесс переориентации происходит независимо от того, находится лед или нет во внешнем переменном электрическом поле (рассматриваются недостаточно сильные поля). Даже если такое поле действует, его эффект весьма незначителен. Скорость вращения такого электрического диполя достигает $0{,}83 \cdot 10^6$ с$^{-1}$ для льда *I* при 0 °С, энергия активации E^a варьируется в пределах 9,3—14,6 ккал/моль (по оценкам Бьеррума [307] E^a = = 13 ккал/моль). Естественно предположить в качестве такого электрического диполя ОН-диполь H_2O. Дебай [87] показал, что если лед *I* поместить в не очень сильное внешнее электрическое поле, то его эффект сводится к повороту на 180° только одной молекулы H_2O из миллиона! Бьеррум [307] доказал, что константу диэлектрической релаксации льда невозможно объяснить переориентациями ОН-диполей молекул H_2O и предложил свою модель ориентационных дефектов, основанную на следующем постулате: в структуре льда существуют два типа предельных не-бернал-фаулеровских конфигураций.

Первый тип представляет собой *D*-дефект (doppelt (нем.) — двойной), т. е. дефект с двумя протонами на связи О...О между соседними молекулами H_2O. Схема *D*-дефекта показана на рис. 14.10.

Второй тип предельной не-бернал-фаулеровской конфигурации, когда на связи О...О между соседними молекулами H_2O вообще протонов нет, называется *L*-дефектом (leer — пустой). Схема *L*-дефекта представлена на рис. 14.11.

Введение такого постулата Бьеррума может быть обосновано. Как известно, многие кристаллы подвержены влиянию примесей. Лед также не составляет исключения. В частности, примеси могут быть такими, что их действие на близколежащие молекулы H_2O изменяет ориентацию последних, причем так, что конфигурация стано-

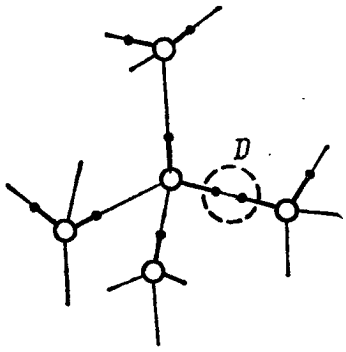


Рис. 14.10. *D*-дефект Бьеррума.

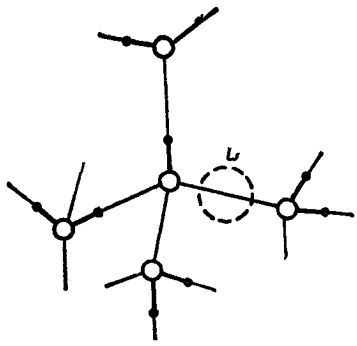


Рис. 14.11. *L*-дефект Бьеррума.

вится не-бернал-фаулеровской. Тем не менее вопрос об аргументации введения такого постулата для «идеального» льда остается нерешенным.

Образование дефектов Бьеррума приводит к изменению направлений дипольных моментов участвующих в этом молекул H_2O [400, 403] (рис. 14.12). В непосредственной близости от места формирования дефекта структура льда искажается [587], что обусловлено взаимным отталкиванием неподеленных электронных пар в случае образования *L*-дефекта, включая отталкивание протонов для *D*-дефекта. В результате происходит локальная дилатация обоих типов дефектов, или, другими словами, ориентационные дефекты обладают положительным объемом образования [587]. В рамках достаточно простой электростатической модели воды (так называемая модель Бьеррума [276]). Бьеррум [307] сделал оценки энергии образования таких ориентационных дефектов. Он показал, что энергия для формирования дефекта $E_g = 11{,}9 \pm 1{,}7$ ккал/моль, а активационная энергия, необходимая для соответствующей переориентации молекул, составляет $E^a_{0r} = 2{,}5$ ккал/моль. Таким образом, полная энергия активации $E^a_t = E_g + E^a_{0r}$ составляет $14{,}4 \pm 1{,}7$ ккал/моль (или $0{,}625 \pm 0{,}74$ эВ) (см. также [432]). Такая энергия E^a_t обусловливает концентрацию *D*- и *L*-дефектов в чистом льду, равную приблизительно $7 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ при температуре -10 °С. Отметим, что полученное Бьеррумом значение энергии удовлетворительно согласуется, учитывая простоту исходной модели, с экспериментальным значением активационной энергии процесса переориентации ($\sim$ 13 ккал/моль).

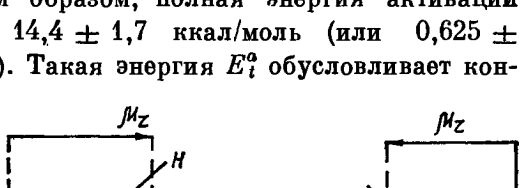


Рис. 14.12. Ориентация дипольного момента молекулы воды при вращении OH-связи.

Таблица 14.2. **Результаты теоретических расчетов энергий образования *D*- и *L*-дефектов Бьеррума в модели воды Дункана — Попла [371]**

Вращательная релаксация	Приближение	Энергия, ккал/моль		
		E_N	E_{DL}	E_L
Без ее учета	I	5,07	40,56	—
	II	7,14	48,86	3,23
С ее учетом	I	5,07	29,96	—
	II	7,14	23,05	—

Первый теоретический расчет энергии образования ориентационных дефектов Бьеррума выполнили Кохен и др. [346] в 1962 г. в рамках модели воды Дункана — Попла [276]. Результаты этих расчетов приведены в табл. 14.2, где под приближением I понимается расчет системы, состоящей из двух молекул H_2O, образующих Н-связь, и *DL*-пары, а под приближением II — расчет той же системы с учетом ближайших шести молекул H_2O. Из табл. 14.2 следует, что расчет E_N вполне удовлетворителен, а рассчитанное значение E_{DL} оказалось завышенным. Поскольку значение E_L получилось вполне реальным, то естественно, завышенное значение обусловлено величиной E_D. Авторы [346] считают, что это следствие заданной структуры *D*-дефекта, где расстояние между протонами принято равным 0,84 Å, что по-видимому предполагает сильное кулоновское отталкивание между протонами. В связи с этим в работе [346] был сделан расчет с учетом релаксации сетки ОН-связей, участвующих в образовании *D*-дефекта с целью уменьшения E_D. Возможны следующие механизмы релаксации: а) длины ОН-связей уменьшаются при неизменном их расположении на одной прямой связи О...О (дилатационная релаксация); б) две ОН-связи повернуты на угол α относительно линии связи О...О (вращательная релаксация).

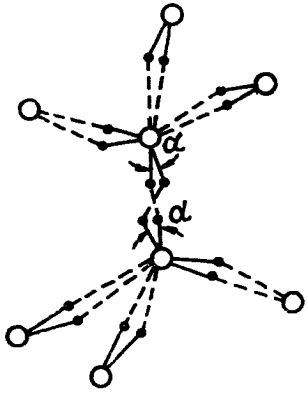


Рис. 14.13. Вращательная релаксация решетки льда при образовании *D*-дефекта.

Было показано, что механизм вращательной релаксации ОН-связей, участвующих в образовании *D*-дефекта, более предпочтителен, и минимизация приводит к $\alpha = 15—20°$ [346]. На рис. 14.13 проиллюстрирован механизм вращательной релаксации в дефектной связи с учетом ближайшего окружения. Идея вращательной релаксации получила развитие в работе Кахане [137].

В 1963 г. Дениц [369] провел теоретические расчеты энергии образования дефектов Бьеррума. В отличие от работы [346] расчеты Деница основаны на применении модельных эмпирических потен-

циалов. Следуя Деницу, рассмотрим сначала L-дефект. Поскольку L-дефект образован двумя соседними молекулами H_2O, расположенными на расстоянии 2,76 Å и не связанными водородными мостиками, то из тривиальных электростатических соображений следует, что энергия E_L образования L-дефекта намного меньше E_D образования D-дефекта. Можно оценить приближенно $E_L - E_N \simeq \simeq 3$—$7$ ккал/моль, т. е. $E_L - E_D$ равна энергии разрыва одной Н-связи. Таким образом, $E_L \simeq 0$ (ср. с табл. 15.2). В случае D-дефекта расстояние между протонами составляет 0,84 Å. При таком расстоянии протоны должны отталкиваться, что подтверждается расчетами, основанными на следующих эмпирических Н — Н-потенциалах (расстояние, Å; энергия, ккал/моль):

$$U_1^{\text{H—H}}(r) = 10\,000 \exp(-4{,}6r) - 49{,}2/r^6,$$
$$U_2^{\text{H—H}}(r) = 6600 \exp(-4{,}08r) - 49{,}2/r^6, \qquad (14.7.1)$$
$$U_3^{\text{H—H}}(r) = \left(\frac{166}{r} + 366 + 23{,}1r + 580r^2 + 1{,}828r^2\right) \exp(-4{,}35r).$$

При таком расстоянии энергия E_D составляет 60 ккал/моль.

Таким образом, несмотря на приближенный характер таких эмпирических потенциалов, имеется явное противоречие с результатами Бьеррума для D-дефекта. Следовательно, любое отклонение положения протонов от линии связи O...O должно приводить к увеличению их взаимного расстояния и в результате — к понижению энергии системы [369] (ср. с механизмом вращательной релаксации, предложенным в [346]). Впоследствии Эйзенберг и Коулсон [371] обобщили подход Деница, предположив, что при образовании дефектов Бьеррума происходит релаксация (дилатационная) решетки льда вблизи дефекта (при пренебрежении вращательной релаксации). Они показали, что образование D-дефекта при таких предположениях приводит к резкому увеличению длины связи O—H...H—O от 2,78 до 4,74 Å и E_D становится равной 5 ккал/моль. Таким образом, несмотря на то, что учет релаксации приводит к значительному понижению E_D с 60 до 5 ккал/моль, E_L остается положительной, что противоречит постулату о существовании D-дефекта как стабильного образования.

Итак, следуя Гранихеру [397], можно сформулировать вывод: дефекты Бьеррума представляют собой переходные (активационные) состояния. Механизмы образования и миграции таких дефектов должны быть различными и не зависят, в частности, от процессов переноса протона с образованием ионных дефектов. При миграции дефекты Бьеррума изменяют ориентации молекул H_2O в структуре льда, т. е. протоны остаются связанными с одними и теми же атомами O (массоперенос отсутствует).

Перенос заряда во льду осуществляется с помощью миграции ионных и ориентационных дефектов по решетке льда. Следовательно, ориентационные дефекты обладают электрическим зарядом. Обозначим заряды D- и L-дефектов соответственно через e_B^+ и e_B^-. Поскольку дефекты Бьеррума связаны с вращением дипольного момента μ

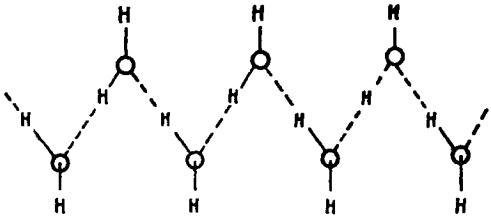


Рис. 14.14. Бесконечная цепочка молекул H_2O.

ОН-связи, в случае гексагонального или кубического льда

$$e_B \equiv e_B^+ \equiv |e_B^-| = \mu\sqrt{3}/R_{O-O}.$$

Шэйнер и Нэгл [566] провели квантовохимические ab initio расчеты величины e_B для квазиодномерных цепочечных олигомеров воды, основываясь также на том, что образование дефектов Бьеррума связано с переориентациями дипольного момента молекулы H_2O при вращении ОН-связи (см. рис. 14.12). Из рис. 14.12 следует [562] $e_B = -2\mu_z/l$, где μ_z — проекция дипольного момента μ; l — расстояние между начальным и конечным положениями протона при вращении ОН-связи. Итак, задача вычисления e_B сводится к корректному расчету z-й компоненты дипольного момента одной молекулы H_2O в решетке льда. Шейнер и Нэгл [562] выбрали в качестве исходной модели ряд квазиодномерных цепочек конечной длины из молекул H_2O, в которых все H-связи являются тетраэдрическими (угол HOH составляет 109,47°), $r_{O-H} = 0{,}97$ Å и $R_{O-O} = 2{,}76$ Å, рассчитали для таких цепочек μ_z и экстраполировали полученный результат на бесконечную цепочку (рис. 14.14). Если такая цепочка состоит из n молекул H_2O, то средний дипольный момент $\bar{\mu}_z^{(n)} \equiv \mu(n)/n$, где $\mu_z(n)$ — z-проекция полного дипольного момента μ_n цепочки из n молекул H_2O. Результаты расчетов, выполненных Нэглем и Шейнером, приведены в табл. 14.3, где по определению $\bar{\mu}_z = \lim_{n\to\infty} \bar{\mu}_z^{(n)}$. Подставляем $\bar{\mu}_z$ в формулу и получаем значения $e_B^{STO-3G} = 0{,}348e$, $e_B^{4-31G} = 0{,}462\,e$, рассчитанные по программе «Гауссиан 70» соответственно в базисах STO — 3G и 4 — 31G. Как известно, базис STO — 3G занижает дипольный момент, в то время как базис 4 — 31G, напротив, завышает его. Скалируя $\bar{\mu}_z^{(n)}$ при $n = 1$ для базисов STO — 3G и 4 — 31G на известное значение дипольного момента

Таблица 14.3. Результаты ab initio расчетов дипольных характеристик цепочки $(H_2O)_n$ в базисах STO — 3G и 4—31G [566]

n	$\bar{\mu}_z^n$, D		$\mu_z^{(n+1)} - \mu_z^{(n)}$, D	
	STO — 3G	4 — 31G	STO — 3G	4 — 31G
1	1,18	1,78	1,73	2,35
2	1,46	2,07	1,81	2,45
3	1,57	2,20	1,83	2,49
4	1,62	2,27	1,84	2,51
5	1,68	2,32	—	—
	1,88	2,49	1,88	2,56

мономера воды, равного 1,85D, и соответствующим образом скаляруя $\bar{\mu}_z^{\text{STO-3G}}$ и $\bar{\mu}_z^{4-31G}$, получаем $e^{\text{STO-3G}} = 0{,}37\ e$ и $e_B^{4-31G} = 0{,}33\ e$. Следовательно, $e_B = (0{,}36 \pm 0{,}003)\ e$ [562]. Такое значение e_B хорошо согласуется с известными теоретическими и экспериментальными результатами по величине электрического заряда дефекта Бьеррума. Отметим значение e_B, полученное Хюбманом [413], который при обработке экспериментальных данных основывался на известном соотношении [518—520]

$$e = e_I + e_B, \qquad (14.7.2)$$

где e_I — электрический заряд ионного дефекта. Вычисляя отношение экспериментально измеренных диэлектрических постоянных для идеально чистого льда, полностью «доппированного» NH_3, Хюбманн [413] получил $e_I/e_B = 1{,}63 \pm 0{,}0326$. Тогда из (14.7.2) следует, что $e_B = (0{,}38 \pm 0{,}01)\ e$:

Электрический заряд дефекта Бьеррума	Литературный источник
0,43	Эксперимент [432]
0,38	Эксперимент [413]
0,36	Квантовохимический расчет [562]
0,36	Теоретическая модель [638]
0,44	Теоретическая модель [329]
0,38	Теоретическая модель [181, 519]

По-видимому, Фрэнк [384] был первым, кто показал справедливость соотношения (14.7.2) исходя из предположения о реалистичности механизма Гротгуса для адекватного описания процесса переноса протонов во льду. Вообще говоря, справедливость соотношения (14.7.2) проблематична. Так, Онсагер [517] полагает, что величина e_B бьеррумовского заряда имеет в общем случае тензорный, а не скалярный характер.

Обычно предполагается, что миграция D- и L-дефектов во льду представляет собой последовательность молекул H_2O, вызванных флуктуациями температуры, и напоминает известный эстафетный механизм Гротгуса, проводимости в электролитах. Механизм миграции D-дефекта по решетке двухмерного ($2D$) льда показан на рис. 14.15. Роль внешнего электрического поля (недостаточно сильные поля) сводится к упорядочению процесса последовательных превращений в направлении, противоположном полю.

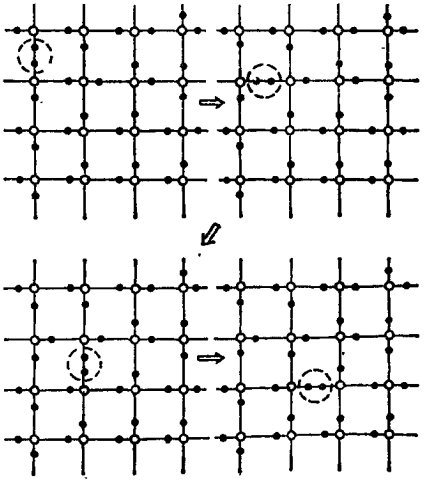


Рис. 14.15. Миграция D-дефекта в $2D$-льду.

По интерпретации процесса последовательных вращений OH-

диполей молекул H_2O как миграции *D*- и *L*-дефектов модели, предложенные в литературе, могут быть разделены на два класса. К первому классу относятся те модели, в которых предполагается, что последовательные вращения соседних молекул H_2O нескоррелированы друг с другом, дефекты не взаимодействуют и каждое такое вращение ОН-диполя описывается двухъямным симметричным потенциалом типа $U(\Theta) = U_B\left[1 - \left(\frac{\Theta}{\Theta_e}\right)^2\right]^2$, где U_B — барьер активации; $\pm\,\Theta_e$ — положения энергетически эквивалентных минимумов. К этому классу относятся модели Стейнеманна и Гранихера [582], Жаккара [432, 433], а также Бэбкокка и Лонжинии [308]. Ко второму классу принадлежат модели, в которых учитывается каким-то образом корреляция между последовательными вращениями ОН-диполей. Например, в модели Госара [395] учитывается диполь-дипольное взаимодействие между двумя соседними ОН-диполями. Тем не менее очевидно, что такие модели являются достаточно грубыми с точки зрения обобщения квантовохимических расчетов на случай *nD*-дефектов при $n \geqslant 2$ (см. [137]). Более того, теоретически было показано [587] и подтверждено расчетами Монте-Карло [283], что предположение о механизме миграции ориентационных дефектов Бьеррума как эстафетном вращении взаимодействующих и некоррелирующих друг с другом ОН-диполей является некорректным. К аналогичному выводу приходит Хиппель [409], который считает, что не вполне ясная концепция молекулярного вращения и необходимость разрыва трех водородных связей эстафетным образом не являются адекватными. Отметим, что модель Гонсара не может быть принята полностью, поскольку в ней не учитывается дальнодействующий характер диполь-дипольного взаимодействия [137], вклад которого в механизм миграции ориентационных дефектов Бьеррума является доминирующим. В связи с этим отметим, что, как показано выше, постулирование дефектов Бьеррума, а именно механизм образования таких дефектов, приводит к сложным противоречиям в теории, в частности, делается вывод, что столь «простая форма постулата Бьеррума об ориентационных дефектах представляется чрезвычайно неправдоподобной» [385]. По этой причине Фрэнк [385], Хаас [407], Дениц [369], Кахане [137] и другие авторы [309, 310, 312, 396, 413] предложили альтернативные механизмы образования и миграции ориентационных дефектов во льду.

Так, Хаас [406] предложил тип дефектов-ассоциатов, связанных с участием в процессе формирования промежуточной молекулы воды *I*. В зависимости от того, содержит дефект-ассоциат *D*- или *L*-дефект, он называется *DI*- или *LI*-дефектом соответственно. Образование *DI*- и *LI*-дефектов показано на рис. 14.16. Хаас предполагает, что концентрация *DI*- и *LI*-дефектов во льду значительно выше, чем концентрация собственно *D*- и *L*-дефектов Бьеррума. Основным моментом модели Хааса образования дефектов-ассоциатов является отсутствие противоречий, свойственных модели Бьеррума, в частности, наличие достаточно сильного электростатического отталкивания между протонами в дефекте.

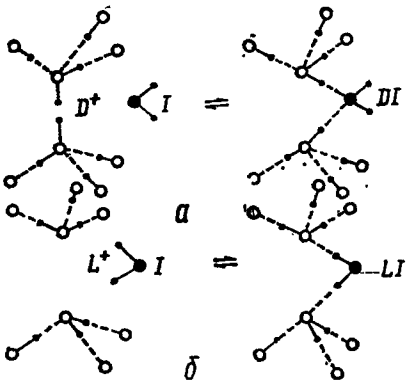


Рис. 14.16. Образование ориентационных дефектов по Хаасу:
а — *DI*-дефект; *б* — *LI*-дефект.

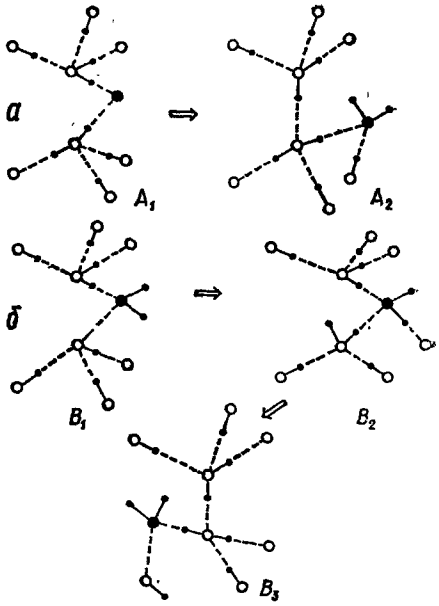


Рис. 14.17. Механизмы диффузии *DI*-дефекта:
а — *A*-механизм; *б* — *B*-механизм.

Хаас [409] предложил два возможных механизма диффузии *DI*-дефектов по решетке льда (рис. 14.17). В *A*-механизме атом кислорода *I*-молекулы H_2O в процессе диффузии остается неизменным. В отличие от этого *B*-механизм включает диффузию атомов O, обусловленную одновременным обменом атомами O между *I*-молекулами H_2O в решетке. По мнению Хааса, энергия активации реакции $B_1 \rightarrow B_3$ не очень велика, поскольку она может проходить последовательно промежуточные стадии. Одна из таких промежуточных стадий — это B_2, в результате перехода к которой ($B_1 \rightarrow B_2$) комплекс $DI - B_2$ обладает таким же числом H-связей, что и комплексы $DI - B_1$ и $DI - B_3$. Отметим, что обобщение *A*- и *B*-механизмов на *LI*-дефекты тривиально [521].

В схеме Деница [369] вместо *D*-дефекта вводится *X*-дефект (рис. 14.18). В *X*-дефекте избыточный протон расположен симметрично между двумя ближайшими O...H—O-связями и в значительной степени пространственно отдален от *L*-дефекта, что не позволяет последнему спонтанно аннигилировать. Расстояние между избыточным протоном и ближайшими протонами в *X*-де-

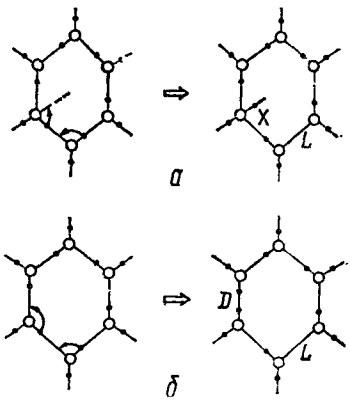


Рис. 14.18. Образование *XL*-пары по Денису (*а*). Для сравнения приведена схема образования *DL*-пары в шестичленном кольце (*б*).

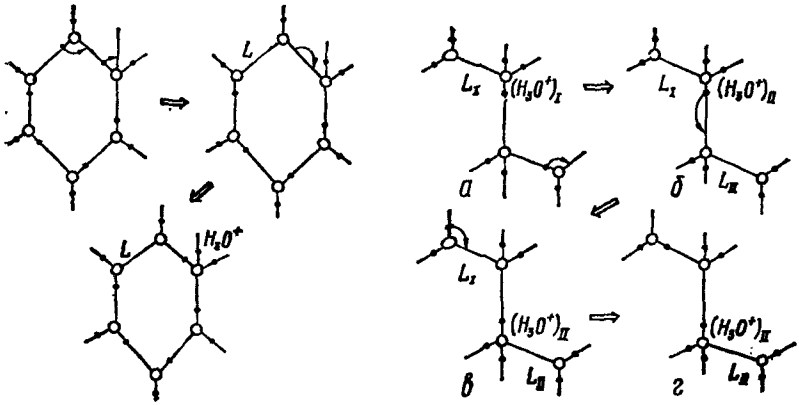


Рис. 14.19. Образование дефекта $H_3O^+ \cdot L$.

Рис. 14.20. Механизм миграции $H_3O^+ \cdot L$-дефекта по решетке льда.

фекте примерно 1,4 Å, что значительно больше расстояния между протонами в коллинеарном D-дефекте (0,8 Å), превышает его в слабоколлинеарном D-дефекте (1,3 Å) [369] и может быть незначительно увеличено до 1,7 Å соответствующим поворотом всех трех O—H-связей на 20°. Для последней конфигурации Дениц рассчитал энергию взаимодействия между протонами, используя модельные потенциалы (14.7.1), и получил соответственно 2,0; 4,4 и 6,9 ккал/моль, т. е. энергия образования X-дефекта E_X составляет примерно 10 ккал/моль. Предполагая $E_L \simeq 0$ и $E_N \simeq 6$ ккал/моль, получаем $E_{XL} = E_X + E_L - 2E_N \simeq 20$ ккал/моль [369]. Таким образом, с точки зрения энергетики X-дефект Деница более предпочтителен, чем D-дефект Бьеррума.

Миграция X- и L-дефектов по решетке льда осуществляется с помощью «прыжков». Каждый «прыжок» X-дефекта состоит из связанных вращений двух соседних молекул H_2O, а каждый «прыжок» L-дефекта — из поворота только одной молекулы H_2O [137].

В свою очередь Бильграм и Гранихер [312] предложили обобщение L-дефекта Бьеррума как ассоциата $H_3O^+ \cdot L$. Образование такого ассоциата показано на рис. 14.19. Авторы [312] постулировали следующий механизм миграции $H_3O^+ \cdot L$-дефекта по решетке льда:

$$L_I \cdot H_3O^+ + L_{II} \rightleftarrows L_I \cdot H_3O^+ \ldots L_{II} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows L_I \ldots H_3O^+ \cdot L_{II} \rightleftarrows L_I + H_3O^+ \cdot L_{II},$$

представленный на рис. 14.20 и состоящий из четырех стадий. Стадии *б* и *в* представляют собой активационные состояния. Предполагается, что процесс переноса $H_3O^+ \cdot L$ дает вклад в проводимость льда и его поляризацию. Однако Хюбманн [413] считает, что такой процесс миграции нереалистичен.

В заключение обсуждения альтернативных механизмов образования и миграции ориентационных дефектов во льду необходимо отметить: все эти модели несовершенны, потому их можно рассматривать только как схемы.

В классической теории электропроводности льда вакансии обычно не рассматриваются, так как концентрация их N_v в чистом льду при температуре плавления предполагалась чрезвычайно малой, т. е. $N_v/N_0 \simeq 10^{-10}$. Под вакансиями понимают пропущенные молекулы H_2O в сетке Н-связей льда. Такое значение концентраций вакансий было получено из энергии их образования $E_v \simeq 11{,}5$ ккал/моль (0,5 эВ), выведенное из энергии сублимации льда. В 1976 г. экспериментально было найдено, что $E_v = 6{,}453 \pm 1{,}613$ ккал/моль ($0{,}28 \pm 0{,}07$ эВ), т. е. концентрация вакансий значительно выше: $N_v/N_0 \simeq 10^{-5} - 10^{-4}$ [375]. Столь высокая концентрация вакансий позволила Могенсену и Элдрупу [376, 497—499] предположить, что почти все D-дефекты Бьеррума образуют стабильные комплексы с вакансиями. Такое предположение высказывалось и ранее [568], хотя Онсагер и Руннельс [522] придерживались противоположного мнения. Тем не менее можно допустить, что при образовании D-дефекта релаксация сетки Н-связей может происходить вблизи вакансий, что безусловно обусловливает большую энергетическую выгодность образования ассоциата D-дефекта-вакансии, которую называют DV-дефектом, или «одетой» вакансией (dressed (нем.) — вакансия) [407, 464, 465]. Схемы образования «одетой» вакансии представлены на рис. 14.21. Авторы [376, 497—499] считают, что включение таких стабильных комплексов в классическую теорию позволит улучшить согласие такой теории с экспериментом.

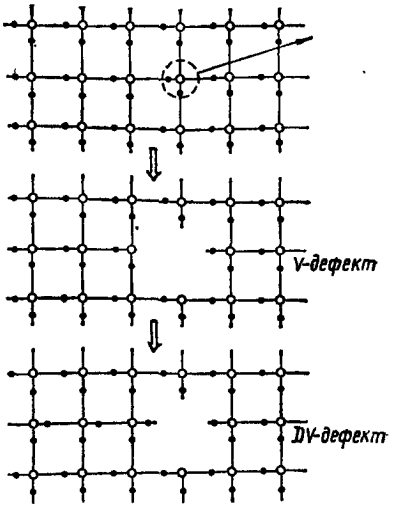


Рис. 14.21. Схема образования DV-дефекта.

Однако, несмотря на столь обширное множество альтернативных моделей образования и миграции ориентационных дефектов в структуре льда, можно, оставаясь в рамках концепции Бьеррума, сформулировать более корректную модель, основанную на бьеррумовской DL-паре как кооперативном Н-ассоциате и на предположении о кооперативности (синхронности) процесса вращения молекул. Впервые мысль об этом была высказана в работах [225, 397, 276], а также в [137] в рамках континуального подхода для квазиодномерной бесконечной цепочки $(H_2O)_\infty$ с учетом диполь-дипольного взаимодействия между соседними ОН-диполями в приближении «замороженной» основной подрешетки льда. В данной модели ориентационный дефект интерпретируется как коллективное образование «комок», имеющее

кинковую природу протяжённостью $\sim$ 15 Å. В этой работе определена энергия образования кинкового ориентационного дефекта, равная $\sim$ 23 ккал/моль, т. е. согласие с экспериментальными данными вполне удовлетворительное. Можно сказать, что «предельным» случаем такого ориентационного дефекта является бьеррумовская *DL*-пара.

Рассмотрим вклад ориентационных дефектов в проводимость льда и воды. Роль ориентационных дефектов в проводимости льда и воды двояка. Как известно, наряду с ионной проводимостью, обусловленной миграцией протонов H и ионов гидроксила OH^-, лед и вода обладают так называемой вращательной или высокочастотной проводимостью σ_B (или σ_∞). Зависимость σ_∞ от температуры T может быть описана эмпирическим соотношением [582] $\sigma_\infty = 1{,}75 \cdot 10^4 \times \times \exp(-0{,}575/kT)$, где проводимость измеряется в $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, энергия активации — в эВ. Высокочастотная проводимость σ_∞ обусловлена миграцией ориентационных дефектов и в рамках постулата Бьеррума представляется согласно Онсагеру следующим образом: $\sigma_\infty = \sigma_D + \sigma_L$.

Кроме того, ориентационные дефекты обусловливают непрерывность процесса ионной проводимости, выступая как промежуточная стадия в процессе переноса протонов и ионов гидроксила по решетке льда [10, 54, 83, 137, 206, 225, 276, 277, 382, 410, 411, 463]. Впервые мысль о необходимости введения такой стадии была высказана А. А. Соколовым в 1955 г. [233]. Так, сущность этой стадии заключается в том, чтобы после «прыжка» протона молекулы H_2O переориентировались таким образом, чтобы создать «благоприятную» конфигурацию H-связей для последующего прыжка. Роль H-связей в создании такой «благоприятной» конфигурации несомненна [54]. Влияние внешнего электрического поля на эту стадию впервые исследовал Хюккель [414] (см. также [137]).

Таким образом, до сих пор многие вопросы ориентационных дефектов во льду, в частности дефектов Бьеррума, не разрешены, несмотря на то, что ориентационные дефекты играют важную роль не только в проводимости льда, но и в механизме электрической поляризации льда, представляющем собой, как принято считать [308, 405, 409, 412, 516], упорядоченную приложенным электрическим полем миграцию *D*- и *L*-дефектов Бьеррума (см. также [137]) в низкотемпературных «аномальностях» льда [313, 402, 486, 516], а также в процессах транспорта протонов, связанных с биоэнергетикой (см. [83, 137, 317, 462, 491, 506]). Как отмечалось, принципиальная трудность теории ориентационных дефектов состоит в корректности постулата Бьеррума. Аналогичная проблема возникает в статистической модели льда [587, 565], в которой дефекты Бьеррума вводятся в «идеальный» лед при следующих предположениях: а) дефекты Бьеррума друг с другом не взаимодействуют электростатически [519, 587], т. е. предполагается, что $e_B = 0$ [308]; б) корреляцией дефектов Бьеррума между собой пренебрегают; в) «идеальный» лед определяется также дополнительным условием $E_{DL} \to \infty$ или $\lambda = \tanh(E_{DL}/kT) \to \to 1$.

В работах [283, 587] показано, что даже такой простой учет дефектов Бьеррума при $\lambda < 1$, основанный на предположениях «а—в», приводит к неразрешимым противоречиям в статистической модели льда [587].

Итак, до настоящего времени нет прямых экспериментальных доказательств существования ориентационных дефектов, например бьеррумовского типа, хотя косвенные доказательства имеются [276, 277, 397]. В этой связи необходимо отметить недавние спектроскопические эксперименты [347, 550], которые непосредственно подтверждают существование механизма молекулярных переориентаций во льду, и энергии активации для миграции протонов и миграции дефектов Бьеррума в чистом льду сравнимы при $T = 140$ К; скорость миграции дефектов Бьеррума зависит от концентрации ионов OH^-; энергия активации процесса миграции дефектов Бьеррума по решетке льда составляет $12{,}0 \pm 0{,}4$ ккал/моль.

Тем не менее такая однозначная интерпретация полученных в этих работах результатов об ориентационных дефектах как чисто бьеррумовских весьма проблематична.

§ 8. Движение ориентационных дефектов в цепочках молекул воды

Механизм переноса протонов под влиянием электрического поля или градиента концентрации вдоль квазиодномерных цепочек молекул H_2O, соединенных водородными связями, иллюстрирует рис. 14.7. Проход протона к левой стороне цепочки вызывает последовательные перескоки протона с левых потенциальных двугорбых ям водородных связей в правые по механизму, изложенному в § 3. В результате этих перескоков на правой стороне цепочки появляется свободный протон, а цепочка переходит к конфигурации *2* (рис. 14.7, *а*). Для того чтобы цепочка молекул воды могла перенести новый протон, она должна вернуться в начальное состояние *1*. Это осуществляется последовательным переносом справа налево дефекта Бьеррума при поворотах молекул H_2O вокруг вертикальных связей OH^- (позиция *3* на рис. 14.7, *а*).

Высокая протонная проводимость таких цепочек обеспечивается только совместным поочередным переносом протонов и ориентационных дефектов Бьеррума. Последние каждый раз возвращают цепочку в первоначальное состояние.

Согласно оценкам Энгена и Мейер [373], каждый из этих процессов переносит только часть заряда. При первом механизме по цепочке переносится 0,64 доли положительного заряда, при втором — 0,36. Последовательное осуществление первого и второго механизмов переноса приводит к появлению свободного протона справа от цепочки, а сама цепочка возвращается в исходное состояние.

Напомним, что изображенные на рис. 14.5 скачкообразные перемещения протонов и ориентационных дефектов являются большой идеализацией реальных процессов. Перемещения происходят не скач-

ком, а плавно на протяжении некоторых участков цепей молекул H_2O.

По оценкам Джаккарда [435], подвижность ионных дефектов во льду $\sim 10^{-3}$ см^2/(В · с), а подвижность ориентационных дефектов Бьеррума — 10^{-4} см^2/(В · с). Следовательно, проводимость протонов лимитируется переносом дефектов Бьеррума. При повышении температуры скорость перемещения дефектов Бьеррума, по-видимому, возрастает, а скорость перемещения протонов по цепочке водородных связей уменьшается. Поэтому, протонная проводимость, обусловленная суммарным действием обоих механизмов, с ростом температуры примерно до 30—40 °С должна возрастать, а затем уменьшаться из-за нарушения упорядоченного распределения молекул H_2O в цепях. Количественная теория протонной проводимости в зависимости от температуры еще не развита.

Теория движения ориентационных дефектов, которые мы для краткости будем называть дефектами Бьеррума, вдоль цепочек молекул H_2O, образованных водородными связями, развивалась в работе [212] на основе модели кинк-солитонов. В ней рассматривалась простейшая модель цепочки, находящейся в идеализированной конфигурации, указанной на рис. 14.6. Предполагалось, что элементарный дефект Бьеррума осуществляется при повороте молекул H_2O в плоскости рис. 14.6 на 120°.

Нейтральная молекула H_2O обладает электрическим дипольным моментом d, равным $1{,}87D$; его эффективная длина $\sim 0{,}2$ Å. В цепочке молекулы находятся не расстояниях $a = 2{,}7$ Å друг от друга. Их ориентация в плоскости, содержащей ось молекулы, определяется углом Φ_n между направлением дипольного момента и осью молекулы.

Полная энергия H ориентационных движений молекул может быть записана в виде суммы

$$H = H_p + H_d + H_k, \tag{14.8.1}$$

в которой слагаемое

$$H_p = \varepsilon \sum_n \cos^2(2\Phi_n) \tag{14.8.2}$$

характеризует взаимодействие каждого дипольного момента мономера с его локальным окружением. Эта функция имеет для четырех углов Φ_n минимальные значения, разделенные потенциальными барьерами высоты ε. Второе слагаемое H_d в (14.8.1) характеризует энергию диполь-дипольного взаимодействия между соседними молекулами в цепочке

$$H_d = \frac{d^2}{a^3} \sum_n \{\cos(\Phi_{n+1} - \Phi_n) - 3\cos\Phi_n \cos\Phi_{n+1}\}. \tag{14.8.3}$$

Третье слагаемое

$$H_k = \frac{1}{2} I \sum_n W_n^2 \tag{14.8.4}$$

характеризует кинетическую энергию вращательных колебаний молекул, обладающих моментом инерции I.

Суммарное взаимодействие $H_p + H_d$ определяет четыре минимума, соответствующие четырем равновесным ориентациям дипольных моментов

$$\Phi_{1,2} = \pm \Phi_0, \quad \Phi_{3,4} = \pi \pm \Phi_0. \tag{14.8.5}$$

При этом

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \arccos z_0, \quad z_0 \equiv 6V_0^2/a\omega_0^2. \tag{14.8.6}$$

Значение

$$V_0 = d/(2aI)^{1/2} \tag{14.8.7}$$

определяет скорость перемещения свободных согласованных вращательных колебаний молекул H_2O при повороте двух связей. Частота ω_0 характеризуется равенством

$$\omega_0^2 = 4\varepsilon/I. \tag{14.8.8}$$

Как отмечалось выше, изменение дипольных моментов при образовании ориентационного дефекта Бьеррума в цепочке происходит не скачкообразно, а плавно, на протяжении нескольких молекул. В этом случае выполняется неравенство $\Phi_{n+1} - \Phi_n \ll 2\pi$. Поэтому можно использовать континуальное приближение, переходя к функциям $\chi(x, t)$, зависящим от непрерывной координаты и времени t:

$$2\Phi_n(t) \to \chi(x, t). \tag{14.8.9}$$

В этом приближении с помощью (14.8.1) можно получить уравнение движения

$$\chi_{tt} - V_0^2\chi_{xx} - \omega_0^2 \sin(2\chi) + 12V_0^2a^{-2}\sin\chi = 0. \tag{14.8.10}$$

Здесь и далее производные функций обозначаются нижними индексами соответствующих переменных. Уравнение (14.8.10) по форме совпадает с «двойным уравнением синус-Гордона», исследованным в работе [302].

Учитывая трансляционную симметрию бесконечной цепочки или конечной цепочки с циклическими граничными условиями, можно перейти к безразмерной координате

$$\zeta = (x - x_0 - Vt)/a \tag{14.8.11}$$

в системе, движущейся с постоянной скоростью V. В этой системе общее решение уравнения (14.8.10) записывается в виде эллиптического интеграла

$$\zeta = -\int dz \{12(1 - z^2)/z_0(s^2 - 1)[c + 2z_0z - z^2]^{1/2}\}, \tag{14.8.12}$$

в котором $s \equiv V/V_0$; c — постоянная интегрирования;

$$z \equiv \cos\chi; \quad z_0 = \varepsilon V_0^2/a^2\omega_0^2 = 3d^2/4\varepsilon d^3 \leqslant 1. \tag{14.8.13}$$

Из общего вида (14.8.12) можно получить два различных класса решений: при $V > V_0$ и $V < V_0$. В случае больших скоростей ($V > V_0$) равенство (14.8.12) описывает колебательные повороты дипольных моментов около фиксированных положений (14.8.5). Эти

колебания не связаны с переориентацией дипольных моментов из одних равновесных положений в другие, поэтому не описывают ориентационных дефектов.

Движение ориентационных дефектов, т. е. движение, связанное с согласованным изменением равновесных ориентаций, возможно только при перемещении со скоростями, меньшими характеристической скорости, определяемой равенством (14.8.7).

При $V < V_0$ общее решение (14.8.12) можно записать в виде

$$\left[\frac{12}{z_0(1-s^2)}\right]^{1/2}\zeta = -\int \frac{dz}{\{(1-z^2)(z-z_1)(z-z_2)\}^{1/2}}, \qquad (14.8.14)$$

где

$$z_{1,2} = z_0 \pm \sqrt{z_0^2 + c}. \qquad (14.8.15)$$

В зависимости от значения постоянной интегрирования c равенство (14.8.14) описывает несколько типов движений дипольных моментов в цепочке [212]. Нас интересуют только движения, связанные с переориентацией направления дипольных моментов из одних равновесных положений (14.8.5) в другие. Такие решения соответствуют значению постоянной интегрирования c. В этом случае из (14.8.14) следует

$$\operatorname{tg}\Phi(\zeta) = \pm \operatorname{ctg}\Phi_0 \operatorname{th}\mu\zeta \qquad (14.8.16)$$

при

$$\mu = \left[\frac{3(1-z_0^2)}{z_0(1-s^2)}\right]^{1/2}. \qquad (14.8.17)$$

При положительном знаке функция (14.8.16) описывает переориентацию дипольных моментов из положения $\pi - \Phi_0$ в положение на протяжении цепочки, охватывающей $N_0 = 2\pi/\mu$ молекул H_2O. Такое перемещение в системе соответствует перемещению распределенного на протяжении $aN_0 = 2\pi a/\mu$ положительного дефекта Бьеррума (сгущение положительных концов диполей).

При отрицательном знаке функция (14.8.16) описывает переориентацию дипольного момента из положения Φ_0 в положение $\Phi_0 - \pi$. Такая переориентация соответствует отрицательному дефекту Бьеррума.

§ 9. Движение ориентационных дефектов под действием электрического поля

Образование простейшего ориентационного дефекта Бьеррума может осуществляться двумя путями: а) вращением одной из молекул в плоскости рис. 14.7, *а* на 120°; б) вращением одной молекулы вокруг перпендикулярной к оси цепочки связи OH на 180°. Во втором случае другая связь OH выходит из плоскости рисунка.

В этом параграфе исследуем второй способ образования ориентационных дефектов.

В такой модели положение дипольных моментов характеризуется двумя углами: углом Φ_0 между дипольным моментом и неподвижной

ОН-связью, перпендикулярной оси цепочки, и углом ψ поворота проекции дипольного момента в плоскости, перпендикулярной неподвижной ОН-связи. Угол $\Phi = \Phi_0$ фиксируется и учитывается изменение угла ψ.

В этой модели энергия диполь-дипольного взаимодействия может быть записана в виде

$$H_d = -\sum_n \frac{d^2 \sin^2 \Phi_0}{2a^3} \{\cos(\psi_{n+1} - \psi_n) + 3\cos(\psi_{n+1} + \psi_n)\} \quad (14.9.1)$$

и локальное поле, действующее на дипольный момент:

$$H_p = \varepsilon \sum_n \sin^2 \psi_n. \quad (14.9.2)$$

Эти взаимодействия определяют два равновесных положения

$$\psi_{n1}^0 = 0, \quad \psi_{n2}^0 = \pi, \quad (14.9.3)$$

разделенные потенциальным барьером высотой ε.

Кинетическая энергия поворотов молекул в цепочке определяется равенством

$$H_k = \frac{1}{2} I_0 \sum_n \psi_n^2, \quad (14.9.4)$$

где I_0 — момент инерции молекулы относительно поворота вокруг неподвижной связи ОН.

Предположим, что действие постоянного электрического поля напряженности E на цепочку молекулярных диполей определяется выражением

$$H_E = -pE \sum_n \cos \psi_n, \quad P = d \sin \Phi_0. \quad (14.9.5)$$

Сумма выражений (14.9.1) — (14.9.4) определяет уравнение движения. Для исследования установившегося под действием поля движения можно ввести в уравнение диссипативную силу, пропорциональную угловой скорости ψ_t. Тогда в континуальном приближении получим уравнение

$$\psi_{tt} - V_0^2 \psi_{xx} + \Omega_0^2 \sin(2\psi) + \varepsilon_0 \sin \psi - \eta I_0^{-1} \psi_t = 0, \quad (14.9.6)$$

где

$$V_0 = P/(2a^3 I_0)^{1/2}; \quad \Omega_0^2 = 2(\varepsilon + 3P^2/a^3) I_0; \quad \varepsilon_0 = PE/I. \quad (14.9.7)$$

Предположим, что диссипация полностью компенсирует действие электрического поля и в цепочке устанавливается стационарный режим — перемещение ориентационного дефекта с постоянной скоростью V. Если ввести безразмерную переменную

$$\zeta = (x - x_0 - Vt)/a, \quad (14.9.8)$$

то решение уравнения (14.9.6) изобразится функцией

$$\psi(\zeta) = \arccos[\pm \operatorname{th}(\mu\zeta)] \quad (14.9.9)$$

при

$$\mu = \alpha\Omega_0 \sqrt{2}/V_0 [1 - V^2/V_0^2]^{1/2}, \quad (14.9.10)$$

где

$$\alpha = \eta I_0 \Omega \sqrt{2}/P. \qquad (14.9.11)$$

Скорость установившегося движения определяется напряженностью электрического поля E и параметром диссипации η с помощью формулы

$$V = V_0/(1 + \alpha^2/E^2)^{1/2}. \qquad (14.9.12)$$

При сильной диссипации ($\eta \to \infty$) скорость установившегося движения очень мала. При отсутствии диссипации скорость установившегося движения ориентационного дефекта может возрастать только до значения предельной скорости V_0.

Однако такая предельная скорость может не достигаться в связи с тем, что при возрастании напряженности внешнего поля E может нарушаться структура цепочки — исчезает двухъямный потенциал. Для определения соответствующего значения поля учтем, что максимум потенциального барьера между положениями минимумов при ψ, равных 0 и π, определяется углом ψ_{max}, удовлетворяющим равенству

$$\cos \psi_{max} = -\varepsilon_0/2\Omega_0^2 = -PE/2\,(\varepsilon + 3P^2/a^3). \qquad (14.9.13)$$

Предельное значение поля, при котором в водородной связи остается только один минимум, определяется из условия $\cos \psi_{max} = 1$, из которого следует лимитирующее значение поля

$$E_{max} = 2P^{-1}(\varepsilon + 3P^2/a^3). \qquad (14.9.14)$$

§ 10. Взаимодействие ориентационных дефектов Бьеррума

Для исследования процессов взаимодействия протяженных ориентационных дефектов Бьеррума при отсутствии внешнего электрического поля и диссипации надо найти двухфазные решения уравнения (14.9.6) при нулевых значениях ε_0 и η. В этом случае уравнение имеет вид

$$\psi_{tt} - V_0^2 \psi_{xx} + \frac{1}{2}\Omega_0^2 \sin(2\psi) = 0. \qquad (14.10.1)$$

Здесь V_0 — характеристическая скорость в цепочке. Введем безразмерные переменные

$$\xi = x/\Lambda_0, \quad \tau = \Omega_0 t \qquad (14.10.2)$$

при

$$\Lambda_0 = V_0/\Omega. \qquad (14.10.3)$$

Тогда уравнение (14.10.1) преобразуется к каноническому виду

$$\psi_{\xi\xi} - \psi_{\tau\tau} = \frac{1}{2}\sin(2\psi), \quad \psi = \psi(\xi, \tau). \qquad (14.10.4)$$

Теория такого уравнения развита в работе [212].

Для исследования однофазных и двухфазных решений уравнения (14.10.4) используем метод разделения переменных. Введем преобра-

вование функции ψ с помощью равенства

$$\operatorname{tg}\left[\frac{1}{2}\psi(\xi,\ \tau)\right] = \Phi(\xi)\,F(\tau). \qquad (14.10.5)$$

Подстановка (14.10.5) в (14.10.4) приводит к системе двух дифференциальных уравнений первого порядка относительно переменных

$$\begin{aligned}\Phi_\xi^2(\xi) &= -P\Phi^4(\xi) + m\Phi^2(\xi) + q,\\ F_\tau^2(\tau) &= -qF^4(\tau) + (m-1)F^2(\tau) + P,\end{aligned} \qquad (14.10.6)$$

где P, q и m — произвольные постоянные интегрирования.

Однофазные решения этой системы уравнений соответствуют нулевым значениям параметров P и q. В этом случае система уравнений (14.10.6) упрощается

$$\Phi_\xi = \delta\sqrt{m}\,\Phi, \quad \delta = \pm 1, \quad F_\tau = \delta\sqrt{m-1}\,F. \qquad (14.10.7)$$

Полученная система уравнений зависит только от одного параметра m и имеет вещественное решение вида

$$\operatorname{tg}\left[\frac{1}{2}\psi(\xi,\ \tau)\right] = \operatorname{Re}\exp\left\{\delta\sqrt{m}\left(\xi - \xi_0 - \sqrt{\frac{m-1}{m}}\,\tau\right)\right\}. \qquad (14.10.8)$$

Рассмотрим частный случай, когда $m > 1$. Тогда единственный параметр m выражается через безразмерную скорость W, удовлетворяющую неравенству $0 \leqslant W < 1$, с помощью выражений

$$[(m-1)/m]^{1/2} = W, \quad \sqrt{m} = \gamma = (1-W^2)^{-1/2}, \qquad (14.10.9)$$

где безразмерная скорость W изменяется в единицах характеристической скорости V_0, т. е. $W = V/V_0$.

При учете (14.10.9) решение (14.10.8) можно записать в виде

$$\psi(\xi,\ \tau) = 2\operatorname{arctg}\{\exp[\eta\gamma(\xi - \xi_0 - W\tau)]\}. \qquad (14.10.10)$$

Оно описывает изменение угла ψ на π.

Значение параметра $m < 0$ в функции (14.10.8) соответствует скорости V, превышающей характеристическую скорость V_0. Соответствующая безразмерная скорость $U = V/V_0 > 1$ выражается через параметр $m < 0$ равенством

$$[(m-1)/m]^{1/2} = U. \qquad (14.10.11)$$

В этом случае решение (14.10.8) преобразуется к виду

$$\psi_n(\xi,\ t) = 2\operatorname{arctg}\left\{\cos\left[\frac{\xi - U\tau}{\sqrt{U^2-1}}\right]\right\}. \qquad (14.10.12)$$

Оно соответствует периодической волне, распространяющейся вдоль ξ со скоростью $U > 1$. Длина волны такого возбуждения

$$\lambda = 2\pi\sqrt{U^2-1} \qquad (14.10.13)$$

возрастает при увеличении скорости U от нулевого значения при $U = 1$. Функция $\psi_n(\xi,\ \tau)$ описывает периодические колебания около нулевого значения, а не переходы между равновесными положениями.

Двухфазные решения системы уравнений (14.10.6) соответствуют параметрам

$$P = 0, \quad q = 1. \tag{14.10.14}$$

В этом случае в системе уравнений (14.10.6) также остается только один свободный параметр m и она преобразуется к виду

$$\Phi_\xi^2 = m\Phi^2 + 1, \quad F_\tau^2 = -F^4 + (m-1)F^2. \tag{14.10.15}$$

При $m > 1$ такая система уравнений описывает взаимодействие кинка с кинком. В самом деле, при $m > 1$ она имеет решения

$$\Phi(\xi) = m^{-1/2} \operatorname{sh} \xi, \quad F(\tau) = \frac{\sqrt{m-1}}{\operatorname{ch}(\tau W \sqrt{m})}, \tag{14.10.16}$$

где ее значение с помощью равенств (14.10.9) выражается через γ и скорость $W = V/V_0$. Подставляя (14.10.16) в (14.10.5), находим функцию двухфазного решения

$$\psi_{k,k}(\xi, \tau) = 2 \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{sh}(W\xi)}{\operatorname{ch}(\gamma W \xi)}. \tag{14.10.17}$$

Если ввести величину ξ_0 с помощью равенства

$$W = \exp(-\gamma \xi_0), \tag{14.10.18}$$

то асимптотические значения функций $\psi_{k,k}$ будут иметь вид

$$\frac{1}{2}\psi_{k,k}(\xi, \tau) \Rightarrow \begin{cases} \operatorname{arctg}\{e^{\gamma(\xi-\xi_0+W|\tau|)} + e^{-\gamma(\xi-\xi_0-W|\tau|)}\} & \tau \to -\infty, \\ \operatorname{arctg}\{e^{\gamma(\xi-\xi_0-W\tau)} + e^{-\gamma(\xi-\xi_0+W\tau)}\}, & \tau \to \infty. \end{cases} \tag{14.10.19}$$

Каждая строчка в (14.10.19) описывает пару кинков, движущихся в противоположных направлениях со скоростью W. Столкновение происходит в точке $\xi_0 = 0$ в момент времени $\tau = 0$. Рис. 14.22 иллюстрирует такое столкновение кинков. Малые стрелки указывают проекции направлений дипольных моментов молекул на плоскость, включающую ось ξ и перпендикулярную направлению неподвижной связи OH в каждой молекуле этой модели. Правый кинк несет положительный дефект D, левый кинк — отрицательный дефект. В точке $\xi = 0$, дефекты упруго сталкиваются и расходятся в разные стороны. Направление движения кинков до упругого столкновения указано на рис. 14.22 сплошными толстыми стрелками, после столкновения — штриховыми.

Система уравнений (14.10.15) при $m > 1$ допускает также решения вида

$$\Phi(\xi) = \frac{i \operatorname{ch}(\gamma, \xi)}{\sqrt{m}}, \quad F(\tau) = \frac{-i\sqrt{m-1}}{\operatorname{sh}(\gamma W \tau)}. \tag{14.10.20}$$

Они определяют вещественную функцию

$$\psi_{kA}(\xi, \tau) = 2 \operatorname{arctg}\left\{\frac{W \operatorname{ch}(\gamma\xi)}{\operatorname{sh}(\gamma W \tau)}\right\}. \tag{14.10.21}$$

Анализ асимптотического поведения этой функции при стремлении $|\xi|$ и $|\tau|$ к бесконечности показывает, что она описывает

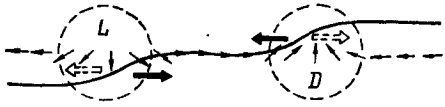


Рис. 14.22. Столкновение кинков.

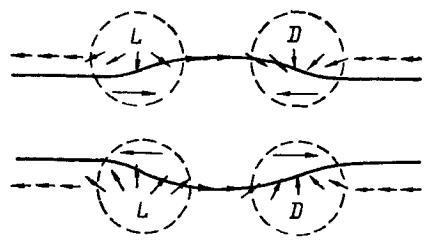


Рис. 14.23. Столкновение антикинков.

столкновение кинка с антикинком. Это столкновение иллюстрируется рис. 14.23. В верхней части рисунка стрелками показано расположение проекций дипольных моментов движущегося справа налево антикинка — положительный ориентационный дефект и движение слева направо кинка, несущего отрицательный (L)-дефект. При столкновении они переходят через друг друга, при этом отклонения проекций дипольных моментов смещаются из области $(-\pi, 0)$ в область $(0, \pi)$. Поэтому после столкновения кинк переносит положительный (D) дефект, а антикинк — отрицательный (L). Следовательно, ориентационные дефекты отталкиваются друг от друга, а несущие их кинк и антикинк проходят через друг друга.

Итак, согласно уравнению (14.10.1), содержащему под знаком синуса удвоенную функцию, при столкновении кинка с кинком они упруго отталкиваются, а при столкновении кинка с антикинком они проходят через друг друга.

Система уравнений (14.10.7) допускает и третий тип решений, если параметр m удовлетворяет неравенству

$$0 < m < 1. \tag{14.10.22}$$

В этом случае решения имеют вид

$$\Phi(\xi) = \frac{i \operatorname{ch}(\xi \sqrt{m})}{\sqrt{m}}, \quad F(\tau) = \frac{\tau \sqrt{1-m}}{\sin(\tau \sqrt{1-m})}. \tag{14.10.23}$$

Поэтому полная функция $\psi_0(\xi, \tau)$ определяется равенством

$$\psi_0(\xi, \tau) = 2 \operatorname{arctg}\left\{\frac{\operatorname{tg} \nu \sin(\tau \cos \nu)}{\operatorname{ch}(\xi \sin \nu)}\right\}, \tag{14.10.24}$$

где

$$\Omega = \sqrt{\frac{1-m}{m}} = \frac{1}{\operatorname{tg} \nu}. \tag{14.10.25}$$

Такое решение удовлетворяет граничным условиям $\psi_0(\xi, \tau) = 0$, если $|\xi| \to \infty$. Следовательно, оно отображает локализованный неподвижный пульсирующий объект, характеризующий связанное состояние положительного D-дефекта с отрицательным L, т. е. кинка и антикинка. Такое образование называют бионом или бризером.

Внутренняя частота локализованного биона определяется формулой $\omega = \cos \nu = \Omega (1 + \Omega^2)^{-\frac{1}{2}}$. Пространственное протяжение

пульсирующей области обратно пропорционально величине $Q = \sin\nu = (1+\Omega^2)^{-\frac{1}{2}}$. Выполняется простое равенство

$$\omega^2 + Q^2 = 1. \tag{14.10.26}$$

Переход от покоящегося биона к биону, перемещающемуся как целое с постоянной скоростью W, осуществляется лоренцевым преобразованием

$$\tau \to \gamma(\tau + W\xi),\ \xi = \gamma(\xi - W\tau),\ \gamma \leqslant (1-W^2)^{-\frac{1}{2}}. \tag{14.10.27}$$

Следовательно, перемещающийся со скоростью W бион описывается функцией

$$\psi_0(\xi, \tau) = 2\,\mathrm{arctg}\left\{\frac{\mathrm{tg}\,\nu \sin[(\tau - W\xi)\,\gamma\cos\nu]}{\mathrm{ch}\,[(\xi - W\tau)\,\gamma\sin\nu]}\right\}. \tag{14.10.28}$$

Частота пульсаций в движущемся бионе определяется величиной

$$\omega_0 = \gamma\cos\nu = \gamma\Omega\,(1+\Omega^2)^{-\frac{1}{2}}. \tag{14.10.29}$$

Полная энергия

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\int d\xi\left\{\psi_\tau^2 + \psi_\xi^2 + \frac{1}{2}[1 - \cos 2\psi]\right\}$$

и полный импульс биона

$$\mathcal{P}_0 = -\int d\xi\,\psi_\tau\psi_\xi$$

определяются формулами

$$\varepsilon_0 = \frac{16\sin\nu}{\sqrt{1-W^2}},\quad \mathcal{P}_0 = \frac{16W\sin\nu}{\sqrt{1-W^2}}. \tag{14.10.30}$$

Из (14.10.30) следует, что скорость биона характеризуется отношением

$$W = \mathcal{P}_0/\varepsilon_0.$$

§ 11. Движение протонов в приповерхностных слоях воды

Слоистая структура воды в приповерхностных слоях и узких порах и высокая протонная проводимость вдоль таких слоев могут играть существенную роль в ряде явлений.

Все живые организмы почти на две трети состоят из воды. Следовательно, вода — один из главных компонентов всего живого. Большая часть клеточной воды находится в тесном соприкосновении с поверхностями мембран многочисленных органелл, цитоплазматической мембраны, микрофиламентов и микротрубочек клетки. Свойства приповерхностной воды толщиной 10—20 Å значительно отличаются от свойств объемной воды даже в том случае, когда эти поверхности не несут электрических зарядов. При традиционном описании

роли внутриклеточной воды эти особенности, к сожалению, не учитываются. Особые свойства приповерхностной воды необходимо учитывать и при исследовании функционирования ферментов, соприкасающихся с водой.

Кроме процессов переноса вибрационной энергии и электронов, в биоэнергетике играет большую роль транспорт протонов. Согласно теперь уже общепринятой гипотезе английского биохимика П. Митчела, промежуточным этапом реализации энергии окисления пищевых продуктов в митохондриях клеток является энергетизация их сопрягающих мембран. Такое состояние достигается путем повышения концентрации протонов на их внешних поверхностях с помощью особых протонных насосов. Образовавшаяся разность электрохимических потенциалов используется этими мембранами для синтеза молекул АТФ. для приведения во вращательное движение флагелл бактерий и ряда других явлений.

Гипотеза Митчелла получила многократное подтверждение, однако пока еще отсутствует достаточно обоснованное понимание молекулярного механизма работы протонных насосов. Это связано с тем, что недостаточно хорошо изучены организация и структура белков и окружающих их липидов, образующих протонный насос. К настоящему времени наиболее хорошо изучены только протонные насосы пурпурных мембран галобактерий. Эти насосы для своей работы используют энергию света.

В марте 1976 г. американский ученый Стокениус из Калифорнийского университета сделал сенсационное сообщение о том, что им еще в 1965 г. были изучены микроорганизмы — галобактерии, использующие энергию света без участия хлорофилла. До этого ученым не были известны случаи фотосинтеза без участия хлорофилла.

Галобактерии обитают в соленых (с высокой концентрацией NaCl и солей Mg^{2+}) лагунах, озерах и бассейнах, в которых добывается соль путем испарения воды. Галобактерии имеют цилиндрическую палочкообразную форму диаметром около 0,5 мкм и длиной 5 мкм и окружены гликопротеидной стенкой. К обоим концам бактерии прикреплены жгутики, обеспечивающие ее передвижение в воде.

В состав мембран галобактерий входит фиолетовая (яркопурпурная) фракция, состоящая из белков одного типа и липидов в соотношении 3 : 1, придающая бактериям основную окраску. В неповрежденной бактерии эта фракция образует островки (фиолетовые или пурпурные бляшки) на поверхности мембраны. Эти островки имеют двухмерную гексагональную кристаллическую структуру. В состав кристаллической ячейки входят три белковые молекулы одного типа с молекулярной массой 26 килодальтон. Тройки молекул — триады — объединяются в правильные шестиугольники. Большая часть поверхности этих молекул гидрофобна, поэтому они погружены в липидный слой мембраны.

В белковую цепь каждой белковой молекулы включена окрашенная группировка — остаток молекулы ретиналя (альдегид витамина А). По своей структуре молекулы фиолетовых бляшек близки к молекулам родопсина — зрительного пигмента сетчатки глаз высших

животных, которые образованы комплексом молекулы региналя с белком опсином. Поэтому белок, обнаруженный в фиолетовых бляшках галобактерий, был назван бактериородопсином.

В молекуле бактериородопсина альдегидный конец молекулы ретиналя присоединяется (с выделением молекулы H_2O) к аминогруппе лизинового аминокислотного остатка белковой молекулы. При этом между азотом лизинового остатка и углеродом альдегидного конца ретиналя образуется ковалентная связь, получившая название шиффового основания.

Поглощение света молекулой бактериородопсина в области 570 нм обусловлено наличием связи типа шиффового основания. При поглощении света от атома N шиффового основания отрывается протон — происходит депротонирование. Поскольку конечное состояние протона относится к непрерывному спектру, то полоса поглощения в этой красной области очень широкая. После депротонирования спектр поглощения света молекулой бактериородопсина смещается в синюю область (412 нм). При обратном присоединении протона к атому N (протонирование) спектр поглощения снова смещается в красную область (570 нм).

В. П. Скулачев с сотрудниками в Московском университете исследовал временное развитие процесса поглощения молекулами бактериородопсина импульсного излучения (длительностью $3 \cdot 10^{-8}$ с). При этом удалось выделить три временные фазы. Фаза I длительностью менее 10^{-7} с, при которой происходит поглощение красного света, соответствует фотодепротонированию, т. е. отрыву под действием света протона от атома N шиффового основания и выбросу его во внешнюю сторону мембраны. В результате депротонирования спектр поглощения света молекулой бактериородопсина смещается в синюю область спектра. В этом состоянии молекула бактериородопсина находится десятки микросекунд (фаза II). Наконец, в течение фазы III, длящейся десятки миллисекунд, происходит заполнение протоном освободившегося места в шиффовом основании (протонирование). При этом молекула бактериородопсина переходит в исходное состояние.

Д. Остерхельд и У. Стокениус (США) показали (1973 г.), что в клеточной мембране галобактерий фиолетовые (пурпурные) островки действуют как протонные насосы, выкачивая протоны под действием света из цитоплазмы во внешнюю область клетки. В связи с этим поперек мембраны создаются градиент концентрации протонов и разность электрических потенциалов. Свободная энергия электрохимического градиента протонов далее используется для синтеза молекул АТФ в других участках мембраны, содержащих ферменты АТФ-синтетазы.

А. Данон и У. Стокениус (1973 г.) показали, что галобактерии могут синтезировать молекулы АТФ двумя путями: используя либо энергию света, либо химическую энергию окисления. Как свет, так и дыхание генерируют на мембране поперечный электрохимический потенциал.

Интенсивное изучение галобактерий и уникальных свойств их мембран ведется сейчас во многих лабораториях мира. В СССР больших успехов в этой области добился коллектив ученых Московского университета под руководством В. П. Скулачева. В его лаборатории удалось измерить электрический потенциал, возникающий на мембране при работе протонного насоса, переносящего протоны.

Представляют большой интерес эксперименты У. Стокениуса и Э. Ракера в Корнельском университете (США) с искусственными липидными пузырьками (липосомами), в которых включались молекулы пурпурной фракции мембран. При освещении таких пузырьков светом происходит увеличение значения pH внешней среды. Следовательно, под действием света протоны переходили из окружающей среды внутрь пузырьков. В связи с тем, что бактериородопсин был единственным белком в липидных пузырьках и одинаково активен в пузырьках, образованных из разных липидов, было установлено, что именно бактериородопсин использует энергию света для образования градиента протонов.

При действии света на бактериальные клетки внешняя среда окислялась, т. е. происходило уменьшение pH, вызванное выходом протонов из клеток. Различие в действии света на бактериальные клетки и липидные пузырьки указывало на взаимно противоположное расположение молекул бактериородопсина в клетках и искусственных липидных пузырьках.

Независимое расположение ферментов АТФ-синтетазы и протонных насосов в липидной мембране было подтверждено экспериментами Ракера. Он присоединил фермент АТФ-синтетазу взятую из митохондрий сердца теленка, к липидным пузырькам, содержащим бактериородопсин. При освещении такие пузырьки синтезировали молекулы АТФ.

Таким образом экспериментально установлено, что бактериородопсин является основным элементом в бесхлорофильном фотосинтезе в галобактериях. При освещении светом во внешнюю среду выбрасываются протоны из шиффового основания молекулы.

Первичная структура молекулы родопсина, содержащей 248 аминокислотных остатков, впервые расшифрована Ю. А. Овчинниковым с сотрудниками в 1978 г. В частности, они установили, что в состав молекулы входят гидрофильные радикалы тирозина, серина и треонина, содержащие полярные группы. Вся молекула бактериородопсина гидрофобна и целиком погружена в липидный слой мембраны.

Бактериородопсин является простейшим из известных протонных насосов. Он отличается от всех прочих дыхательных и светозависимых насосов тем, что перенос протонов в нем не связан с транспортом электронов.

На основании рентгеновских и электронно-микроскопических данных Гендерсон с сотрудниками в 1975 г. установил, что молекула бактериородопсина семь раз пересекает мембрану в виде альфа-спиральных, почти параллельных участков — «столбов», имеющих длину около 4 нм и расположенных друг от друга на расстоянии около 1 нм. Эти спиральные участки погружены в липидный слой мембраны.

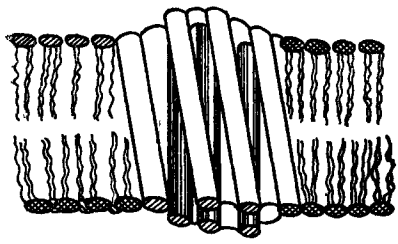


Рис. 14.24. Схема расположения семи альфа-спиральных участков одной молекулы бактериородопсина в пурпурной мембране.

и соединяются друг с другом гидрофильными белковыми нитями, располагающимися вне мембраны (рис. 14.24).

В цитоплазматической мембране бактерии каждые три молекулы бактериородопсина образуют кластеры. В середине кластера находится канал, имеющий диаметр порядка 1—2 нм. Гидрофильные радикалы молекулы бактериородопсина направлены внутрь этого канала, поэтому он заполнен молекулами H_2O. Внешняя поверхность всего комплекса гидрофобна.

Учитывая большую протонную проводимость воды в узких каналах, можно предположить [83] следующую гипотезу относительно работы протонного насоса в мембране галобактерии. При поглощении света протон выделяется из шиффового основания и покидает пурпурную мембрану с внешней стороны (депротонирование шиффового основания). Эта первая фаза, соответствующая широкой красной полосе поглощения и света, обусловленной переходом протона из связанного состояния в шиффовом основании в свободное состояние вне мембраны. Лишенные протона (депротонированные) молекулы бактериородопсина поглощают синий свет. Образовавшиеся вакантные места в шиффовом основании заполняются протонами. Такому протонированию соответствуют вторая и третья временные фазы. Протоны поступают из цитоплазмы, перемещаясь вдоль цепи водородных связей молекул структурированной воды, находящейся в центральном канале молекулы бактериородопсина.

После каждого прохождения протона по цепи водородных связей ее состояние изменяется. Оно возвращается к исходному состоянию при последующем перемещении дефектов Бьеррума.

Возможен также второй путь протонирования, при котором вакантные места в шиффовом основании молекулы бактериородопсина заполняются протонами из ближайших диссоциированных молекул H_2O, а ионы гидроксила перемещаются по цепям водородных связей молекул структурированной воды внутреннего канала к внутренней поверхности мембраны под влиянием градиента концентрации ионов гидроксила. Захватив протоны из цитоплазмы, ионы гидроксила образуют молекулы H_2O. Перестроенные цепочки молекул H_2O после каждого прохождения иона гидроксила возвращаются в исходное состояние при перемещении дефектов Бьеррума.

Оба указанных выше процесса протонирования сводятся к заполнению вакантного места в шиффовом основании за счет протонов цитоплазмы. Однако происходят они с разной скоростью. Возможно, что именно с этим связано наличие двух фаз протонирования.

Интересные результаты получены В. П. Скулачевым с сотрудниками при замене обычной воды на тяжелую воду (D_2O). Оказалось, что при такой замене время протонирования (фазы II и III) заметно

увеличивается. Нам кажется, что эти результаты подтверждают нашу гипотезу о том, что при протонировании вакантных мест в шиффовых основаниях протоны (дейтроны) перемещаются по цепям водородных связей молекул обычной (тяжелой) воды, заполняющей узкий центральный канал молекулы бактериородопсина, в котором образуются стабильные цепи водородных связей.

Предположение о большой роли водородных связей при перемещении протонов в пурпурных мембранах высказывалось и ранее [506]. Однако, при этом предполагалось, что водородные связи образуются между гидроксильными группами гидрофильных радикалов серина, треонина, тирозина и карбоксильными группами аспарагиновой и глутаминовой кислот, входящих в состав молекулы бактериородопсина. Для оправдания этой гипотезы надо было предположить, что гидроксильные радикалы расположены столь часто, что образуют непрерывные водородные цепи. Другая трудность состояла в том, что было трудно объяснить, как система водородных связей между жестко закрепленными радикалами возвращается в начальное состояние.

В работе [83] предложена модель, где перенос протонов осуществляется по водородным связям между структурированными слоями молекул H_2O в узком гидрофильном канале молекулы. Начальное состояние восстанавливается путем поворотов молекул H_2O — перемещение ориентационных дефектов Бьеррума. Гидроксильные радикалы в центральном канале молекулы играют существенную роль только в заполнении канала молекулами H_2O. Малый диаметр канала обеспечивает пространственную и ориентационную упорядоченность воды в канале и установление непрерывных цепей водородных связей вдоль оси канала.

Следует также отметить, что солитонный перенос протонов, возникающий в модели цепочки водородных связей, находящихся в приложенном электростатическом поле, играет важную роль в биологических системах. Во-первых, он эффективно работает в переносе биологических зарядов, поскольку перенос протонов происходит при энергиях ($E \approx 0{,}5$ эВ), существенно меньших величины энергетической щели в полипептидной цепочке ($E \approx 7$ эВ). Во-вторых, он имеет большое значение в превращении энергии при образовании АТФ. В-третьих, протон, попадающий в конец цепочки водородных связей, переносится очень легко в другой ее конец.

Высокие требования, предъявляемые современной наукой и производством к характеристикам вычислительных систем, выдвинули в качестве одной из наиболее актуальных задач исследование новых физических механизмов обработки и хранения информации, сравнимых по своим возможностям с информационными процессами, происходящими на уровне биологических структур. При разработке элементной базы перспективных средств вычислительной техники возникает необходимость ориентироваться на физические принципы, отличные от используемых ныне при создании существующих поколений ЭВМ. Вероятно, прогресс в области создания сверхмощных систем обработки информации будет базироваться на информационных

возможностях нелинейных физических процессов на молекулярном уровне. Так изучается возможность создания устройств, по своим параметрам на много порядков превосходящих изделия современной микроэлектроники, на основе представлений о возбуждениях солитонного типа. Электропроводность воды и водных растворов электролитов, являющихся ионными проводниками, занимает промежуточное положение между диэлектриками и металлами (электронными проводниками). Относительно высокая электропроводность чистой воды объясняется большой подвижностью протонов, значение которой только на порядок меньше ее значения для электронов в металлах. Поэтому разница электропроводностей металлов и водных систем возникает в основном за счет низкой концентрации протонов по сравнению с электронами. Механизм электропроводности водных систем тесно связан с их структурной организацией, так как может рассматриваться как «протонный пробой» вдоль цепочки молекул H_2O, образованной за счет водородных связей. Добавление в водную систему неэлектролитов, разрушающих полимерную структуру воды, приводит к значительному снижению подвижности протонов.

Вследствие рассмотренных особенностей проводимости водных систем в некоторых случаях наблюдаются значительные изменения проводимости диэлектриков в присутствии влаги, что определяется их пористостью, гидрофильностью и свойствами водных систем в порах. Сравнение электропроводности растворов в объемной фазе и капиллярных системах показало, что в последнем случае этот показатель увеличивается. Экспериментальные данные позволяют определить зависимость коэффициента электропроводности в капиллярных системах от эффективного радиуса пор. Коэффициент удельной поверхностной проводимости K не зависит от геометрических соотношений в порах и почти не связан с концентрацией электролита. Эта зависимость свидетельствует о том, что увеличение электропроводности в капиллярных системах обусловлено поверхностными эффектами. Одним из этих эффектов на границе — твердое тело — водный раствор электролита является образование двойного электрического слоя, вызывающее избыток подвижных носителей заряда в капиллярной системе по сравнению с объемом. Знак их заряда противоположен знаку заряда ограничивающей поверхности. Вследствие роста концентрации носителей заряда проводимость увеличивается.

Рассмотренный подход позволяет только качественно интерпретировать эффект капиллярной «сверхпроводимости», так как оценки приводят к значениям, не превышающим 5 % экспериментально наблюдаемых данных. Поэтому было предположено, что определяющий вклад в капиллярную сверхпроводимость вносят ионы, адсорбированные на поверхности. В настоящее время увеличение поверхностной проводимости в присутствии адсорбированных пленок воды объясняется также диссоциацией адсорбированных молекул, гидратацией адсорбированных ионов, поверхностным гидролизом, переносом протонов от молекул к молекуле, объединенных цепочкой водородных связей.

Экспериментальное определение проводимости капиллярных систем дает прямую информацию о закономерностях переноса заряда в пристеночных слоях. Коэффициент удельной поверхностной проводимости практически постоянен при изменении концентрации и свойств электролита. Поэтому обоснован вывод о том, что на увеличение проводимости в капиллярных системах не влияет присутствие электролита (при малых его концентрациях). Отметим, что вблизи поверхности твердого тела значительно уменьшается растворяющая способность воды и, как уже упоминалось, граничные слои избирательны по отношению к ионам оксония. Эти результаты, а также данные об организации молекул H_2O в ограниченных системах позволяют предположить, что поверхностная проводимость в значительной степени определяется увеличением протонной проводимости в пристеночных слоях воды. Если принять, например, что толщина слоя с измененной структурой равна 10 Å, а $K = 10^{-9}$ $Ом^{-1}$, то получим $\varkappa = 10^{-2}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-4}$. Такое высокое значение может быть обусловлено как упрочнением структуры цепочек молекул H_2O вдоль поверхности твердого тела, так и увеличением числа протонов в граничных слоях. Отметим, что экспериментально подтверждено повышение кислотности в водных системах вблизи границы раздела фаз. Изменение структурной организации воды в большей степени определяется природой поверхности, чем присутствием электролита малой концентрации.

Одним из следствий предлагаемого механизма повышения протонной проводимости на границе раздела фаз является утверждение о том, что при пропускании тока через капиллярную систему, разделяющую два раствора, со стороны отрицательного электрода должна образоваться кислота, а с противоположной стороны — щелочь. Этот эффект был обнаружен в лабораторных условиях и в последнее время применяется для промышленного получения кислот и щелочей.

С развитием техники и созданием новых технологических процессов проблеме обеспечения качества продукции уделяют все большее внимание. В ряде отраслей промышленности постоянно повышаются требования к герметичности изделий. Необходимо отметить, что уже сейчас трудность испытаний на герметичность ответственных агрегатов и систем соизмерима со сложностью их изготовления. Поэтому вопрос о создании новых и совершенствовании известных методов и приемов определения течей стоит сегодня особенно остро.

Методы испытаний на герметичность основаны на регистрации контрольной среды, проникающей через сплошной дефект изделия, при этом разделяют газовые и жидкостные методы в зависимости от вида среды, заполняющей дефект. Это позволяет надежно регистрировать поры с поперечным размером более 1 мкм, однако современные требования приводят к необходимости обнаруживать дефекты с меньшим эффективным диаметром. В этом случае применение традиционных методов становится нецелесообразным, так как начинают существенно проявляться поверхностные эффекты.

В производственных условиях сквозные поры изделий заполняются обычно водными растворами. Поэтому результаты теорети-

ческих и экспериментальных исследований поведения воды и водных растворов в микрокапиллярах диаметра ~ 1 мкм весьма важны для практического использования в технологических процессах. Однако убедительная теория жидкости в малых объемах в настоящее время отсутствует, что затрудняет интерпретацию имеющихся экспериментальных данных и выработку практических рекомендаций для совершенствования методов поиска течи. Объяснить закономерности прохождения контрольных сред через связанные дефекты можно на основе современной молекулярно-статистической теории приповерхностных слоев жидкости.

Таким образом, проведение научно-исследовательских работ по изучению свойств жидкостей в малых объемах, особенностей транспорта вещества через микрокапилляры и исследование отличительных закономерностей в водных системах у границы твердого тела — необходимое условие решения фундаментальных проблем каналов негерметичностей. Поэтому для обнаружения пор малого сечения целесообразно использовать эффект увеличения протонной проводимости в граничных слоях. Обнаружить сквозные поры в металлах можно с помощью концентрационного градиента протонов. Для применения этого метода необходимо заполнить поры водой.

Следует отметить, что в порах из-за дефектов на поверхности, присутствия адсорбированного газа вода, возможно, располагается не сплошным слоем, а изолированными участками. Для создания однородного поверхностного слоя воды в порах можно воспользоваться тем, что ультразвуковые волны значительно увеличивают скорость пропитки различных материалов с капиллярной структурой. Это объясняется возрастанием высоты подъема жидкости в капиллярах под воздействием ультразвука. Кроме того, ультразвук способствует вытеснению микропузырьков газа из пор и создает условия для их растворения в жидкости. Повысить чувствительность измерения можно добавляя поверхностно-активные вещества, что увеличивает протонную проводимость в пограничных слоях. К такому же результату может привести введение в раствор ионов изоструктурных молекул H_2O (например, HF), которые проявляют способность к упрочнению структуры воды на поверхности поры.

Значение структуры воды существенно для понимания многих процессов в капиллярных системах. Наблюдаемое резкое увеличение электропроводности капиллярных систем в растворе по сравнению с проводимостью самого раствора в значительной степени определяется эффектом повышения проводимости, возникающим на границе вода — твердое тело.

Таким образом, ориентирующее влияние поверхности приводит к образованию преимущественно в монослоях довольно устойчивых цепочек водородных связей, служащих «каналами» протонной проводимости; состояние упорядоченных структур молекул H_2O (система ориентированных цепочек) проявляет эффект дальнодействия, который можно рассматривать как процесс миграции энергии, т. е. бездиссипативной передачи ее на расстояние.

Эти процессы могут быть характерными для клетки, которая яв-

ляется основной элементарной функциональной единицей любой ткани. Важнейшие звенья молекулярных процессов в клетке преимущественно происходят в водной фазе, и необходимым условием взаимодействия молекул является их диффузия. В клетке осуществляется пространственная и временная регуляция молекулярных процессов, главным образом за счет ограничения диффузии: создания отдельных частично изолированных друг от друга объектов, сильно отличающихся концентрацией тех или иных молекул. Мембраны являются идеальными структурами для такого разделения, так как представляют собой сплошные гидрофобные пленки со специальными каналами или переносчиками. При этом мембраны выполняют не только чисто пассивную барьерную функцию в распределении веществ, но и активную, насосную, обусловливая неоднородное распределение в клетке концентраций возможных соединений.

В настоящее время достаточно убедительно показано, что в области межклеточных контактов встречаются такие участки двух прилегающих мембран соседних клеток, где активные диффузионные потоки гидрофильных соединений передвигаются из цитоплазмы одной клетки в цитоплазму другой, минуя внеклеточную среду. Имеются серьезные доказательства в пользу того, что подобные свойства контактных мембран отределяются специализированными контактными структурами (щелевыми контактами). Представление о существовании между соседними клетками непосредственных каналов диффузионной связи вызвало много важных вопросов, касающихся молекулярных механизмов организации межклеточных гидрофильных каналов, через которые могут переходить из клетки в клетку, минуя наружную среду, как ионы, так и широкий круг молекул, имеющих важное биологическое значение. Подобные структуры позволяют говорить о ситуации, когда между цитоплазмами двух соседних клеток имеется непрерывный гидрофильный путь, изолированный от межклеточной среды.

Сторонники структурной гипотезы механизма формирования высокопроницаемых контактов считают, что в поверхностных мембранах клеток, способных к формированию высокопроницаемых контактов, имеются потенциальные (т. е. пока закрытые) гидрофильные (вероятно, белковой природы), полуканалы, пронизывающие мембрану насквозь. При сближении мембран соседних клеток на расстояние 20—30 Å между стенками полуканалов противоположных мембран происходят определенные молекулярные взаимодействия, в результате которых два полуканала образуют единый гидрофильный канал из клетки в клетку через две мембраны, а их гидрофильные стенки изолируют его от межклеточной среды. В области щелевых контактов достаточно четко выявлены особые макромолекулярные структуры, которые трактуются как специализированные межклеточные каналы. Их внутренний диаметр уже на основании рассмотрения структуры должен колебаться в пределах 10—15 Å.

Можно предполагать, что такие каналы не должны обладать существенной избирательной проницаемостью по отношению к неорганическим ионам, как это имеет место для поверхностных мембран.

Например, у последних избирательность натриевых и калиевых каналов, как свидетельствуют результаты анализа проницаемости ионных рядов, можно было бы объяснить при наличии в них «узких» участков с просветом канала на несколько порядков выше проводимости неконтактной поверхностной мембраны.

Имеются также сообщения о существовании двух кристаллических фаз в фосфолипидной системе мозга. Слоистая фаза состоит из упорядоченной последовательности плоских слоев липидов и зоды. Каждый липидный слой состоит из бимолекулярного листа фосфолипидов, где неполярные цепи жидких кислот ориентированы внутрь к центральной плоскости липидного слоя, а полярные концы — к поверхности раздела липид — вода. Можно предположить, что совокупность этих полярных концов обладает свойством упорядочивать воду подобно поверхностям синтетических и стеклянных мембран, что обсуждалось выше. Поэтому значительная часть ламеллярной и гексагональной жидкокристаллических фаз мозговой водно-фосфолипидной системы может состоять из упорядоченной воды. Гексагональная жидкокристаллическая фаза воды в мозгу состоит из цилиндров воды в контакте с полярными концами липидных молекул, окружающих цилиндр. Если поверхностная плотность полярных групп достаточно велика, то адсорбированные кластеры будут взаимодействовать друг с другом, при этом увеличатся их размер, стабильность и образуется почти непрерывная гидратная оболочка.

Известно, что ряд анестезирующих веществ, таких, как хлороформ, этилен, циклопропан, азот, аргон и ксенон, не могут образовывать ни прочных ковалентных, ни водородных связей и по существу (особенно аргон и ксенон) инертны с химической точки зрения. Единственное взаимодействие, на которое способны аргон и ксенон, состоит в образовании кристаллогидратов. Наличие неполярных молекул в воде приводит к упорядоченному расположению вокруг них молекул H_2O с образованием пентагональной полукристаллической структуры. На основании данных о механизмах переноса ионов водорода в кристаллах льда высказано предположение об образовании местных короткозамкнутых цепей. Действие общих анестезирующих агентов может сводиться к образованию микрокристаллов в окружающих их молекулы слоях воды. При этом рвутся нити «водородных мостиков», которые пронизывают цилиндрики воды в мозгу, и тем самым уменьшается скорость передвижения носителей заряда. А скорость движения ионов H^+ при тех разностях потенциалов, которые имеются в тканях, порядка многих метров в секунду.

Таким образом, анизотропная структура воды в приповерхностной области и высокая протонная проводимость вдоль поверхности играют существенную роль в ряде явлений.

§ 12. Аномальная высокотемпературная сверхпроводимость и механизмы переноса заряда в приповерхностной области *

Устойчивая сверхпроводимость (СП) наблюдается для керамик типа Y — Ba — Cu — O при $T_c \simeq 90$ K. Имеется ряд наблюдений СП при $T_c = 155$—260 K [524, 316, 408, 415, 293] и даже при $T_c \approx \approx 300$ K [452]. Таким образом, разные температуры перехода в сверхпроводящее состояние можно условно разделить на две группы: 1) температура перехода порядка температуры жидкого азота; 2) критическая температура перехода порядка комнатной температуры. Помимо этого некоторые признаки СП — резкие скачки сопротивления, нелинейность вольтамперной характеристики — наблюдаются и при $T > T_c$, где $R > 0$ [452].

Как правило, у таких аномальных образцов результаты измерений плохо воспроизводятся и при термоциклировании, или даже просто при хранении, аномальная СП необратимо исчезает и остается только обычная СП с $T_c > 90$ K [452]. Явление аномальной высокотемпературной СП пока мало исследовано и причина его неизвестна. Судя по косвенным признакам, явление имеет приповерхностный характер и, возможно, возникает при контакте обычной (90 K) СП фазы с какой-то другой фазой, поскольку в большинстве случаев образцы с аномально высокой T_c были многофазны [452]. Такая аномальная СП имеет место в обычных условиях, т. е. при комнатных температурах, в контакте с окружающей средой — воздухом, водой и пр. Поэтому, если в этих условиях удается получить стабильное понижение сопротивления (не обязательно до нуля), это может иметь большое значение для практических приложений. В настоящей работе рассматриваются возможные объяснения явления аномальной СП и связанные с ними теоретические модели.

При изучении природы высокотемпературной сверхпроводимости в керамиках стали обращать внимание и на процессы, происходящие в аналогичных системах, надеясь, что это поможет в установлении механизмов СП.

Керамика — достаточно пористая система с огромной внутренней разветвленной поверхностью. Это оксидная поверхность, на которой находятся молекулы H_2O. Структура оксидной поверхности керамики пока неизвестна, т. е. до сих пор нет единого, однозначно подкрепленного экспериментом мнения о строении ее поверхности. Но есть (хотя и редкие) примеры зависимости от внешних условий процессов, протекающих на хорошо изученных поверхностях.

Прежде всего отметим, что во всех случаях наблюдения аномальной СП присутствовала вода. Причем не только в СП керамиках, но и задолго до их появления, наблюдалась высокая проводимость различных веществ в присутствии повышенной влажности. Так, еще в 1964 г. были получены пленки CdS с примесью CdCl, в которых при комнатных температурах и большой влажности (близкой к точке росы) сопротивление изменялось в 10^5 раз [120]. На поверхности кварцевых стекол с помощью отжига и увлажнения также получили тон-

* Этот параграф написан совместно с А. И. Сергиенко.

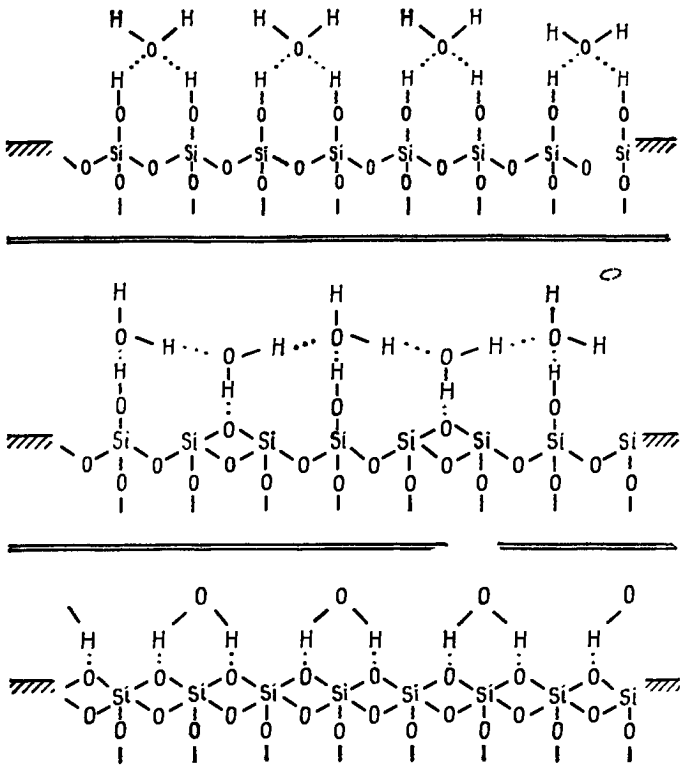


Рис. 14.25. Изменение структуры кварца и взаимодействия с молекулами H_2O в зависимости от температуры прокаливания.

кий слой адсорбированной воды, проводимость которого изменялась на несколько порядков [183]. Исследовалась поверхность кварца, покрытого молекулами H_2O. На однородных участках исходной полностью гидроксилированной поверхности (рис. 14.25) молекулы H_2O оказываются закрепленными преимущественно двумя водородными связями, и с учетом направленности водородных связей можно ожидать, что молекулы H_2O лишены возможности легко разворачиваться и взаимно ориентироваться. Уже при температурах около 200 °С образуются поверхностные силоксановые мостики, в результате чего заметно снижается и общее содержание адсорбированной воды. В случае частично дегидроксилированной после термообработки поверхности существенная доля адсорбированных молекул закрепляется в основном одиночными водородными связями и в такой системе реализуется только такая возможность адсорбции воды на атомах О силоксановых связей. В результате становится возможным возникновение цепочек водородных связей в направлении приложенного поля, по которым осуществляется перенос протонов. Такое

частичное дегидроксилирование поверхности приводит к повышению измеряемой поверхностной проводимости на четыре-пять порядков, что связано с образованием в адсорбированном слое воды межмолекулярной конфигурации, способствующей резкому увеличению подвижности протонов. Число носителей уменьшается, а подвижность резко возрастает. Гидроксильный покров поверхности после кратковременного прокаливания постепенно восстанавливается, проводимость уменьшается и приближается к уровню, отвечающему полностью гидроксилированной поверхности. Этот процесс может длиться сутки. В случае более длительного прокаливания стекла при высоких температурах возможно образование участков существенно дегидроксилированной поверхности, обладающей сильно пониженными адсорбционными свойствами. В этом случае поверхностные силоксановые связи SiO_2 оказываются весьма устойчивыми, что препятствует восстановлению прежнего гидроксильного покрова. В результате происходит заметное и существенно необратимое снижение поверхностной проводимости. При этом может поменяться даже сам заряд поверхности. Весьма интересна температурная зависимость проводимости слоя воды, расположенного на поверхности кварца. Повышение температуры в указанном интервале сопровождается появлением резко выраженных максимумов проводимости, зачастую превышающей на три — пять порядков стационарное значение проводимости при комнатной температуре. Этот эффект зависит от влажности атмосферы, в которой проводится опыт. Эксперименты с капиллярами, заполненными водой, также показывают, что возможны такие условия, когда электрические характеристики имеют аномалии (рис. 14.26).

Известные экспериментальные исследования проводимости адсорбционных слоев воды свидетельствуют о том, что регистрируется проводимость, обусловленная протонами; величина проводимости зависит от толщины пленки; зависимость проводимости от температуры имеет немонотонный характер; возможны осцилляции величины проводимости, причем стационарное значение проводимости при комнатной температуре может повышаться на несколько порядков [11].

Таким образом, эффекты протонной проводимости определяются структурными особенностями в адсорбированной пленке воды, где влияние поверхности приводит к образованию преимущественно в монослоях цепочек водородных связей, служащих «каналами» протонной проводимости [10].

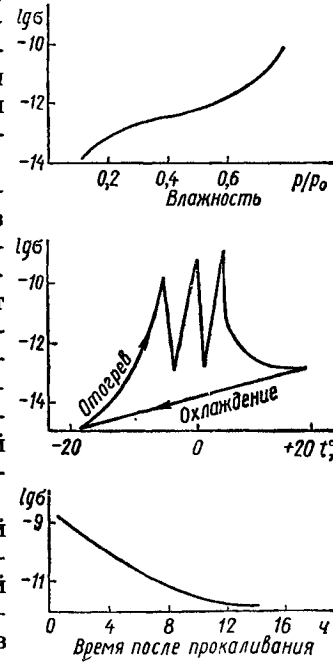


Рис. 14.26. Поверхностная проводимость кварца.

Что касается СП керамик, то в работе [452] было проведено специальное исследование с целью проверки наблюдавшихся в других работах аномалий. В [452] четко зафиксировано неустойчивое падение сопротивления при комнатной температуре, которое связано с электрохимическими эффектами именно на увлажненной поверхности образца. Из этих наблюдений можно заключить, что аномалии в сопротивлении СП образцов связаны с образованием тонких слоев воды на их поверхности. Известны (см., например, [10]) свойства подобных молекулярных слоев. Оказывается, они имеют четкую структуру, обусловленную связью с поверхностью, и именно этим объясняются необычные механические, гидродинамические электрические и другие свойства жидких систем в капиллярах и тонких пленках. Можно предположить, что вклад в аномальную СП при комнатной температуре обусловлен также образованием упорядоченной структуры, состоящей из молекул H_2O, которая выступает в роли проводника. Известно, что в воде возможны заряды нескольких видов: свободные — протоны и электроны, ионные дефекты — H_3O^+ (гидроксония) и OH^- (гидроксила), ориентационные дефекты — D- и L-дефекты Бьеррума [307].

Рассмотрим возможные механизмы, которые могут объяснить аномальную поверхностную проводимость. Предположение о том, что протоны в водном растворе ведут себя подобно электронному газу, впервые было высказано в [261]. Более обоснованный расчет был выполнен Н. Е. Хомутовым. В его основу положено вычисление изобарного потенциала гидратации протона ΔZ_p, т. е. образование комплекса H_3O^+. Величина ΔZ_p прямым образом не измеряется, но может быть определена из опытных значений теплогидратации ΔH_p и энтропии гидратации ΔS_p [170, 383] при 25 °С:

$$\Delta Z_p = \Delta H_p - T\Delta S_p = -251{,}5 \text{ ккал/моль}. \qquad (14.12.1)$$

Теоретический расчет проводится как вычисление избранного потенциала между двумя гипотетическими состояниями 1 моля протонов. В исходном состоянии берется 1 моль протонов в газообразном (гипотетическом) и жидкая вода при 25 °С. В конечном состоянии получается 1 моль гидратированных протонов в воде. Изменение избранного потенциала проходит через три промежуточные стадии: а) испарение 1 моля воды, необходимого для образования гидрата H_3O^+; б) образование гидрата $H_2O + H^+ = H_3O^+$ в газообразной фазе; в) перевод гидрата в жидкую фазу.

Связь протона с молекулой H_2O в моногидрате рассматривается как чисто электростатическая, тогда сумму энергетических вкладов трех стадий можно записать как

$$\Delta Z_p = -N\left[\frac{ed}{r^2} + \frac{e^2\alpha}{2r^4} + \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\right], \qquad (14.12.2)$$

где первый член описывает энергию взаимодействия протона с постоянным дипольным моментом молекулы воды $d = 1{,}84D$, второй — с наведенным; $\alpha = 1{,}49 \cdot 10^{-21}$ см^3 — поляризуемость; третий —

формула Борна, которая описывает изменение взаимодействия зарядов в среде по сравнению с вакуумом; $\varepsilon = 78{,}25$ — диэлектрическая проницаемость. Вычисляя отсюда расстояние, необходимое для удовлетворения опытного значения ΔZ_r, автор получает $r = 1{,}38$ Å равное рентгенографическому радиусу молекулы H_2O в твердой фазе, т. е. протон в водном растворе располагается на периферии молекулы H_2O в межатомном пространстве. И далее в работе [261] делается вывод: «нахождение протонов в межмолекулярном пространстве на периферии молекул воды может рассматриваться до некоторой степени как состояние свободных частиц. В некоторой степени это состояние протонов напоминает состояние электронов в металле и по аналогии может быть названо протонным газом». На основе этого предположения в [261] развита теория протонной проводимости. Можно выделить ее основные моменты. Первый: поскольку протоны — это газ, то запишем для них условие, определяющее вырождение газа:

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \geqslant 1. \qquad (14.12.3)$$

Отсюда следует второй вывод: «кинетическая энергия свободных протонов может быть только тепловой». А из этого вытекает третий вывод: «Так как кинетическая энергия протонов является термической энергией, то следует ожидать применимости уравнений идеального газа для описания явлений диффузии и электропроводности протонов». Комбинируя уравнения для коэффициента диффузии $D = lv/3$ и электропроводности $\lambda_0 = DF^2/RT$, получаем уравнение для электропроводности протонного газа

$$\lambda_0 = \frac{1}{3}\frac{lvF^2}{RT}, \qquad (14.12.4)$$

где l — длина свободного пробега; v — термическая скорость. Длина l определяется как расстояние между двумя положениями равновесия в системе $H_2O - H^+ - OH_2$ и равна 0,09 Å; λ_0 принято равным 349,8 $Ом^{-1} \cdot см^2$; $v = \sqrt{3RT/M}$. Отсюда используя то, что $v \sim 1/\sqrt{M}$, автор получает, что отношение подвижностей протонов и дейтронов равно 1,42, что хорошо согласуется с опытным значением $\lambda_0^H/\lambda_0^D = 1{,}43$. Следовательно, как считает Н. Е. Хомутов, уравнение для электропроводности протонов хорошо согласуется с опытными данными.

В изложенной выше теории связь протона с молекулой H_2O рассматривается как чисто электростатическая, в то время как водородная связь не всегда может быть объяснена на основе одной электростатики, она включает в себя еще, условно говоря, и квантовомеханическую часть, которая может быть существенной. Например, если рассчитать энергию диполь-дипольного взаимодействия димера воды, то она составит всего 0,41—0,44 энергии водородной связи, а остальные 0,56—0,59 дают квантовомеханические эффекты [212].

Модель протонных полупроводников была предложена М. Шахпароновым в 1964 г. и основана на предположении, что в этих средах у протонов, подобно электронам в конденсированных средах, кроме

ковалентной зоны, есть и зона проводимости, отделенная от валентной зоны зоной запрещенных состояний [271]. И далее он считает, что в некоторых случаях, например, когда вещество способно к образованию межмолекулярных водородных связей, интервал запрещенных состояний суживается, и переход протонов из валентной зоны в зону проводимости становится возможным. Достаточных оснований для таких предположений не приводится, но дальнейшее рассмотрение строится на основе формул зонной теории полупроводников [271]. Так, подвижность ионного дефекта определяется как $\mu = \frac{e}{m^*}\ \langle\tau\rangle$, где e — заряд; m^* — эффективная масса; $\langle\tau\rangle$ — среднее время свободного пробега, которое можно вычислить, зная частоту столкновений $f = 1/\tau$. Эту величину автор вычисляет полуэмпирическим методом Энскога

$$f = 2N_0 r_0^2 \left[\frac{2\pi kT\,(m_0 + m^*)}{m_0 m^*}\right]^{1/2} Y(\rho, T), \qquad (14.12.5)$$

где N_0 — число нейтральных молекул в 1 см^3; r_0 — радиус молекул; $Y(\rho, T)$ — некоторая неизвестная функция плотности и температуры, зависящая от структуры вещества. Считая, что N_0, r_0 и $Y(\rho, T)$ одинаковы для H_2O и D_2O, автор получает отношение подвижностей протона и дейтрона $\mu_p/\mu_d = 1{,}43$ из формулы

$$\mu = \frac{e}{\sqrt{m^*}}\left(\frac{m_0}{m_0 + m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{2N_0 r_0^2 (2\pi kT)^{1/2} Y(\rho, T)}, \qquad (14.12.6)$$

что хорошо совпадает с экспериментом при 18 °С [8].

Видно, что в этой модели, как и в модели протонного газа, хорошее согласование с экспериментом основано на простой зависимости: μ или $\lambda \sim 1/\sqrt{m}$. С принципиально иной точки зрения рассматривается проблема протонной проводимости в работе [290], в которой развита микроскопическая теория движения протонов в упорядоченной цепи Бернала — Фаулера [179].

Рассмотрим солитонную модель протонной проводимости (см. рис. 14.4). Если к крайней левой молекуле цепи подойдет протон, он может образовать с ней ковалентную связь, а собственный протон этой молекулы перейдет к следующей молекуле цепи, где процесс повторится. Таким образом, на правом конце цепи появится лишний протон или, другими словами, произойдет перенос протона по цепи, хотя, разумеется, это будет не тот же самый протон, который вначале подошел к цепи. Аналогично может происходить движение протонной дырки — отрыв протона от одного конца и присоединение лишнего протона на другом. Эти процессы можно рассматривать и как перенос гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^-, отличие которых от протона и дырки в данной модели чисто условное.

Считая атомы О неподвижными, можно записать гамильтониан протонной подсистемы в виде

$$H_p = \sum_n \left\{\frac{m}{2}\dot{u}^2 + \omega^2 (u_{n+1} - u_n)^2 + \varepsilon_0 \left(1 - \frac{u_n^2}{u_0^2}\right)^2\right\}, \qquad (14.12.7)$$

где u_n — смещение протона, отсчитанное от середины расстояния между соседними атомами O (см. рис. 14.7); первый член — кинетическая энергия; m — масса протона; второй описывает дисперсию; ω — коэффициент упругости протонной подсистемы; третий член описывает двухъямный потенциал с барьером ε_0, в котором $\pm u_0$ — положения равновесия.

Переходя в континуальное приближение, уравнение движения в такой системе можно записать как

$$\varphi_{\xi\xi} + 2\mu_0^2 (1 - \varphi^2)\varphi = 0, \qquad (14.12.8)$$

где $\varphi = u/u_0$ — безразмерное смещение; $\xi = (x - x_0 - Vt)/a$ — безразмерная координата вида бегущей волны; V — скорость; a — шаг цепи; $\mu^2 = 2\varepsilon_0/\omega u_0\,(1 - V^2/V_0^2)$; $V_0 = a\omega/m$ — скорость звука в протонной подсистеме. Решение этого уравнения $u = \pm u_0 \operatorname{th} \mu\xi$ описывает движение по цепи протона (знак «—»), т. е. поочередный переход каждого протона из левой ямы в правую, и движение протонной дырки (знак «+») — переход из правой ямы в левую. При этом, поскольку мы перешли к континуальному приближению, это решение описывает одновременный переход сразу нескольких протонов, число которых определяется величиной μ : $N = a/\mu$. При таком подходе легко разрешается вопрос о том, какая же квазичастица — H^+, H_3O^+, H_5O^+ и т. п.— переносится, поскольку это определяется величиной μ, т. е. параметрами цепи и скоростью.

Предложенная модель получила свое развитие в ряде работ [111, 534]. Однако перенос одного протона вызывает такую перестройку цепи, после которой перенос следующего протона уже невозможен (см. рис. 14.7) — необходимо вернуть цепь в исходное положение. Осуществляется это путем последовательного (энергетически более выгодного, чем одновременного) поворота всех молекул. При этом поворот, начатый с левого конца, вызывает образование на нем D-дефекта Бьеррума (два протона на одной связи), а поворот с правого конца — L-дефекта Бьеррума [307] (ни одного протона на связи), поэтому процесс перестройки цепи можно рассматривать как движение по ней D- или L-дефекта. Такой двухстадийный механизм протонной проводимости был предложен впервые Н. Д. Соколовым в 1955 г. [233]. Более того, по оценкам Эйгена и Майера [373], на первой стадии протоном переносится 0,64 протонного заряда, а на второй — дефектом переносятся остальные 0,36. В результате по цепи перемещается единичный протонный заряд и сама цепь возвращается в первоначальное состояние. Таким образом, для полного описания протонной проводимости необходимо предложить механизм движения дефектов Бьеррума, что было сделано в работах [137, 213].

Нейтральная молекула H_2O обладает постоянным дипольным моментом $d = 1{,}87D$ [109]. Допустим, что повороты молекул осуществляются вокруг фиксированной OH-связи, перпендикулярной оси цепи. Тогда положение дипольного момента (и всей молекулы) определяется двумя углами: θ_0 — постоянным углом между d и фиксированной OH-связью и χ — между осью цепи и проекцией $p =$

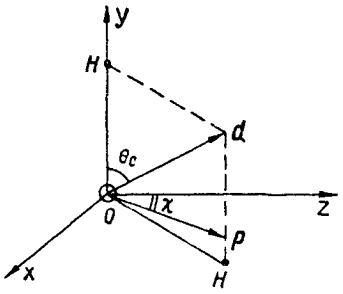


Рис. 14.27. Положение дипольного момента в пространстве.

$= d \sin \theta_0$ дипольного момента на плоскость, перпендикулярную этой OH-связи (рис. 14.27). Гамильтониан цепи молекул с шагом a в приближении ближайших соседей можно представить в виде

$$H = \sum_n \left\{ \frac{I}{2} \dot{\chi}_n^2 + \varepsilon \sin^2 \chi_n - \frac{p^2}{2a^3} \times \right.$$
$$\left. \times \left[\cos (\chi_{n+1} - \chi_n) + 3 \cos (\chi_{n+1} + \chi_n) \right] \right\}. \quad (14.12.9)$$

Здесь первый член описывает кинетическую энергию вращения молекул; I — момент инерции. Второй член описывает двухъямный потенциал с высотой барьера ε между положениями равновесия молекул в цепи без дефектов; $\tilde{\chi}^0 = 0$ и $\chi^0 = \pi$. Этот член характеризует часть энергии водородной связи, оставшуюся после учета третьим членом энергии диполь-дипольного взаимодействия.

Можно рассмотреть повороты молекул в собственной плоскости, тогда вместо двухъямного потенциала надо записать четырехъямный, но решения будут такие же [212].

Из данного гамильтониана в континуальном приближении, т. е. когда $|\chi_{n+1} - \chi_n| \ll \pi$ и в повороте участвует одновременно несколько молекул, можно получить уравнение движения $v_0^2 \chi_{\xi\xi} - \chi_{tt} = \omega_0^2 \sin 2\chi$, где $n \to \xi$; $v_0 = p/\sqrt{2a^3 I}$ определяет скорость распространения колебаний; $V_0 = av_0$; $\omega_0^2 = (\varepsilon + 3p^2/a^3)/I$ определяет высоту барьера между $\chi^0 = 0$ и $\chi^0 = \pi$ с учетом диполь-дипольного взаимодействия. Решение этого уравнения $\chi(\xi - vt) = \arccos [\pm \operatorname{th} \mu (\xi - \xi_0 - vt)]$ описывает поочередный переход всех диполей из положения $\chi^0 = \pi$ в $\tilde{\chi}_0 = 0$, т. е. движение протяженного D-дефекта (знак «—»), и обратный переход, т. е. движение протяженного L-дефекта (знак «+») (рис. 14.28). Здесь $\mu = \sqrt{2}\omega_0/v_0 \sqrt{1 - v^2/v_0^2}$ — параметр локализации, определяющий число молекул, одновременно участвующих в повороте $N = 2\pi/\mu$, или, другими словами, размер дефекта $\Delta = aN$.

Поскольку реально протонный ток существует при наличии внешнего электрического поля и конечного сопротивления, необходимо

Рис. 14.28. Протяженные D- и L-дефекты Бьеррума.

учесть их влияние. Для этого в гамильтониан вводится энергия взаимодействия дипольного момента с полем напряженности E, направленным вдоль оси цепи $H = -\sum_n Ep\cos\chi_n$, а в уравнение — член, описывающий диссипацию, который в общем случае можно считать пропорциональным скорости поворота. Тогда уравнение примет вид

$$v_0^2\chi_{\xi\xi} - \chi_{tt} + \gamma\chi_t = \omega_0^2\sin 2\chi + Ep\sin\chi, \qquad (14.12.10)$$

где γ — коэффициент диссипации. Его точное решение имеет тот же вид, что и для свободных дефектов, но скорость уже будет не свободным параметром, а определяется величиной поля и параметрами системы

$$V_E = V_0/\sqrt{1+\alpha^2/E^2}, \qquad (14.12.11)$$

где $\alpha = \sqrt{2}\gamma\omega_0/p$.

В работе [462] развивалась принципиально иная концепция протонной проводимости, в которой предполагается не двухстадийный (протон плюс дефект), а одностадийный процесс. Протонный дефект H_3O^+ в таком подходе рассматривался как полярон, прохождение которого не вызывает никакой перестройки цепи. Возможно, что в определенных химических структурах [614, 544] имеет место именно такой процесс, однако экспериментально установлено, что во льду подвижность дефектов на порядок меньше подвижности протонов [109], поэтому и в тонких пленках воды и в цепях Бернала — Фаулера резонно рассматривать протонный перенос именно как двухстадийный акт. А поскольку дефекты Бьеррума — более медленные квазичастицы, то величина тока должна лимитироваться ими и именно они будут определять характер проводимости в тонких слоях воды на поверхности СП керамик. Более того, и концентрация их в водных системах на пять порядков выше, чем ионных дефектов [109].

Однако, как показано в [213], существует определенное критическое поле, после которого характер проводимости меняется и она определяется уже протонами. Происходит это из-за того, что с увеличением поля минимум $\chi^0 = \pi$ исчезает и поворот молекул в первоначальное положение происходит сразу же после прохождения протона из-за малейших флуктуаций.

Из условия $\partial H/\partial\chi = 0$ можно определить положение максимума, барьера между χ^0 и $\tilde{\chi}^0$:

$$\chi_{\max} = \arccos\frac{-Ep}{2(\varepsilon + 3p^2/a^3)}, \qquad (14.12.12)$$

а при $\chi_{\max} = \pi$ найти величину критического поля

$$E_c = \frac{2}{p}\left(\varepsilon + \frac{3p^2}{a^3}\right), \qquad (14.12.13)$$

поскольку положение $\chi^0 = \pi$ при этом перестает быть положением равновесия.

Следовательно, на вольт-амперной характеристике должен быть излом, разделяющий области с различным характером проводимости.

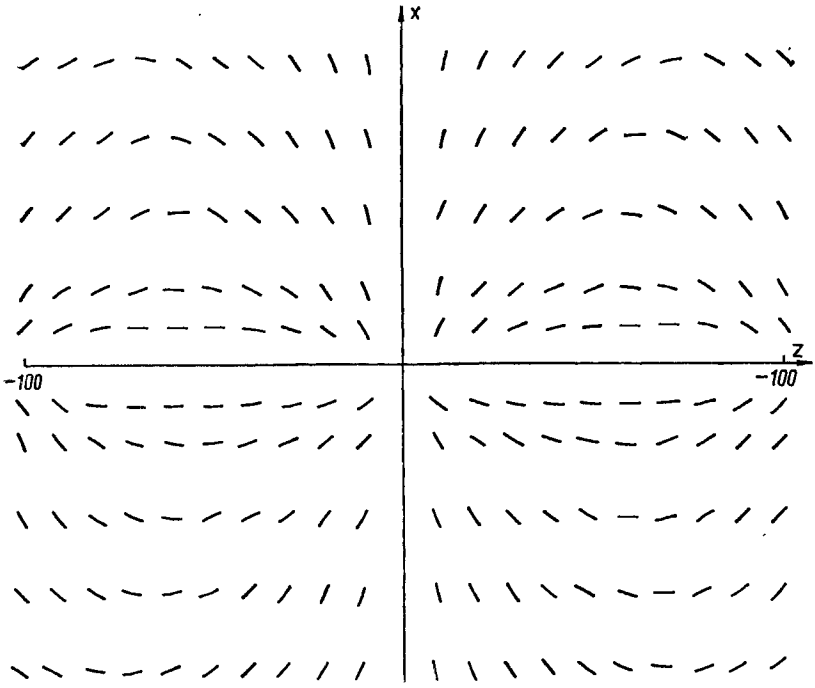


Рис. 14.29. Электрическое поле молекулярной цепи с дефектом Бьеррума в центре.
Штрихи показывают направление напряженности в данной точке.

Отметим также, что в докритической области легко установить форму зависимости тока от поля:

$$j = eCV_E = \frac{eCV_0E}{\sqrt{\alpha^2 + E^2}}, \qquad (14.12.14)$$

куда входит суммарная концентрация протонов и дефектов Бьеррума C, поскольку единичный протонный заряд e переносится именно такой парой. Отсюда удельная электропроводность зависит от E как

$$\sigma = \frac{eCV_0}{\sqrt{\alpha^2 + E^2}}, \qquad (14.12.15)$$

Отметим еще одно интересное свойство дефектов Бьеррума. Как показано в работе [214], цепочка дипольных молекул, в которой есть дефекты, создает электрическое поле такой же конфигурации, как и точечный заряд, находящийся на месте дефекта Бьеррума (рис. 14.29). Значит, последний может быть ловушкой для заряда и переносится вместе с дефектом вдоль цепи. Причем L-дефект создает поле, аналогичное полю отрицательного заряда, и, следовательно, захватывает положительный заряд — протон, а D-дефект захватывает электрон. Знаки зарядов, которые можно приписать дефектам Бьеррума, подтверждают оценки Эйгена и Майера [373] и концепцию

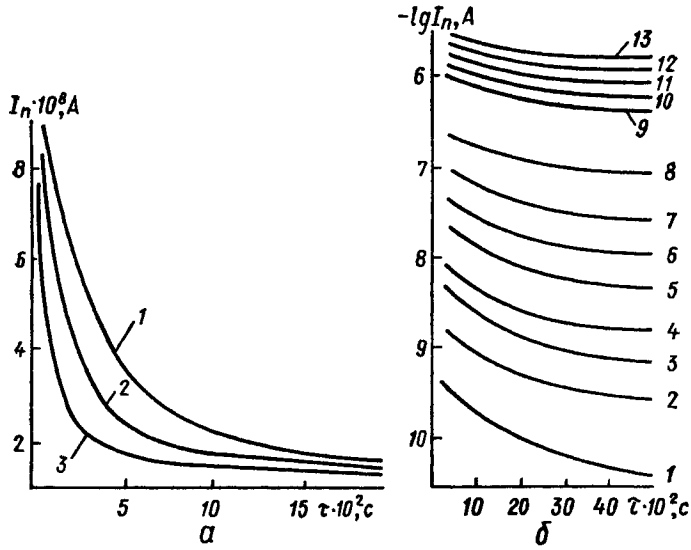


Рис. 14.30. Последовательно снятые (*1—3*) зависимости (*а*) тока от времени при постоянной влажности $p/p_s = 0{,}22$ и зависимости (*б*) тока от времени, измеренные при значениях адсорбции воды (г/г SiO_2):
1 — 0,0045; *2* — 0,0092; *3* — 0,0127; *4* — 0,0165, *5* — 0,0220, *6* — 0,0254; *7* — 0,0307; *8* — 0,0389; *9* — 0,0541; *10* — 0,0625; *11* — 0,0983; *12* — 0,1193; *13* — 0,1520.

Н. Д. Соколова [233] о переносе одной части заряда протоном (дыркой) и оставшейся части D (L)-дефектом, в результате чего цепь возвращается в исходное состояние.

Кроме того, имеются данные, согласно которым проводимость электронов в воде заметно превышает проводимость всех других ионов, за исключением H_3O^+ и OH^- [189].

Механизм Гроттгуса, на котором построена солитонная модель протонной проводимости, для электронов неприменим. Можно предположить, что электроны, как более легкие по сравнению с протонами, эффективнее захватываются D-дефектами, и объяснить этим высокую электронную проводимость.

В заключение отметим, что необходимо методом вычислительного эксперимента исследовать влияние конкретной поверхности СП керамик на молекулярно-статистические характеристики водных слоев, расположенных на этих поверхностях (рис. 14.30). Проводя перколяционный анализ, можно оценить вероятность образования цепочек водородных связей, и эта вероятность может быть различной в зависимости от внешних условий (влажности, давления, температуры и т. д.). Требует также дальнейшего исследования зависимость проводимости ионов H^+ и OH^- от температуры. Кроме того, аномальна зависимость подвижности H^+ и OH^- и от давления, которая в противоположность зависимости для других ионов возрастает при увеличении давления. Следует также отметить, что в принципе не требуется

образования устойчивых цепочек водородных связей для многократного переноса по ним зарядов. Это может быть динамический процесс рождения и разрушения (в результате теплового движения молекул H_2O) одновременно многих цепочек водородных связей. Важно, чтобы всегда, в каждый момент времени существовало определенное среднее количество таких оптимальных цепочек водородных связей, которые могут служить своего рода каналами высокой проводимости, а возможно, при определенных строго заданных условиях и СП.

Таким образом, аномальная высокотемпературная СП Y — Ba — Cu — O керамик, возможно, объясняется образованием водородносвязанных цепей на их поверхности или в межфазном пространстве. Падение сопротивления при комнатной температуре может происходить вследствие возникновения протонного тока, описываемого моделью солитонной проводимости, а также электронного тока, обусловленного захватом и переносом электронов дефектами Бьеррума.

† Оценить удельное сопротивление можно по формулам, полученным для электропроводности бьеррумовских дефектов [213], и сравнить его значение с экспериментальными результатами [452]. Поскольку концентрация дефектов Бьеррума на пять порядков выше концентрации ионных дефектов [109], то именно они являются основными носителями тока. Их подвижность

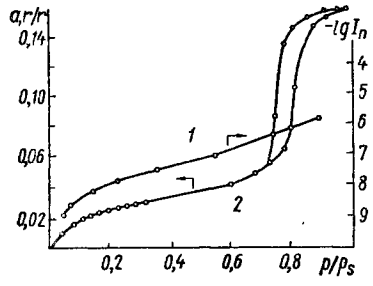
$$\lambda = \frac{V_E}{E} = \frac{V_0}{\sqrt{\alpha^2 + E^2}} \qquad (14.12.16)$$

связана с электропроводностью σ простым соотношением: $\sigma = eC\lambda$. Здесь e — заряд частицы, который выберем равным заряду электрона; $C = 10^{-5}$ моль/л — концентрация дефектов Бьеррума; $\lambda = 2 \cdot 10^4$ см^2/(В · с) — их подвижность [109]. Используя эти числовые значения, получаем удельное сопротивление $\rho = \sigma^{-1} = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Ом · см, что совпадает с его минимальным значением для $YBa_2Cu_3O_y$, полученным экспериментально в [452].

Таким образом, когда при комнатной температуре «обычное» сопротивление СП керамики резко возрастает, в игру включается проводимость, обусловленная движением дефектов Бьеррума в тонких слоях воды на поверхности и в порах образца [10, 11]. Именно она приводит к аномальному падению сопротивления, но только в увлажненных образцах, в то время как в сухих сопротивление резко возрастает. Очевидно, следует ожидать, что через определенное время, необходимое для высушивания увлажненного образца, эта аномальность исчезнет и сопротивление будет возрастать с увеличением температуры обычным образом.

§ 13. Перенос протона в водных системах вблизи реальной поверхности

Экспериментально установлено, что для раствора электролита, заполняющего капиллярную систему, характерно увеличение удельной электропроводности по сравнению с объемной фазой. Для ка-



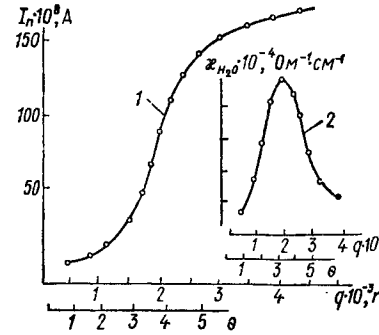


Рис. 14.31. Изотерма адсорбции паров воды пористым стеклом с $r = 4{,}1$ нм (*1*) и зависимость силы тока от влажности (*2*) [183].

Рис. 14.32. Зависимость силы тока (*1*) и условной удельной электропроводности (*2*) от полного содержания воды в межэлектродном пространстве и степени заполнения пористого стекла ($r = 4{,}1$ нм).

пиллярных систем коэффициент удельной электропроводности увеличивается по сравнению с объемной фазой (рис. 14.31, 14.32). Запишем его зависимость от эффективного размера капилляра H, который определяется отношением объема капилляра к эффективной площади сечения:

$$\varkappa = \varkappa_B + \frac{k}{H}. \qquad (14.13.1)$$

Здесь $\varkappa_B$ — коэффициент удельной электропроводности в объемной фазе; k — коэффициент удельной поверхностной проводимости.

Рассмотрим возможные механизмы, которые приводят к проявлению эффекта поверхностной проводимости. Коэффициент удельной электропроводности связан с концентрациями n_i носителей заряда q_i и их подвижностями u_i:

$$\varkappa_B = \sum_i q_i n_i u_i. \qquad (14.13.2)$$

Для простоты возьмем бинарную систему при бесконечном разведении (полностью диссоциированный электролит). В этом случае при учете условия электронейтральности

$$q_1 n_1 - q_2 n_2 = 0. \qquad (14.13.3)$$

Из (14.13.2) следует

$$\varkappa_{1з} = q_1 n_1 (u_1 + u_2). \qquad (14.13.4)$$

Величина $\Lambda = \frac{\varkappa_{1з}}{q_1 n_1}$ называется эквивалентной электропроводностью u. Как видно из (14.13.4), она определяет суммарную подвижность ионов в растворе.

Рассмотрим цилиндрический капилляр, поверхность которого заряжена, причем величина поверхностного заряда будет η_0. Тогда

условие электронейтральности (14.13.3) изменится (полагаем, что знак заряда поверхности совпадает с зарядом q_2):

$$q_1 n_1 - q_2 n_2 - \frac{2\eta_0}{r} = 0. \qquad (14.13.5)$$

Здесь r — радиус цилиндрического капилляра. Подставляя (14.13.5) в (14.13.2), находим с учетом (14.13.4) коэффициент удельной электропроводности в цилиндрическом капилляре

$$\varkappa = \varkappa_B + \frac{2\eta_0 n_1}{r}. \qquad (14.13.6)$$

Из сравнения (14.13.6) и (14.13.1) следует $k = 2\eta$, n_1. В выбранной модели эффект поверхностной проводимости связан с увеличением количества носителей заряда в капиллярных системах по сравнению с объемной фазой. Последовательное изучение этого механизма выполнил Бикерман.

Рассмотренный механизм достаточно прост и описывает экспериментальную зависимость (14.13.1). Вместе с тем расчеты коэффициента удельной поверхностной проводимости в рамках этой модели приводят к систематическому занижению его значений по сравнению с опытными данными. Вместе с тем экспериментальные исследования показывают, что эффект увеличения проводимости вблизи границы наблюдается и в том случае, когда $\eta_0 = 0$. Поэтому можно ожидать, что в капиллярных системах реализуется дополнительный механизм, который дает вклад в поверхностную проводимость.

Допустим, что изменение структуры воды вблизи поверхности может привести к увеличению проводимости. Для определенности рассмотрим цилиндрический капилляр радиуса r и положим, что изменяется проводимость в приповерхностном слое толщиной Δr. Тогда коэффициент удельной электропроводности в капилляре

$$\varkappa = \varkappa_B + \frac{2\Delta r\,(\varkappa_W - \varkappa_B)}{r}. \qquad (14.13.7)$$

Снова получили зависимость типа (14.13.1). Для использования (14.13.7) необходимо развить микроскопический подход, который позволил бы выделить физический механизм изменения проводимости приповерхностных слоев водных систем (рис. 14.33, 14.34).

Известно, что чистой воды в принципе нет, так как в ней всегда находятся ионы гидроксила и гидроксония — продукты автодиссоциации ее молекул:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Особенность взаимодействия протонов с молекулой H_2O приводит к тому, что наряду с диффузионным переносом иона оксония возможен процесс обмена протоном между этим ионом и одной из окружающих его молекул H_2O:

$$H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+.$$

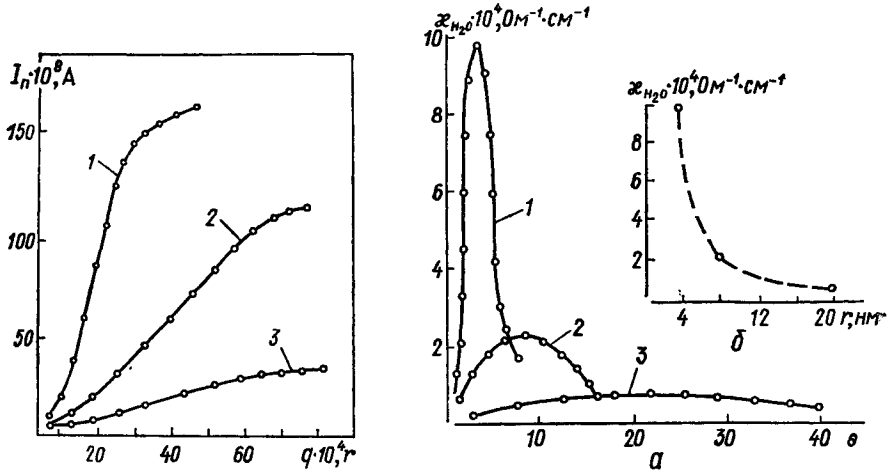


Рис. 14.33. Зависимости силы тока от полного содержания воды в пористых стеклах [183]:

1 — $r = 4{,}1$ нм; *2* — 8,2; *3* — 20,1.

Рис. 14.34. Зависимости условной удельной электропроводности воды (*а*), адсорбированной в пористых стеклах, от степени заполнения и зависимость (*б*) максимальной величины $\varkappa_{H_2O}$ от r:

1—3 — см. рис. 14.33.

Возможен также процесс переноса иона гидроксила за счет обмена протоном:

$$H_2O + OH^- \rightarrow OH^- + H_2O.$$

Эта особенность водных систем приводит к тому, что подвижность ионов оксония и гидроксила на порядок превышает подвижность остальных ионов. Перколяционный анализ показывает, что в жидкой воде можно выделить сильно связанные линейные цепочки молекул H_2O. Для таких систем выше было развито представление о коллективном механизме переноса протона.

Остановимся на простой модели взаимодействия протона с ионами гидроксила в цепочке молекул H_2O. Потенциальная энергия протонной подсистемы имеет вид

$$W = \varepsilon \sum_i \{(1 - x_{i+1})^2 + \delta (x_{i+1} - x_i)^2\}. \qquad (14.13.8)$$

Здесь $x_i = \dfrac{u_i}{u_0}$; $\delta = \dfrac{m\omega^2 u_0^2}{2\varepsilon}$. При $\delta \gg 1$ возможен переход к континуальному приближению, в котором уравнения движения можно решить. В полученном решении солитонного типа энергия возбуждения

$$E = \frac{8}{3} \varepsilon \sqrt{\delta}. \qquad (14.13.9)$$

Для оценки параметров в рассмотренной модели рассмотрим комплексы $H_2O...H...OH_2$. В приближении (14.13.8) потенциальная энергия протонной подсистемы имеет вид

$$\varphi(x) = \varphi_0 + \varepsilon[2(\delta - 1) + x^2]x^2. \qquad (14.13.10)$$

Из (14.13.10) следует, что континуальное приближение применимо только в случае, когда кривая потенциальной энергии протона в поле неподвижных молекул H_2O характеризуется одним минимумом, т. е. при переносе протона отсутствует переход через энергетический барьер.

Для определения энергии протона в зависимости от его положения использовалась поляризационная модель молекулы H_2O. Выполненный расчет показал, что в рамках этой модели барьер на потенциальной кривой исчезает при расстояниях между атомами кислорода $2{,}6\ \text{Å} < L < 2{,}7\ \text{Å}$. Полная стабилизация комплекса достигается при $L = 57$ Å. Параметры (14.13.10) оценивались при $L = 2{,}6$ Å. В этом случае потенциальная энергия протона (энергия, ккал/моль; расстояние Å)

$$\varphi(u) = 58{,}3u^2 + 2166{,}7u^4. \qquad (14.13.11)$$

Из (14.13.10) имеем

$$u_1^2 = (1 - \delta)u_0^2, \qquad (14.13.12)$$

где u_1^2 определяется из условия экстремума (14.13.11): $u_1 = -0{,}015$. Выражения (14.13.10) и (14.13.11) не позволяют одновременно определить параметры δ и u_0. Вместе с тем, как уже отмечалось, эксперимент показал, что размер солитона составляет порядка трех молекулярных диаметров. Используя полуширину солитонного возбуждения, можно оценить, что $\delta \approx 2$. Тогда энергия покоящегося солитона $E_s = 0{,}02$ ккал/моль. Из теории переходного состояния следует, что в рамках рассматриваемой модели скорость переноса протона определяется таким образом:

$$k_0 = \omega_0 e^{-\frac{E_s}{kT}}. \qquad (14.13.13)$$

Здесь $\omega_0 = \sqrt{4\varepsilon/mn_0^2}$.

При выбранных значениях параметров $\omega_0 \sim 10^7\ \text{с}^{-1}$, что и определяет согласно (14.13.13) константу скорости переноса протона.

Таким образом, перенос протона в водных системах обусловлен коллективным явлением. Предельное значение подвижности протона не достигается в объемной фазе воды, так как тепловое движение разрушает устойчивость нитей проводимости. Вблизи поверхности структурная организация цепочек молекул H_2O сравнительно устойчива, кроме того, их средний размер увеличивается.

Глава 15

ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ И ПРОДУКТОВ ДИССОЦИАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Потенциал поверхности оксидов металлов в поляризационной модели

Как уже отмечалось, в настоящее время развиваются исследования свойств водных систем вблизи активных поверхностей. Наиболее удобная поверхность для исследования методами вычислительного эксперимента состоит из молекул H_2O, т. е. поверхность льда. В этом случае используются одни и те же потенциалы для описания взаимодействия молекул жидкости, молекул поверхности с молекулами жидкости. Другим интересным объектом исследования являются оксиды металлов, часть которых представляет собой ионные кристаллы, содержащие анионы кислорода O^{-2} и катионы соответствующих металлов. Здесь можно использовать единый потенциал U_{OO}, а получить необходимо потенциалы металл — металл U_{MM} и металл — кислород U_{MO}.

Поверхностным процессам, в частности гидратации оксидов металлов, посвящены многие теоретические и экспериментальные исследования [136, 230] в связи с широкой распространенностью оксидов в природе и технических процессах. Оксиды металлов составляют основу многих минералов. Они образуются на поверхности большинства металлов в естественных условиях. Оксиды металлов широко используются в промышленности, микроэлектронике, каталитических и адсорбционных процессах. Поверхностные процессы на оксидах относятся к числу наиболее распространенных и практически важных.

Оксиды магния широко применяются в технических процессах и экспериментальных исследованиях, так как он термостоек ($t_{пл} > > 980$ °С), устойчив (очень маленькая релаксация поверхностных слоев) и позволяет получить высокодисперсные материалы, что важно в адсорбционных и каталитических процессах. При гидратации оксида магния, как и других оксидов, образуется поверхностная гидроксильная пленка вследствие ионной диссоциации молекул H_2O, однако структура гидроксильного покрова, как свидетельствуют спектроскопические исследования [193, 265], для различных оксидов заметно отличается и существенно изменяется при термической обработке оксидов.

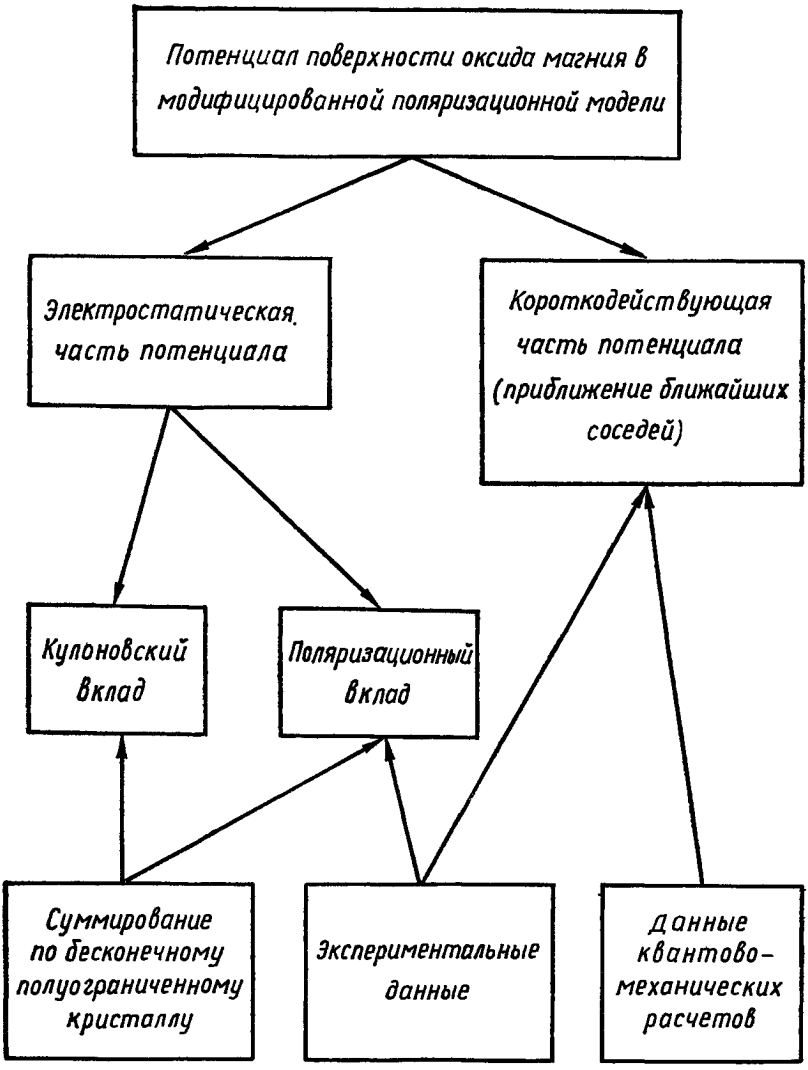


Рис. 15.1. Схема определения потенциала оксида магния в модифицированной поляризационной модели.

При исследовании поверхности процессов значительной проблемой является нахождение потенциала поверхности, который во многом определяет характер поверхностных процессов. Потенциал поверхности оксида магния находился согласно схеме, показанной на рис. 15.1. В этой схеме короткодействующая, отталкивательная часть потенциала учитывается для наибольшего кластера $N \times N \times M$ ионов, а кулоновский и поляризационный вклады учитываются полностью суммированием по полубесконечному кристаллу.

Кристалл MgO имеет простую кубическую решетку (рис. 15.2), а реальная поверхность кристалла представляет собой, очевидно, сложную совокупность различных граней кристалла. Основной вклад в эту совокупность вносят, естественно, низкоиндексные грани: (001), (110), (101), (111) (рис. 15.3). Рассчитывались поверхностные потенциалы именно этих граней, так как структура их заметно отличается и они наиболее вероятны при сколе кристалла.

Результаты квантовомеханических исследований основаны на том, что кристалл MgO является ионным кристаллом с зарядами $q = \pm 1{,}96e$. Таким образом, применение схемы модифицированной поляризационной модели с анионами кислорода O^{2-} в данном случае достаточно оправдано.

Потенциал поверхности запишем в виде суммы кулоновского, поляризационного и отталкивательного вкладов соответственно

$$U^S_{MgO} = U_q + U_M + U_r. \qquad (15.1.1)$$

Короткодействующий вклад U_r обычно рассчитывают в приближении ближайших соседей для небольшого кластера, а электростатические вклады правильнее определять суммированием по всем зарядовым и дипольным центрам полубесконечного кристалла.

Рассмотрим процедуру суммирования на примере (001)-грани кристалла MgO. Потенциал системы зарядов определяется уравнением Пуассона — Больцмана с периодическими граничными условиями

$$\Delta\psi(x, y, z) = -4\pi\rho(x, y, z), \qquad (15.1.2)$$

где $\rho(x, y, z)$ — плотность зарядов. Для (001)-поверхности MgO заряды расположены в плоскостях XY на расстоянии $a/2$ друг от друга (a — постоянная решетки). Расстояние между зарядами одного знака равно a как в плоскости XY, так и между плоскостями. Расстояние между плоскостями равно $a/2$ (см. рис. 15.2).

Плотность зарядов для (001)-грани записывается в виде

$$\rho(x, y, z) = q\delta(z)\left\{\sum_{k=-M}^{M}\sum_{n=-M}^{M}\delta(x - ka)\,\delta(y - ka) - \right.$$

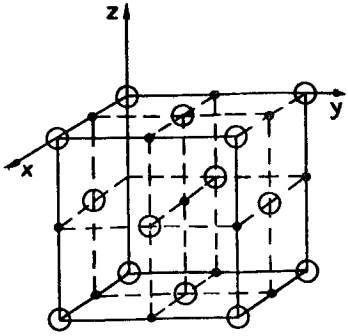
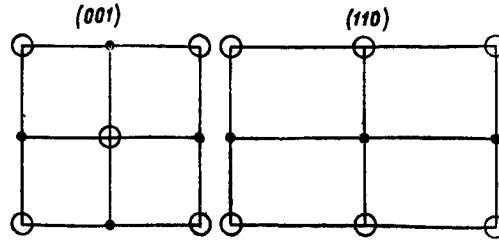


Рис. 15.2. Структура кристалла MgO.

Рис. 15.3. Структура (001) и (110) граней кристалла MgO:

○ — анион кислорода O^{2-}; ● — катион Mg^{2+}.



$$- \sum_{k=-M}^{M} \sum_{n=-M}^{M} \delta(x-ka)\,\delta\left(y+\frac{a}{2}-na\right) + \sum_{k=-M}^{M} \sum_{n=-M}^{M} \delta\left(x+\frac{a}{2}-ka\right) \times$$

$$\times\, \delta\left(y+\frac{a}{2}-na\right) - \sum_{k=-M}^{M} \sum_{n=-M}^{M} \delta\left(x+\frac{a}{2}-ka\right) \delta(y-na)\Bigg\}. \quad (15.1.3)$$

Для бесконечной плоской решетки $M \to \infty$. Преобразуя (15.1.3), получаем

$$\rho(x, y, z) = q\delta(z) \sum_{k=-M}^{M} \left[\delta(x-ka) - \delta\left(x+\frac{a}{2}-ka\right)\right] \times$$

$$\times \sum_{n=-M}^{M} \left[\delta(y-na) - \delta\left(y-\frac{a}{2}-na\right)\right]. \quad (15.1.4)$$

Следствием симметрии кристалла MgO является периодичность плотности зарядов и потенциала системы. Их разложение в ряд Фурье запишем в виде

$$\rho(x, y, z) = \sum_{k,n} \rho_{k,n}(z)\, e^{2\pi i \frac{kx+ny}{a}}, \quad (15.1.5)$$

$$\psi(x, y, z) = \sum_{k,n} \psi_{k,n}(z)\, e^{2\pi i \frac{kx+ny}{a}}, \quad (15.1.6)$$

а производные потенциала соответственно равны

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\, \psi(x, y, z) = \sum_{k,n} \psi_{k,n}(z) \left(\frac{2\pi i k}{a}\right)^2 e^{2\pi i \frac{kx+ny}{a}}. \quad (15.1.7)$$

Подставляя (15.1.7) и (15.1.5) в (15.1.2), получаем уравнение для коэффициентов фурье-преобразования

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\, \psi_{k,n}(z) - \frac{4\pi}{a^2}(k^2+n^2)\, \psi_{k,n}(z) = -4\pi\rho_{k,n}(z), \quad (15.1.8)$$

где $\psi_{k,n}(z) \to 0$ при $z \to \pm\infty$.

Для определения коэффициентов разложения в ряд Фурье плотности заряда воспользуемся уравнением (15.1.4) и, используя представление δ-функции в виде интеграла Фурье, получаем

$$\rho_m(y, z) = q\delta(z) \sum_{k=-M}^{M} \frac{1}{2Ma} \int_{-Ma}^{Ma} e^{-2\pi i k \frac{k}{a}} \left[\delta(x-ka) - \delta\left(x+\frac{a}{2}-kx\right)\right] \times$$

$$\times\, dx \sum_{n=-M}^{M} \left[\delta(y-na) - \delta\left(y+\frac{a}{2}-na\right)\right].$$

Далее

$$\rho_m(y, z) = q\delta(z)\, \frac{1}{2Ma} \sum_{k=-M}^{M} [e^{-2\pi i m k} - e^{-2\pi i m k} e^{\pi i m}] \times$$

$$\times \sum_{n=-M}^{M} \left[\delta(y-na) - \delta\left(y+\frac{a}{2}-na\right)\right].$$

Применяя равенства $e^{2\pi im} = 1$ и $e^{\pi im} = (-1)^m$, находим

$$\rho_m(y, z) = q\delta(z)\frac{1-(-1)^m}{a}\sum_{n=-M}^{M}\left[\delta(y-na)-\delta\left(y+\frac{a}{2}-na\right)\right].$$

Проведя аналогичное преобразование по переменной y, окончательно получаем

$$\rho_m(y, z) = \frac{q}{a^2}\delta(z)[1-(-1)^k][1-(-1)^n]. \qquad (15.1.9)$$

Подставляя (15.1.9) в (15.1.8), имеем уравнение для определения коэффициентов разложения потенциала в ряд Фурье:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi_{k,n}(z) - \frac{4\pi}{a^2}(k^2+n^2)\psi_{k,n}(z) = -\frac{4\pi q\delta(z)}{a^2}[1-(-1)^k][1-(-1)^n]. \qquad (15.1.10)$$

Решение уравнения (15.1.10) имеет вид

$$\psi_{k,n}(z) = \frac{q}{a}[1-(-1)^k][1-(-1)^n]\frac{e^{-2\pi\sqrt{k^2+n^2}\frac{|z|}{a}}}{\sqrt{k^2+n^2}}. \qquad (15.1.11)$$

Подставляя (15.1.11) в (15.1.6), находим потенциал плоскости для грани (001) кристалла MgO:

$$\psi_s(x, y, z) = \frac{q}{a}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{[1-(-1)^k][1-(-1)^n]}{\sqrt{k^2+n^2}}\times$$
$$\times e^{-2\pi\sqrt{k^2+n^2}\frac{|z|}{a}} e^{2\pi i\frac{kx+ny}{a}}. \qquad (15.1.12)$$

Дальнейшие преобразования приводят к формуле для потенциала плоскости

$$\psi_s(x, y, z) = \frac{16q}{a}\sum_{k,n=1}^{\infty}\frac{\cos 2\pi(2k-1)\frac{x}{a}\cos 2\pi(2n-1)\frac{y}{a}}{\sqrt{(2k-1)^2+(2n-1)^2}}\times$$
$$\times e^{-2\pi\sqrt{(2k-1)^2+(2n-1)^2}\frac{|z|}{a}}. \qquad (15.1.13)$$

Суммируя по плоскостям вдоль оси z, получаем выражение для кулоновского потенциала поверхности полукристалла

$$\psi_T(x, y, z) = \frac{16q}{a}\sum_{k,n=1}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}(-1)^m\frac{\cos 2\pi(2k-1)\frac{x}{a}\cos 2\pi(2n-1)\frac{y}{a}}{\sqrt{(2k-1)^2+(2n-1)^2}}\times$$
$$\times e^{2\pi\sqrt{(2k-1)^2+(2n-1)^2}\left|\frac{z}{a}+\frac{mz}{a}\right|}. \qquad (15.1.14)$$

Из формулы (15.1.14) следует, что кулоновский потенциал поверхности экспоненциально убывает по мере удаления от границы.

Для грани (110) плотность зарядов записывается в виде

$$\rho(x, y, z) = q\delta(z) \sum_{k,n=M}^{M} \delta\left(x - ka\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\left[\delta(y - na) - \delta\left(y + \frac{a}{2} - na\right)\right]. \quad (15.1.15)$$

Процедура расчета, аналогичная представленной для грани (110), приводит к таким результатам для потенциала поверхности:

$$\psi_s(x, y, z) = \frac{q\sqrt{2}}{a} \sum_{k,n=-\infty}^{\infty} \frac{1 - (-1)^n}{\sqrt{2k^2 + n^2}} e^{2\pi\sqrt{2k^2+n^2}\frac{|z|}{a}} e^{2\pi i \frac{\sqrt{2}kx + ny}{a}} \quad (15.1.16)$$

и потенциала полукристалла

$$\psi_T(x, y, z) =$$

$$= \frac{8\sqrt{2}q}{a} \sum_{k,n=1}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{\cos 2\pi k\left(\frac{x}{a} + \sqrt{2}[1 - (-1)^m]/8\right)\cos 2\pi(2n-1)\frac{y}{a}}{\sqrt{2k^2 + (2n-1)^2}} \times$$

$$\times e^{-2\pi\sqrt{2k^2+(2n-1)^2}\left|\frac{z}{a} + m\frac{\sqrt{2}}{a}\right|}. \quad (15.1.17)$$

Зависимость кулоновских потенциалов поверхности для граней (001) и (110) кристалла MgO от расстояния до поверхности показана на рис. 15.4.

Вследствие поляризации анионов кислорода и нескомпенсированности ионного окружения на ионах кислорода в поверхностных слоях наводятся поляризационные дипольные моменты. Наведенные дипольные моменты особенно велики в первом поверхностном слое, они быстро уменьшаются по мере передвижения в глубь кристалла. Поле диполей также вносит заметный вклад с поверхностный потенциал кристалла. Поле диполей является более быстро спадающей функцией, чем поле зарядов, однако и в этом случае желательно использовать суммирование полей по всему полукристаллу, а не ограничиваться приближением ближайших соседей.

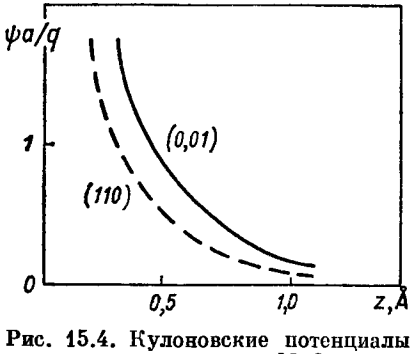


Рис. 15.4. Кулоновские потенциалы поверхности кристалла MgO.

Для определения поверхностного потенциала диполей использовалась процедура, аналогичная указанной выше. Диполи при этом моделировались двумя зарядами, находящимися на расстоянии σ друг от друга. При $\sigma \to 0$ имеем точечный диполь. Потенциал системных зарядов, как и в предыдущем случае, определяется уравнением Пуассона — Больцмана (15.1.2), а плотность зарядов в пределах плоскости записывается

в виде суммы подрешеток зарядов разного знака. Для грани (001) кристалла MgO имеем

$$\rho(x, y, z) = q[\delta(z) - \delta(z - \sigma)] \times$$
$$\times \sum_{k=-M}^{M} \sum_{n=-M}^{M} \left[\delta(x - ka)\,\delta(y - na) + \delta\left(x + \frac{a}{2} + ka\right)\delta\left(y + \frac{a}{2} - na\right)\right]. \quad (15.1.18)$$

Для дипольного потенциала грани (001) поверхности получаем

$$\psi(x, y, z) = \operatorname{sign}(z)\,\frac{2\pi\mu}{a^2} \sum_{k,n=1}^{\infty} [1 + (-1)^{k+n}] \cos 2\pi k \frac{x}{a} \times$$
$$\times \cos 2\pi n \frac{y}{a}\, e^{-2\pi\sqrt{k^2+n^2}\frac{|z|}{a}}. \quad (15.1.19)$$

Выражение для дипольного потенциала поверхности полубесконечного кристалла находим суммированием потенциалов (15.1.18) по слоям вдоль оси z. Для граней (001) и (110) поверхности получаем соответственно

$$\psi^m_{001}(x, y, z) = \operatorname{sign}(z)\,\frac{8\pi\mu}{a^2} \sum_{k,n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m [1 + (-1)^{k+n} \times$$
$$\times \cos 2\pi k \frac{x}{a} \cos 2\pi n \frac{y}{a}\, e^{-2\pi\sqrt{k^2+n^2}\left|\frac{z}{a} + \frac{ma}{2}\right|}, \quad (15.1.20)$$

$$\psi^m_{110}(x, y, z) = \operatorname{sign}(z)\,\frac{4\sqrt{2}\,\pi\mu}{a^2} \sum_{k,n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m [1 (-1)^{k+n}] \times$$
$$\times \cos 2\pi k \frac{x}{a} \cos 2\pi n \frac{y}{a}\, e^{-2\pi\sqrt{k^2+n^2}\left|\frac{z}{a} + \frac{m\sqrt{2}}{a}\right|}. \quad (15.1.21)$$

На рис. 15.5 показана зависимость потенциалов диполей от расстояния к поверхности, рассчитанных по формулам (15.1.20) и (15.1.21).

Таблица 15.1. Дипольные моменты поверхностных слоев кристалла оксида магния *

Слой	Грань кристалла	
	(001)	(110)
1	0,07329	0,00884
2	0,00022	0,00256
3	0,00063	0,00707

* В единицах D (квантовомеханические расчеты дают значение порядка 0,10).

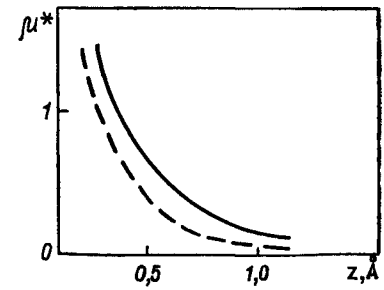


Рис. 15.5. Дипольные потенциалы поверхности кристалла оксида магния.

При этом дипольные моменты по слоям (табл. 15.1) рассчитывались в рамках модифицированной поляризационной модели для кристалла размером 8 × 8 × 5 ионов.

Общий потенциал поверхности определяется суммой кулоновского, дипольного поляризационного и отталкивательного вкладов (см. рис. 15.1). При этом использовались квантовомеханические данные для равновесного комплекса $Mg^{2+}...OH_2$.

§ 2. Свойства молекулы воды и димера воды в однородном электрическом поле

Молекула H_2O является электрически нейтральной, однако она отличается сложным распределением электронной плотности. Квантовомеханические расчеты структуры и электронной плотности свидетельствуют о том, что эти характеристики молекулы H_2O определяются в основном гибридизацией атома O. Вследствие этого молекула H_2O имеет валентный угол 104,5°, близкий к тетраэдрическому 109°, характерному для гомологов молекулы воды — H_2S, H_2Se, H_2Te. Две гибридные орбитали уходят на образование ковалеитной связи с атомами H, а на двух остальных расположены неподеленные электронные пары атома O. Неподеленные пары оказывают влияние на суммарный дипольный момент молекулы H_2O, участвуют в образовании водородных связей.

Вследствие такой структуры многие модели молекулы имеют вид треугольной пирамиды тетраэдрического типа, по углам которой располагаются четыре заряда: два положительных и два отрицательных. Кроме четырехзарядовых моделей молекулы H_2O, существуют модели, содержащие большое количество зарядов. Это связано с тем, что молекула H_2O, кроме дипольного, обладает квадрупольным и октупольным моментами (см., например, [109, 216]), которые также являются аномальными в ряду химических и изоэлектронных гибридов (CH_4, NH_3, HF).

Таким образом, во внешних электрических полях молекула H_2O ведет себя прежде всего как молекула, обладающая мультипольными электрическими моментами, которые подвержены значительным изменениям в результате высокой подвижности молекулы H_2O, ее способности значительно изменять свою геометрию.

У молекулы H_2O в результате sp^3-гибридизации наиболее прочные ковалентные связи наблюдаются среди гомологов ряда H_2X, о чем свидетельствуют экспериментальные данные о частотах нормальных колебаний, вращений и электронных переходов. Вместе с тем молекула H_2O способна к большим и разнообразным деформациям под влиянием внешних воздействий.

Значительное влияние электрического поля, поля ионов, кулоновского поля поверхности связано также с заметной поляризуемостью молекулы H_2O. В жидкой воде под влиянием соседних молекул H_2O и образующейся сетки водородных связей дипольный момент молекулы H_2O имеет значение порядка $2{,}5D$, что значительно выше, чем для свободной молекулы воды $1{,}85D$.

Особенно сильное влияние внешних полей сказывается на процессах, в которых происходит самодиссоциация молекул воды. В жидкой воде ее лучше всего представить схемой

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-, \qquad (15.2.1)$$

Константа равновесия для этой реакции записывается в виде

$$K_W = ka^2_{H_2O} = a_{H_3O^+}a_{OH^-}, \qquad (15.2.2)$$

где a — активность частиц. Ионные производные воды (15.2.2) при 25 °С очень малы: $K_W = 10^{-14}$ моль^2/дм^6, что определяет очень малую проводимость воды, подверженной тщательной очистке. По величине проводимости можно определить степень очистки жидкой воды. Однако в сильных электрических полях, в растворах электролитов, вблизи поверхности ионных кристаллов равновесие реакции (15.2.1) сильно смещается вправо, поэтому растворы электролитов имеют высокую проводимость. Это явление используется во многих промышленных электрических процессах. На поверхности ионных кристаллов во влажной среде образуется гидроксильная пленка в связи с самодиссоциацией молекул H_2O на поверхности кристаллов под влиянием поля поверхности, причем в зависимости от состава и структуры поверхности эта пленка может иметь существенно различные молекулярные структуры, что хорошо видно на соответствующих ИК спектрах [152].

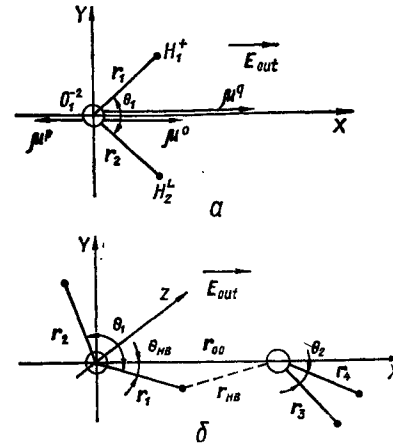


Рис. 15.6. Начальные конфигурации молекулы воды (*а*) и димера воды (*б*) при включении внешнего электростатического поля.

Таким образом, протекание многих природных, технологических, биологических процессов во многом определяется нежесткостью молекул H_2O, их высокой поляризуемостью и способностью к самодиссоциации с образованием ионных пар. Для описания таких процессов методами вычислительного эксперимента необходимо использовать так называемые мягкие модели воды. В гл. 9 описана одна из таких моделей — модифицированная поляризационная модель. В этой модели учтены поляризуемость и диссоциация молекулы H_2O. Кроме того, эта модель была доработана для включения влияния внешнего электрического поля в схему поляризационной модели. Начальные конфигурации молекулы и димера воды при включении внешнего электрического поля представлены на рис. 15.6.

Внешнее электрическое поле E_{out} влияет на молекулу H_2O в поляризационной модели двояким образом — действия на заряды на атомах кислорода (аддитивный вклад) и действия на поляризующийся анион кислорода (неаддитивный вклад).

Аддитивный вклад от внешнего электрического поля

$$U_E = -\mu_q \bar{\mathbf{E}}_{\text{out}} = -e(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)\mathbf{E}_{\text{out}}, \qquad (15.2.3)$$

где μ_q — зарядовый дипольный момент молекулы H_2O в поляризационной модели; $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ — радиус-векторы первого и второго протона. Для равновесной геометрии молекулы H_2O ($\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_0$, $\theta = \theta_0$) получаем

$$U_E = -2er_0 \cos\frac{\theta_0}{2} E_{\text{out}}. \qquad (15.2.4)$$

Поляризационный вклад в полную энергию молекулы H_2O определяется обычным образом (см. гл. 9), только в качестве поляризующего поля используется сумма внутреннего и внешнего электрических полей:

$$U_{\text{pol}} = \frac{1}{2}\mu_p \mathbf{E}_{\text{pol}} = -\frac{1}{2}\mu_p(\mathbf{E}_{\text{in}} + \mathbf{E}_{\text{out}}), \qquad (15.2.5)$$

где μ_p — поляризационный дипольный момент, который рассчитывается при включении внешнего электрического поля:

$$\mu_p = \alpha \mathbf{E}_{\text{pol}}. \qquad (15.2.6)$$

Тогда

$$U_{\text{pol}} = -\frac{1}{2}\alpha(E_{\text{in}} + E_{\text{out}})^2. \qquad (15.2.7)$$

Для равновесной структуры молекулы H_2O поляризационный вклад в полную энергию при наличии внешнего электрического поля запишется таким образом:

$$U_{\text{pol}} = -2\frac{\alpha e^2}{r_0^4} S^2(r_0) - 2\frac{\alpha e}{r_0^2}\cos\frac{\theta_0}{2} E_{\text{out}} S(r_0) - \frac{1}{2}\alpha E_{\text{out}}^2. \qquad (15.2.8)$$

Подобно этому определяется наличие внешнего электрического поля в схеме модифицированной поляризационной модели для димера воды.

Расчеты характеристик молекул и димера воды в электрическом поле проводились методом Монте-Карло при температурах —100,

Таблица 15.2. **Изменение характеристик молекулы воды в зависимости от напряженности электрического поля в рамках модифицированной поляризационной модели**

Характеристика	E, В/см				
	РС *	10^7	10^8	$0{,}5 \cdot 10^9$	10^9
r_1, Å	0,933	0,938	0,944	0,975	142,17
r_2, Å	0,933	0,938	0,944	0,975	1,012
cos θ	—0,242	—0,238	—0,188	0,004	0,579
μ^0, D	1,855	1,902	2,354	4,718	687,5
μ_p, D	3,664	3,657	3,359	1,929	1,054
μ_q, D	5,519	5,558	5,775	6,608	686,6

* РС — равновесная структура.

0 и 100 °С. При всех температурах изменялась напряженность электрического поля — 10^7, 10^8, $0{,}5 \cdot 10^9$ и 10^9 В/см соответственно. В каждом расчете генерировалось порядка $0{,}5 \cdot 10^6$ конфигураций. Результаты обработки полученных конфигураций для молекулы H_2O при температуре 0 °С представлены в табл. 15.2. В ней отражены результаты расчетов изменений средних значений длин связей, косинуса валентного угла и дипольных моментов молекулы H_2O при изменении напряженности электрического поля. Обозначения величин и направление вектора напряженности электрического поля показаны на рис. 15.2.

Из анализа табл. 15.2 следует основной вывод о том, что в электрическом поле напряженностью 10^9 В/см в рамках модифицированной поляризационной модели происходит диссоциация молекулы H_2O с образованием гидроксила иона и протона $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$.

Образующийся анион гидроксила имеет увеличенную длину OH-связи (1,054 Å) в этом электрическом поле. В небольших электрических полях 10^7 и 10^8 В/см характеристики молекулы H_2O изменяются незначительно и изотропно ($r_1 = r_2$). При увеличении напряженности электрического поля до $0{,}5 \cdot 10^9$ В/см существенно изменяются характеристики молекулы H_2O. Валентный угол уменьшается в 2,5 раза. В еще более сильном поле (10^9 В/см) происходит разрыв одной из связей (r_1) и молекула диссоциирует. Модельные значения порога диссоциации молекулы H_2O близки к экспериментальным значениям.

При анализе расчетов строились также гистограммы распределения указанных выше характеристик молекулы H_2O (рис. 15.7). Как уже отмечалось выше, отличия в характеристиках для полей 10^7 и 10^8 В/см незначительные. Видно, что при увеличении напряженности поля гистограмма сдвигается вправо, в строку большей длины связи. В нижней части рисунка представлена гистограмма, соответствующая процессу диссоциации молекулы H_2O по связи r_1. Штриховой линией показана гистограмма для связи r_2, которая не разрывается. В остальных случаях эти гистограммы для r_1 и r_2 совпадают. Волнистой линией ограничивается максимум гистограммы, выходящей за границы рисунка.

На рис. 15.8 и 15.9 представлены гистограммы соответственно для поляризационного и зарядового дипольных моментов молекулы H_2O, которые дополняют картину диссоциации молекулы H_2O в сильном электрическом поле. Гистограмма для поляризационного дипольного момента сдвигается влево (см. рис. 15.7). Поляризационный дипольный момент уменьшается, так как он направлен противоположно направлению поля (см. рис. 15.6, *а*). И наоборот, для дипольного зарядового момента гистограмма сдвигается вправо (рис. 15.8) и на самой нижней гистограмме явно наблюдается диссоциация молекулы H_2O.

Гистограммы для температуры —100 и 100 °С имеют такой же характер, с небольшими изменениями рассчитываемых величин в соответствии с величиной и направлением изменения температуры.

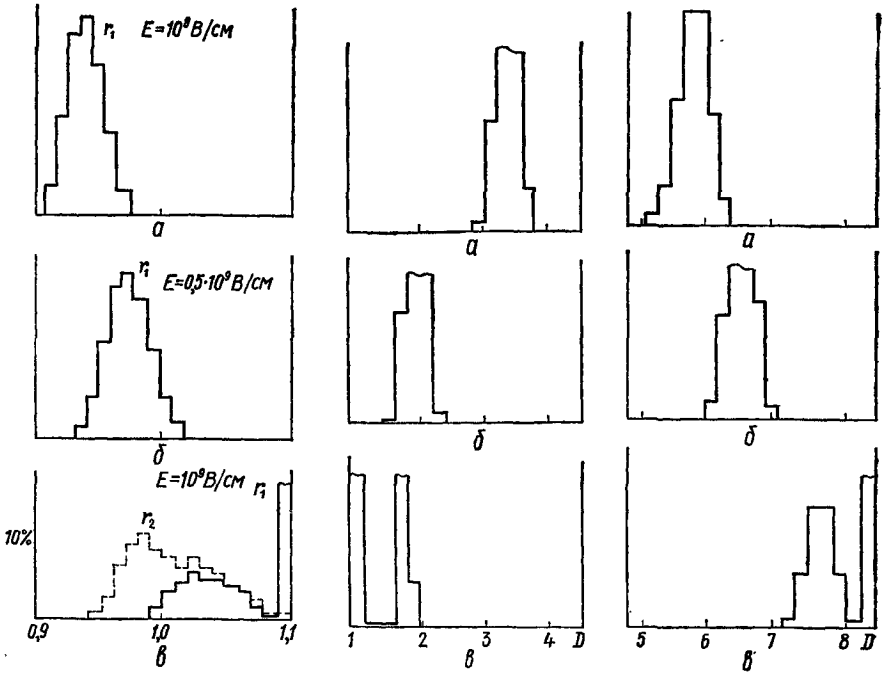


Рис. 15.7. Гистограммы распределения длины ОН-связи (r_1) для разных напряженностей электростатического поля.

Рис. 15.8. Гистограммы распределения поляризационного дипольного момента: значения E для *а*—*в* см. рис. 15.7.

Рис. 15.9. Гистограммы распределения зарядового дипольного момента: значения E для *а*—*в* см. рис. 15.7.

Для димера воды расчеты проводились таким же образом, с изменением температуры и направления электрического поля. Обозначения рассчитываемых величин и направления вектора направленности электрического поля показаны на рис. 15.6, *б*. Расчетные данные будут представлены также для температуры только 0 °С в связи с тем, что значения рассчитываемых величин изменяются от температуры меньше, чем от напряженности электрического поля.

Результаты расчетов средних значений характеристик димера воды для температуры 0 °С при различных направленностях электрического поля представлены в табл. 15.3. Как и в случае молекулы H_2O, диссоциация димера наблюдается в поле напряженностью, 10^9 В/см, но, естественно, с образованием аниона гидроксила и катиона гидроксила.

Димер воды имеет значительно менее жесткую структуру. Вследствие этого при изменении напряженности поля от 10^7 до 10^8 В/см заметно изменяется структура димера. В поле 10^8 В/см она становится заметно более сжатой, при этом уменьшаются расстояние кислород — кислород и длина водородной связи ($r_{НВ}$), уменьшаются валентные

Таблица 15.3 Изменения средних значений параметров димера воды при различной направленности внешнего электрического поля

Параметры	РС *	E, В/см		
		10^7	10^8	10^9
r_1, Å	0,933	0,965	0,987	12,72
r_2, Å	0,933	0,936	0,936	0,984
r_3, Å	0,933	0,943	0,946	0,948
r_4, Å	0,933	0,944	0,946	0,950
$r_{НВ}$, Å	2,100	1,883	1,765	11,803
r_{OO}, Å	2,985	2,830	2,737	11,059
θ_1	104	102	98	6
θ_2	104	103	103	104
$\theta_{НВ}$	8	8	6	6
μ_1^0, D	1,855	2,263	2,912	—
μ_2^0, D	1,855	2,012	1,891	1,76
μ_1^p, D	3,667	3,447	3,220	—
μ_2^p, D	3,664	3,708	4,250	2,34
μ_1^q, D	5,519	5,677	6,019	8,96
μ_2^q, D	5,519	5,579	6,669	6,66

* РС — равновесная структура.

углы, а длины связей увеличиваются. Дипольный момент первой молекулы воды (O_1) увеличивается, а второй (O_2) — уменьшается. Уменьшается угол водородной связи, она становится более «линейной». Такие изменения в структуре димера воды, очевидно, благоприятствуют процессу перехода протона от одной молекулы H_2O ко второй, процессу ионной диссоциации димера воды, который и происходит при увеличении напряженности электрического поля.

Характер динамических изменений можно проследить на гистограммах распределения указанных в табл. 15.3 величин. Гистограммы показаны для полей 10^7 и 10^8 В/см, а значения величин для поля напряженностью 10^9 В/см выходят за рамки гистограмм.

На рис. 15.10 показаны гистограммы распределения валентных углов θ_1 и θ_2. В поле 10^7 В/см обе молекулы H_2O относительно свободны и равноправны. Гистограммы широкие и практически совпадают. В поле 10^8 В/см наблюдается заметная асимметрия гистограмм, и они сдвинуты влево. Молекулы H_2O становятся неравноправными.

Значительная перестройка структурных и динамических характеристик димера воды при увеличении напряженности электрического поля видна на рис. 15.11. Здесь в поле 10^8 В/см гистограммы для расстояния кислород — кислород и длины водородной связи смещены влево, в сторону более коротких расстояний, они более узкие по сравнению с диаграммами для поля 10^7 В/см.

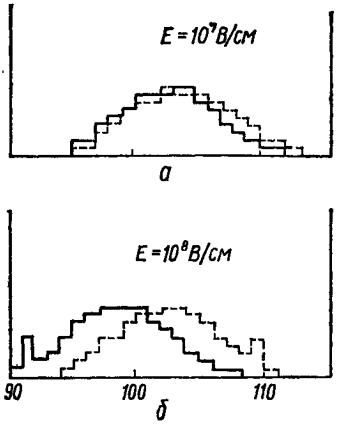


Рис. 15.10. Гистограммы распределения валентных углов для разных напряженностей поля.

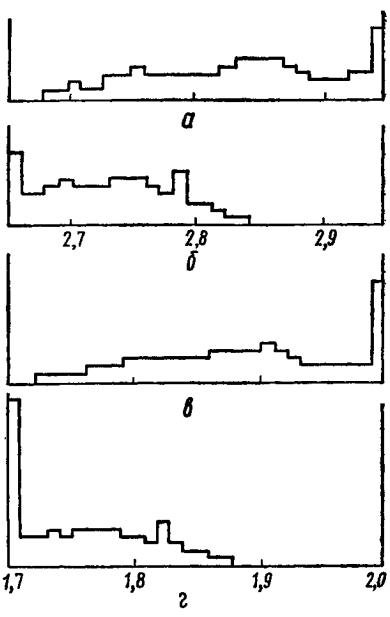


Рис. 15.11. Гистограммы распределения кислород — кислород ($r_{O_1O_2}$) и длины водородной связи ($r_{O_2H_1}$).

Структурная и динамическая перестройка димера воды при увеличении напряженности электрического поля также хорошо наблюдается на гистограммах суммарного дипольного момента молекул H_2O (рис. 15.12), поляризационного (рис. 15.13) и зарядового дипольных моментов молекул H_2O.

Таким образом, расчеты методом Монте-Карло молекулярно-статистических свойств молекул воды и димера воды в рамках модифицированной поляризационной модели свидетельствуют о том, что ионная диссоциация происходит в электрических полях порядка 10^9 В/см. При этом ионной диссоциации в меньших полях (порядка 10^8 В/см) предшествует значительная геометрическая и динамическая перестройка соответствующих структур. Для димера воды перестройка сопровождается появлением асимметрии характеристик между двумя молекулами H_2O, которая облегчает процесс переноса протона. В слабых электрических полях менее 10^7 В/см заметных изменений молекулярно-статистических свойств не наблюдается.

§ 3. Влияние поля ионов Be^{2+}, Mg^{2+} и Al^{3+} на устойчивость димера воды

Как показано в § 2, в сильных электростатистических полях (свыше 10^8 В/см) происходит ионная диссоциация димера воды с образованием аниона гидроксила и катиона гидроксония. Электрическое поле вблизи многозарядных ионов имеет такой же порядок напряженности, поэтому можно предположить, что поле многозарядных катионов будет не только проектировать дипольные молекулы H_2O,

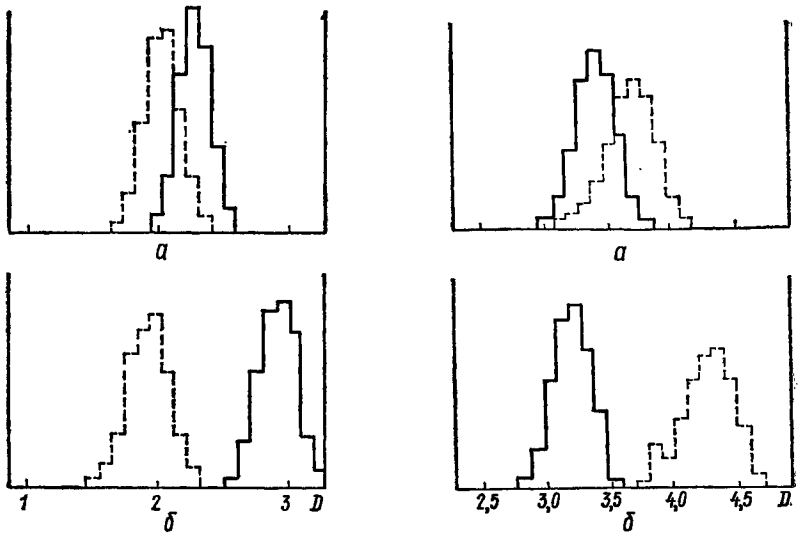


Рис. 15.12. Гистограммы распределения дипольных моментов молекул воды.
Рис. 15.13. Гистограммы распределения поляризационных дипольных моментов.

но и способствовать ионной диссоциации димера воды, что согласуется с экспериментальными данными. Способность электрического поля многозарядных ионов влияет на структуру димера воды таким образом, что образуются конфигурации, имеющие характер диссоциированного димера, как указывали квантовомеханические расчеты — полузмпирические [241] и незмпирические [215].

В настоящем параграфе рассматриваются вопросы влияния поля катионов Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} на молекулярно-статистические свойства димера воды, рассчитываемые методом Монте-Карло в рамках модифицированной поляризационной модели.

Вопросы ионной гидратации имеют огромное значение в исследованиях свойств растворов электролитов, процессов гидратации поверхности ионных кристаллов, мембранного транспорта, важны для решения многих технологических и прикладных задач. В связи с этим указанные процессы широко исследуются экспериментальными и теоретическими методами [206].

Теоретические исследования с использованием модельных электростатических представлений об ионно-молекулярных взаимодействиях не позволяют достаточно полно и точно описать процессы ионной гидратации, поэтому особенно широкое развитие получили квантовомеханические исследования структуры гидратных комплексов катионов [342]. Такие исследования позволяют рассчитывать электронную структуру аквакомплексов и процессы переноса заряда в них, находить оптимальные структуры комплексов и их энергетические характеристики, получать количественные сведения о поверхностях потенциальной энергии взаимодействия ионов с молекулами H_2O.

В настоящее время в исследованиях процессов гидратации широко используются методы вычислительного эксперимента, которые позволяют изучать молекулярно-статистические и дикалические свойства исследуемых систем, их зависимость от температуры и других внешних факторов. В основе методов вычислительного эксперимента лежит выбор потенциалов межчастичного взаимодействия, адекватно отражающих свойства исследуемой системы и характер протекающих в ней процессов. В данном случае в связи с возможностью протекания процессов ионной диссоциации необходимо было использовать одну из так называемых мягких моделей воды, в которых молекула H_2O имеет внутренние степени свободы и возможна ее самодиссоциация.

В качестве такой модели использовалась модифицированная модель молекулы H_2O, в которой потенциалы взаимодействия с ионами выбирались исходя из квантовомеханических данных о структуре и по энергетическим характеристикам соответствующих комплексов ион — вода. Данные квантовомеханических расчетов аквакомплексов катионов магния, бериллия и алюминия приведены в табл. 15.4, а

Таблица 15.4. **Средние значения межчастичных расстояний в системе катион—димер при различных температурах до и после диссоциации в системе**

t, °C	Расстояние, Å						
	$\langle r_{MO_1} \rangle$	$\langle r_{MO_2} \rangle$	$\langle r_1 \rangle$	$\langle r_2 \rangle$	$\langle r_3 \rangle$	$\langle r_4 \rangle$	$\langle r_{1234} \rangle$
			$Mg^{2+}...(H_2O)_2$				
—100	1,7	4,3	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	1,7	3,9	1,5	0,9	0,9	0,9	1,1
0	1,7	4,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	—	—	—	—	—	—	—
100	1,8	4,7	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	—	—	—	—	—	—	—
			$Be^{2+}...(H_2O)_2$				
—100	1,6	4,5	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	0,7	4,1	5,6	1,0	0,9	0,9	2,1
0	1,6	4,4	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	0,7	4,8	4,8	1,0	0,9	1,0	1,0
100	1,6	4,3	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	0,7	3,5	4,8	1,0	0,9	0,9	1,9
			$Al^{3+}...(H_2O)_2$				
—100	1,6	4,4	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
	1,6	4,7	4,2	0,9	0,9	0,9	1,7
0	1,6	4,4	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
	1,6	4,2	3,3	0,9	0,9	1,0	1,5
100	1,6	4,3	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
	1,6	4,5	3,7	0,9	0,9	0,9	1,6

Примечание. $r_i \equiv r_{OH_i}$; $r_{1234} \equiv (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)/4$.

Таблица 15.5. Значения максимумов распределений геометрических характеристик димера воды до и после диссоциации при разных температурах

T, K	θ_1,	θ_2,	$\theta_{НВ}$,	r_{OO}, Å	$r_{НВ}$, Å	r_{OH}, Å
			$Mg^{2+} \ldots (H_2O)_2$			
—100	101	104	46	3,12	2,35	0,970
	83	102	10	2,65	1,05	1,110
0	102	103	50	3,20	2,41	0,960
	—	—	—	—	—	—
100	104	103	40	2,99	2,43	0,970
	—	—	—	—	—	—
			$Be^{2+} \ldots (H_2O)_2$			
—100	107	106	20	3,06	2,25	0,96
	120	98	10	3,82	1,10	2,15
0	98	102	42	3,10	2,35	0,97
	150	112	6	4,61	1,03	1,96
100	106	103	30	3,02	2,20	0,97
	130	101	8	3,96	1,08	2,12
			$Al^{3+} \ldots (H_2O)_2$			
—100	104	104	50	3,0	2,5	1,0
	140	100	14	3,9	1,0	1,8
0	100	104	48	3,0	2,5	1,0
	110	106	16	3,1	1,1	1,6
100	98	104	46	2,9	2,3	1,0
	112	100	16	3,5	1,0	1,75

Примечание. $\theta_{НВ} \equiv \langle O_1O_2H_1$; r_{OH} — максимум суммы распределений по всем OH-расстояниям: $r_{НВ} \equiv r_{O_2H_1}$.

результаты расчетов равновесной геометрии и энергии комплексов металла с молекулой H_2O и анионов OH^- и O^2 в рамках модифицированной поляризационной модели представлены в табл. 15.5. Из сопоставления данных этих таблиц видно, что модифицированная поляризационная модель достаточно хорошо описывает соответствующие комплексы. Можно предположить, что эта модель позволит также качественно правильно описать взаимодействия катионов с димером воды.

Эти расчеты представляют интерес также в связи с тем, что в последнее время получены достаточно качественные неэмпирические данные по схеме $Be^{2+}\ldots(H_2O)_2$, а также проведены весьма детальные исследования комплексов ряда катионов (K^+, Mg^{2+}, Be^{2+} и Al^{3+}) с димером воды. Эти расчеты свидетельствуют об образовании структур, которые отвечают диссоциированному димеру воды, прежде всего для иона Be^{2+}. Под влиянием поля катионов происходило перемещение протона ближней молекулы H_2O к дальней с образованием структуры, аналогичной иону гидроксония. Кроме того, из результатов квантовомеханических расчетов видно, что наиболее прочная связь

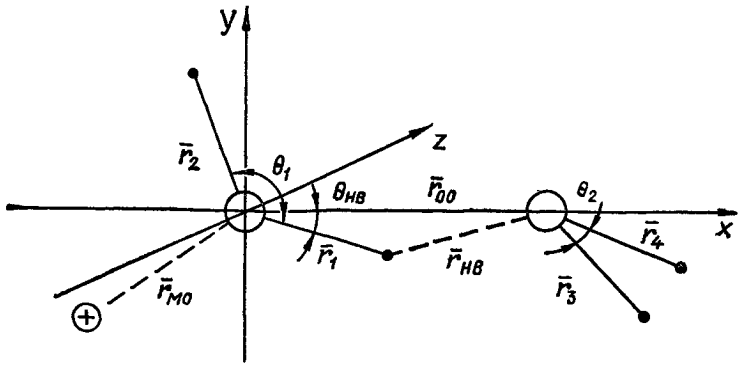


Рис. 15.14. Схема начального состояния системы катион — димер: ⊕ — катионы Mg^{2+}, Be^{2+} и Al^{3+}.

металл — кислород первой молекулы H_2O образуется для катионов Al^{3+} и Be^{2+} и менее прочная — для Mg^{2+} [241]. Энергия водородной связи зависит от радиуса и заряда катионов. Прочность водородной связи усиливается с увеличением заряда и уменьшением радиуса катиона.

Исследования методом Монте-Карло позволяют конкретизировать существующие представления о влиянии катионов на ближайшие молекулы H_2O при изменении температуры. Эти исследования проводились при температурах —100, 0 и 100 К. Исходные геометрические параметры системы катион — димер выбирались согласно схеме, показанной на рис. 15.14. Очевидно, такая структура комплекса не является оптимальной. Более устойчива структура с молекулами H_2O, расположенными по разные стороны от катиона, однако выбранная схема (см. рис. 15.14) более адекватна ситуации, которая возникает при гидратации ионных кристаллов.

Результаты расчетов представлены в табл. 15.4—15.6 и на рис. 15.15—15.20. Они свидетельствуют о том, что поле многозарядных ионов способствует ионной диссоциации димера воды:

$$M^{n+} \ldots OH_2 \ldots OH_2 \xrightarrow{t} M^{n+} \ldots OH^- \ldots H_3O^+. \quad (15.3.1)$$

Согласно квантовомеханическим данным, наиболее прочные комплексы образуют трехзарядный катион Al^{3+} и катион маленького радиуса Be^{2+}, которые наиболее сильно поляризуют димер воды. В поле катиона Mg^{2+} при температурах 0 и 100 °С ионной диссоциации димера не происходит.

Как видно из рис. 15.15, для некоторых типичных конфигураций ($\sim 0{,}5 \cdot 10^6$ конфигураций в каждом расчете), здесь ионной диссоциации димера воды нет ($Mg^{2+} \ldots H_2O \ldots H_2O$; $t = 0$ °С), а в остальных случаях ионная диссоциация происходит с образованием пирамидального иона гидроксония.

Образование ионов гидроксония и гидроксила подтверждает анализ средних значений расстояний кислород — водород (см. табл. 15.4),

Таблица 15.6. Значения максимумов распределения поляризационного, зарядового и суммарного дипольных моментов молекул воды до и после диссоциации при разных температурах

T, K	Значения максимумов, D					
	μ_1^p	μ_2^p	μ_1^q	μ_2^q	μ_1^0	μ_2^0
			$Mg^{2+} \ldots (H_2O)_2$			
—100	5,0	3,2	6,0	5,8	5,4	2,8
	4,8	4,0	9,2	6,0	8,0	4,4
0	5,2	3,0	6,0	5,8	5,4	2,8
	—	—	—	—	—	—
100	4,8	3,0	5,8	6,0	5,4	3.0
	—	—	—	—	—	—
			$Be^{2+} \ldots (H_2O)_2$			
—100	5,2	2,8	4,2	5,8	6,2	3,2
	6,4	2,8	10,0	6,4	8,0	4,4
0	6,4	2,8	5,6	5,8	6,2	3,2
	6,4	4,0	21,0	6,0	21,0	4,5
100	6,4	2,8	5,8	5,8	6,2	3,4
	6,6	4,0	10,0	6,2	10,0	4,2
			$Al^{3+} \ldots (H_2O)_2$			
—100	7,2	2,8	6,5	6,0	8,0	3,5
	7,4	3,8	17,0	6,5	17,0	4,5
0	7,2	2,6	6,5	6,0	8,0	3,5
	7,2	3,2	16,0	6,0	17,0	4,5
100	7,0	2,6	6,5	6,0	8,0	4,0
	7,2	4,0	17,0	6,5	17,0	4,5

максимумов распределений дипольных углов молекул H_2O (табл. 15.5) и максимумов распределений дипольных моментов (табл. 15.6).

При наличии процесса диссоциации в системе анализ конфигураций выполнялся по четырем участкам $T_1 - T_4$. На первом происходит переход систем из начального в недиссоциированное метастабильное состояние. Второй участок характеризуется существованием недиссоциированного комплекса катион — димер. Участок T_3 — переходный из недиссоциированного комплекса в диссоциированный, T_4 соответствует существованию комплекса в диссоциированном состоянии. На участках $T_1 - T_4$ определялись средние значения величин, указанных в табл. 15.4, и строились гистограммы распределения величин, указанных в табл. 15.5 и 15.6. В таблицах представлены результаты расчетов для участков $T_2 - T_4$ (соответственно верхняя и нижняя строки).

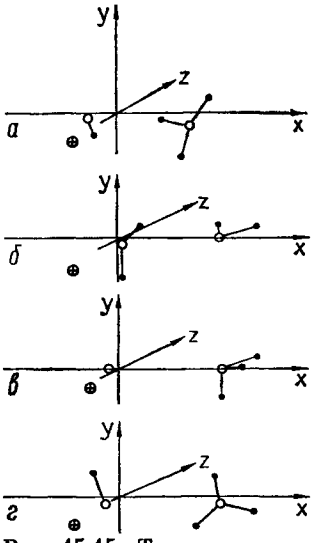


Рис. 15.15. Типичные конфигурации последних шагов реализации цепи Маркова:
⊕ — см. рис. 15.14.

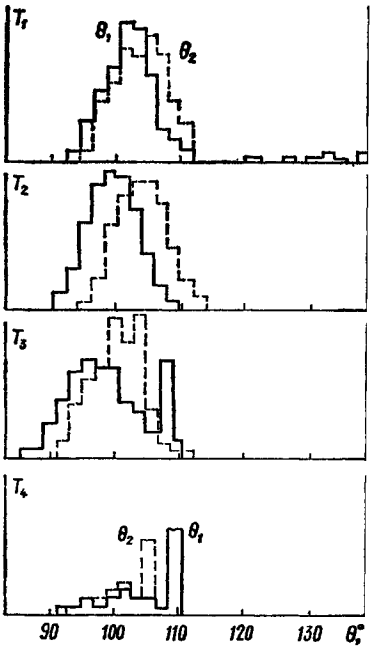


Рис. 15.16. Гистограммы распределения валентных углов θ_2 и θ_1 по участкам T_1—T_4.

Динамику процесса диссоциации димера дают гистограммы пределения величин, представленные последовательно по уча T_1 — T_4 (см. рис. 15.17—15.20). В качестве примера выбраны граммы расчета системы $Al^{3+}...H_2O$ при температуре 0 °С. Ка но из рис. 15.16, большие изменения претерпевает валентный первой молекулы воды θ_1, а θ_2 изменяется незначительно.

Особенно сильно изменяется угол водородной связи θ_{HB} (O_2 который в начальном состоянии равен 8°, а для недиссоциирова комплекса максимум распределения равен 48° (см. табл. 15.5). образом, ближайшая молекула H_2O претерпевает значительны ворот по сравнению с начальным состоянием. Затем следует кий переходный участок, когда водородная связь приблиз к линейной и в это время происходит диссоциация димера с пере протона от ближней молекулы к дальней (см. рис. 15.17). На у T_4 угол θ_{HB} стабилизируется с максимумом около 16° (табл. Такую картину переноса протона подтверждают гистограммы пределения длины водородной связи (рис. 15.18), которая ве несколько увеличивается по сравнению с исходным значение что связано с повтором первой молекулы H_2O, затем резко умен ся при образовании линейной водородной связи и далее перех третью ОН-связь второй молекулы H_2O с максимумом около

Процесс диссоциации димера также хорошо наблюдается

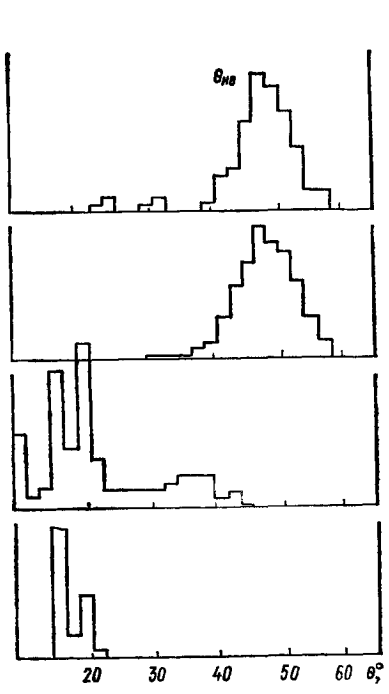
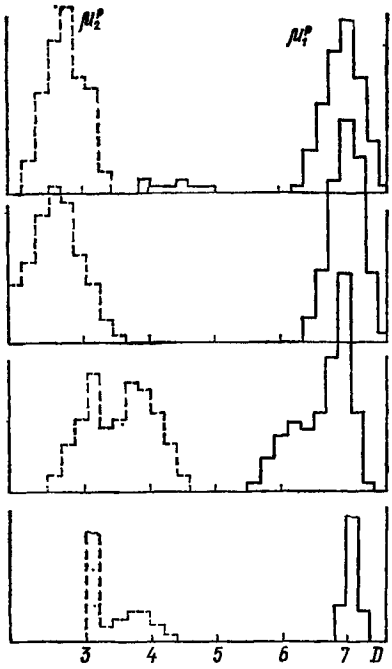


Рис. 15.17. Гистограммы распределения угла водородной связи $\theta_{НВ}$.

Рис. 15.18. Гистограммы распределения длины водородной связи $r_{НВ}$.

стограммах распределения поляризационных и зарядовых дипольных моментов молекул H_2O (см. рис. 15.19, 15.20). Особенно наглядно переходный процесс диссоциации представлен для зарядового дипольного момента (рис. 15.20), когда μ_2^z резко возрастает в связи с переходом протона от первой молекулы ко второй.

Таким образом, результаты молекулярно-статических расчетов свойств димера воды в поле многозарядных катионов свидетельствуют о том, что их поле способствует процессу ионной диссоциации димера воды. Наиболее устойчивые комплексы образуются с трехзарядным катионом Al^{3+} и катионом малого радиуса Be^{2+} и менее устойчивый — с катионом Mg^{2+}, что согласуется с квантовомеханическими расчетами. Температура существенно влияет на характеристики комплексов ион — димер и в случае катиона магния, при повышении температуры ионной диссоциации димера не происходит. Для дигидратов катионов Al^{3+} и Be^{2+} температура влияет на структурные, энергетические и динамические характеристики комплексов. Кроме того, расчеты методом Монте-Карло позволяют получить наглядную картину процесса диссоциации димера воды в поле ионов.



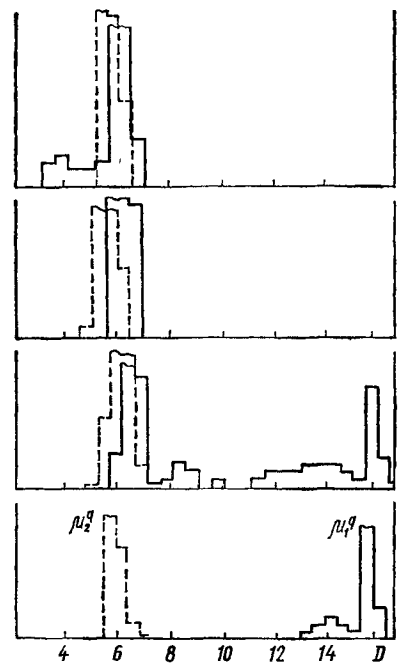


Рис. 15.19. Гистограммы распределения поляризационных дипольных моментов.

Рис. 15.20. Гистограммы распределения зарядовых дипольных моментов.

§ 4. Потенциалы взаимодействия молекулы воды и продуктов ее ионной диссоциации с поверхностью оксида магния

Известно, что во влажной среде поверхность большинства твердых тел гидратируется, покрывается пленкой воды, а для многих твердых тел, имеющих активную поверхность, гидратация сопровождается гидроксированием, т. е. поверхность покрывается гидроксильными группами [121, 152]. В зависимости от структуры поверхности и характера активных центров на ней гидроксильный покров может сильно отличаться по своим свойствам для различных поверхностей [265]. Особенно ярко выраженный гидроксильный покров образуется на ионных кристаллах. На халькагенидах и оксидах металлов такими активными центрами являются прежде всего катионы металлов и анионы кислорода, фтора, хлора и т. д., расположение которых на поверхности может заметно отличаться от их расположения в объеме. Кроме того, на активность поверхности (потенциал поверхности) влияет не только характер кристаллических граней, образующихся при сколе кристалла, но также число и характер дефектов кристалла.

Вследствие простоты экспериментального определения поверхностных соединений с помощью ИК спектров наиболее исследованы

состав и свойства соединений, адсорбированных на поверхности оксидов. Все оксиды содержат в своем составе так называемую структурную воду, которая может входить в решетку оксида в виде как молекул, так и гидроксильных групп [81]. Получение высокодисперсных оксидов для экспериментальных исследований связано с прокаливанием соответствующих гидроксидов при высокой температуре:

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O, \qquad (15.4.1)$$

откуда следует наличие гидроксильных групп и молекул H_2O на поверхности оксидов. Это подтверждается данными масс-спектрометрических, термохимических и ИК исследований (см., например, [57, 265]). На высокую степень гидратации оксидов указывает масс-спектрометрический анализ продуктов их термической десорбции, при котором обнаруживается выделение значительного количества воды и продуктов ее диссоциации.

Количественной характеристикой степени гидратации поверхности служат концентрации молекул воды и гидроксилов — δ_{H_2O} и δ_{OH}. Общее содержание структурной воды (δ_{H_2O}) на поверхности оксида определяется путем измерения количества воды, выделяющегося из него при прокаливании, от температуры порядка 1100 К и выше, когда поверхность полностью дигидратирована [348]. Концентрации поверхностных молекул H_2O и гидроксильных групп оцениваются также с помощью химического замещения их на другие группы с последующим анализом продуктов поверхностных реакций. Используется, кроме того, метод изотопного обмена ОН-групп на OD-группы.

Результаты исследований концентраций δ_{H_2O} и δ_{OH} свидетельствуют о значительных их различиях для разных модификаций и на различных сколах одного и того же оксида. Данные ИК спектроскопических и гравиметрических исследований позволяют говорить о сложной структуре гидроксильного покрова оксидов, которые содержат несколько различных гидроксильных групп, отличающихся своими спектроскопическими характеристиками. Для разных оксидов количество таких спектроскопически отличающихся гидроксильных групп различно. Кроме того, спектры значительно изменяются в зависимости от степени гидратации поверхности. Для некоторых оксидов наблюдаются заметные различия в протекании процессов гидроксилирования поверхности.

Таким образом, следует отметить сложный характер структуры поверхностных гидроксильных групп и процессов гидроксилирования поверхности. В настоящее время нет однозначных представлений о механизмах гидроксилирования и молекулярной структуре поверхностных гидроксилов.

Большое количество исследований посвящено изучению процессов адсорбции на оксиде магния [243, 349, 379]. Оксид магния широко используется в адсорбционных и каталитических процессах. Он удобен для экспериментальных исследований из-за своей высокой термостабильности ($t_{пл} > 2500$ °С), прочности и малой релаксации поверхности, возможности образования высокодисперсных образцов с развитой удельной поверхностью. На рис. 15.21 представлены ИК спектры

гидратированной поверхности образца при различной температуре [289]. Для сравнения штриховыми линиями показан спектр для жидкой воды. Анализ спектров свидетельствует о существовании нескольких гидроксильных групп на поверхности оксида магния, которые удаляются при термической десорбции при различной температуре. Самыми последними удаляются так называемые встроенные ОН-группы (ОН-группы I типа), которые наиболее прочно связаны с поверхностью оксида (рис. 15.22). Классификация остальных гидроксильных групп по типам производится обычно в соответствии со степенью их координации на поверхности [264, 265]. Имеются, однако, и другие представления о структуре поверхностных гидроксилов [289]. Еще больше неоднозначности обнаруживается в описании механизмов поверхностного гидроксилирования.

В настоящее время большое внимание уделяется квантовомеханическим расчетам кластеров кристалла MgO с адсорбированными на них молекулами H_2O и продуктами ее ионной диссоциации [1]. Так, в работе [221] были проведены квантовомеханические расчеты кластеров моделей поверхностных ОН-групп. Для гидроксильных групп I, IV и V типов, связанных соответственно с одним, четырьмя и пятью атомами Mg (см. рис. 15.22), рассчитывались потенциальные кривые по координате межъядерного расстояния О—Н. Получены значения равновесного расстояния, силовые постоянные ОН-связи, частоты валентных колебаний ω_{OH}. Данные расчетов свидетельствуют о понижении частоты ω_{OH} при уменьшении координационных представлений о структуре поверхностных ОН-групп.

В настоящем параграфе рассматриваются результаты расчетов потенциальных кривых взаимодействия молекулы H_2O и продуктов ее полной диссоциации с поверхностью кристалла MgO в рамках поляризационной модели. Исследования проводились с использова-

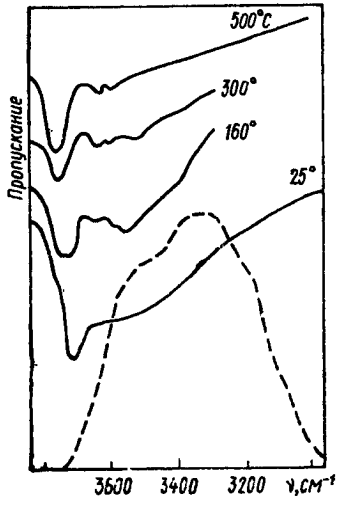
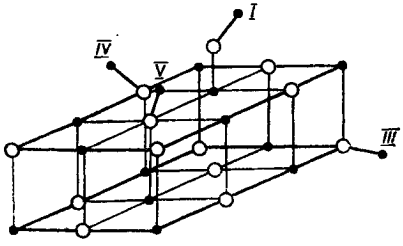
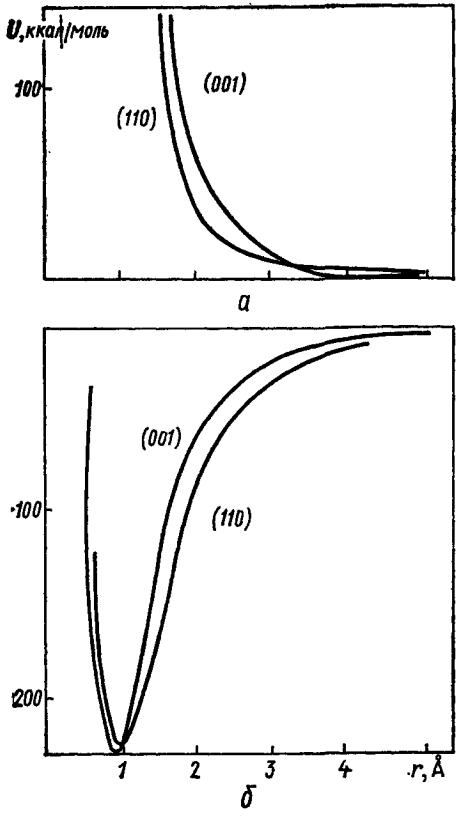


Рис. 15.21. ИК спектры гидратированной поверхности MgO.

Рис. 15.22. Структуры ОН-групп на гидратированной поверхности MgO.





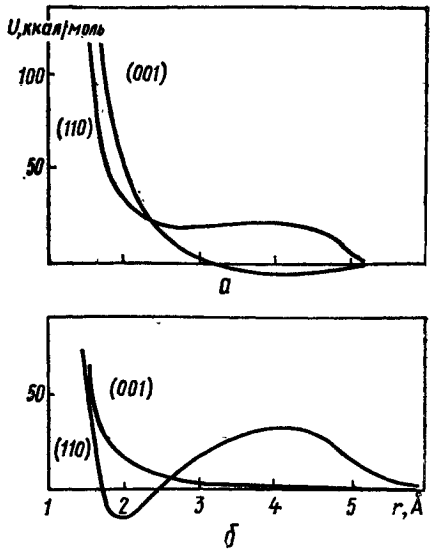


Рис. 15.23. Адсорбционные потенциалы молекулы воды (*а*) и протонов (*б*) на гранях (001) и (110) поверхности кристалла MgO.

Рис. 15.24. Адсорбционные потенциалы аниона гидроксила (*а*) и аниона кислорода (*б*).

нием кластера, содержащего 8 × 8 × 3 ионов, причем кулоновский и дипольный потенциалы поверхности рассчитывались для полубесконечного кристалла. Изучалась адсорбция частиц H^+, OH^-, O^{2-}, $H^+ \ldots OH^-$ и $H^+ \ldots H_2O$ (H_3O^+) на гранях (001) и (110) поверхности кристалла MgO. Потенциальные кривые для указанных выше частиц представлены на рис. 15.23—15.25.

Результаты расчетов свидетельствуют прежде всего о том, что имеются заметные различия в характере адсорбции частиц на разных гранях кристалла. Некоторые различия в потенциале поверхности кристалла MgO приводят к заметным изменениям адсорбционных потенциалов.

Отметим и то, что молекула H_2O не адсорбируется на чистой поверхности воды (рис. 15.23, *а*) ни на одной, ни на другой гранях оксида магния. Имеющиеся небольшие минимумы находятся далеко от поверхности и малы по абсолютной величине. Самые глубокие адсорбционные потенциалы на поверхности оксида магния имеют протоны, которые на обеих гранях образуют валентную связь (~ 200 ккал/моль) с анионами кислорода (рис. 15.23, *б*).

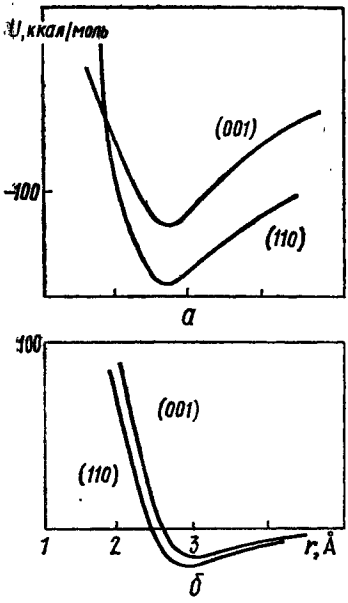


Рис. 15.25. Адсорбционные потенциалы аниона гидроксила (*а*) и молекулы воды (*б*) на протоне, адсорбированном на поверхности MgO.

Анионы гидроксила и кислорода O^{2-} также не образуют связанных комплексов с катионами поверхности оксида со значительной энергией связи (рис. 15.24). Следует отметить нерегулярное поведение адсорбционных потенциалов для оксидов на грани (110) поверхности кристалла MgO, что связано с соответствующим поведением кулоновской части потенциала для грани.

Связанные комплексы (рис. 15.25) образуются на гидроксильной поверхности оксида магния, т. е. гидроксил и молекула H_2O адсорбируются со значительной энергией связи только на протоне гидроксильной группы V типа (см. рис. 15.22). Адсорбцию аниона гидроксила на протоне можно рассматривать либо как образование гидроксильной группы I типа, либо как адсорбцию сильно искаженной молекулы H_2O, а для молекул H_2O образующийся комплекс моделирует адсорбцию катиона гидроксония H_3O^+.

В целом расчеты в рамках поляризационной модели не противоречат существующим представлениям о координационной структуре поверхностных гидроксильных групп. Однако они свидетельствуют о том, что структура гидроксильного покрова оксида магния и механизм его гидроксилирования могут иметь значительно более сложный характер. Эти результаты получены, по-видимому, с учетом нежесткости и высокой подвижности молекулы H_2O в рамках поляризационной модели, которую трудно учесть в квантовомеханических расчетах, а тем более в расчетах методами вычислительного эксперимента с использованием молекулы H_2O.

§ 5. Свойства поверхности алюминиево-магниевых сплавов

Алюминий занимает первое место по распространенности в природе среди металлов. Особенно широко в промышленности используются сплавы алюминия.

Алюминий — химический элемент III группы Периодической системы химических элементов; атомный номер 13, атомная масса 26,98154.

Кристаллическая решетка алюминия гранецентрированная кубическая с периодом решетки $a = 4{,}0414$ Å (рис. 15.26), плотность 2,7 г/см^3 при 20 °C, температура плавления $t_{пл} = 660$ °C, температура

кипения $t_{кип}$ = 2327 °С, температурный коэффициент линейного расширения $24{,}3 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$. При скалывании металла наиболее вероятно, что скол будет иметь структуру плоскости (110) [196].

Алюминий относится к химически активным металлам. Во всех устойчивых соединениях он трехвалентен, но при высоких температурах может быть одновалентным и значительно реже — двухвалентным. На воздухе быстро покрывается прочной оксидной пленкой толщиной 50—100 Å, защищающей от дальнейшего окисления. Пленка имеет высокое электрическое сопротивление (напряжение пробоя превышает 500 В) и в отличие от органических изоляторов выдерживает высокие температуры. Алюминий может успешно использоваться в коррозионных средах, в которых поверхностная защитная пленка окиси алюминия нерастворима.

В промышленности широко применяются сплавы алюминия. Так, для получения коррозионно стойких сплавов используются добавки Mg (6—7 %). Полученный таким образом сплав можно рассматривать как бинарный твердый раствор замещения [195].

Введение растворенных атомов в структуру растворителя, вызывает как локализованные, так и макроскопические искажения. Мерой локальных искажений может служить изменение действительных диаметров участвующих в построении сплавов атомов. Однако результаты таких исследований приводят к получению усредненных эффектов. Эти результаты не могут дать сведения о том, могут ли атомы сохранять по существу сферическую форму при образовании сплава и какие локальные эффекты могут быть связаны с отклонением от хаотического распределения.

Измерение периодов решетки дает информацию о средних размерах единичной решетки. Результаты таких измерений в твердых растворах во многом прояснили факторы, относящиеся к теории фаз в

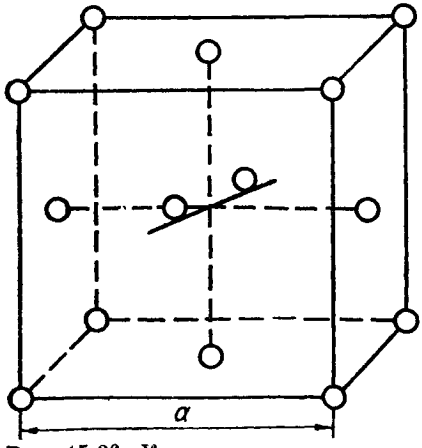


Рис. 15.26. Кристаллическая решетка алюминия.

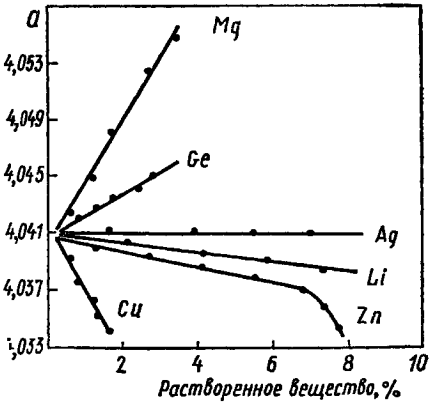


Рис. 15.27. Изменение параметров кристаллической решетки алюминия *a* при 25 °С в зависимости от примесей (в процентах показано атомное содержание).

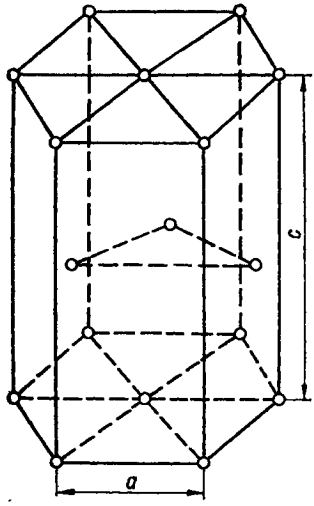
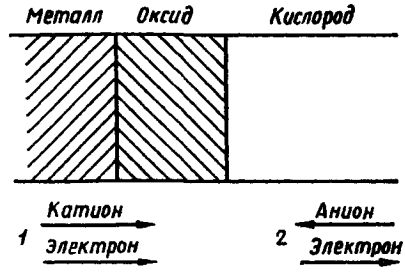


Рис. 15.28. Кристаллическая решетка магния.

Рис. 15.29. Модель окисления поверхности металла.



твердых растворах. Тенденция изменения периодов решетки при легировании показана на рис. 15.27. Как видно из рисунка, самая резкая зависимость наблюдается у сплава Al — Mg. Это свидетельствует о том, что атомам Mg невыгодно равномерно распределяться по объему алюминия, так как при этом будут возникать большие статические напряжения в кристалле. Разница в валентности растворителя и растворенного вещества (Mg — двухвалентен, а Al — трехвалентен) вызывает тенденцию у атомов растворенного вещества собираться вместе.

Экспериментальные данные показывают, что если в сплаве алюминия присутствует 6 % атомов Mg, то сплав Al—Mg покрывается окисной пленкой MgO, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами.

Магний — химический элемент II группы Периодической системы химических элементов; атомный номер 12, атомная масса 24,305. В соединениях проявляет степень окисления + 2. Кристаллическая решетка магния гексагональная плотноупакованная с периодом решетки $a = 3{,}2030$ Å и $c = 5{,}2002$ Å (рис. 15.28), атомный радиус для координационного числа 12 равен 1,60 Å, полный радиус Mg^{2+} равен 0,74 Å. Плотность 1,74 г/см^3, $t_{пл} = 650$ °C, $t_{кип} = 1107$ °C, температурный коэффициент линейного расширения $26 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$.

Магний — химически активный металл. На воздухе окисляется с образованием на поверхности окисной пленки MgO.

Изменение свободной энергии реакций $Mg + {}^1/_2\,O_2 = MgO$ равно $\Delta G^0 = -145\,670 + 24{,}5T$ (0 ÷ 650 °C).

Упрощенная модель роста оксидной пленки представлена на рис. 15.29. Возможны два предельных случая (*1* и *2* на рисунке). В первом случае положительно заряженные катионы и электроны движутся в одном и том же направлении — от поверхности раздела

металл — оксид к внешней поверхности. Во втором случае отрицательно заряженные анионы движутся от внешней поверхности, а электроны — в противоположном направлении. Начнем, однако, с идей, которые выдвинули Кабрера и Мотт, поскольку эти идеи являются хорошей основой для обсуждения роста слоя оксида на поверхности металла. При этом были сделаны следующие допущения:

1. Медленная стадия роста оксида протекает на поверхности раздела металл — оксид и включает переход «иона» металла из металла в решетку оксида; на этой поверхности раздела имеется N' особых центров с частотой колебания ν. Энергетический барьер перехода W представляет собой энергию активации процесса окисления. Последующая диффузия через слой оксида к поверхности раздела оксид — газ быстрая.

2. Молекулы кислорода из газовой фазы диссоциируют на поверхности оксида, образуя хемосорбированные атомы O, которые поляризованы отрицательно и создают поверхностный потенциал V в слое оксида толщиной X. Следовательно, через оксид направлено поле $F = V/X$.

3. Поле F эффективно снижает энергетический барьер W до $(W - qaF/2)$, где q — заряд иона; $^1/_2a$ — длина скачка, если a — расстояние между атомами.

Таким образом, скорость роста слоя оксида выражается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = N'aq\nu \exp\left\{-\frac{W - gaV/2x}{kT}\right\},$$

из которого следует обратная логарифмическая зависимость $1/X = A^* - B^* \ln t$.

В то же время, если модель Кабреры — Мотта неприменима и энергия активизации процесса роста линейно возрастает с увеличением толщины слоя оксида, для скорости роста слоя оксида получаем уравнение $\frac{dx}{dt} \sim \exp\left(-\frac{W + x}{RT}\right)$, интегрирование которого приводит к логарифмическому выражению $(x = A \ln (1 + Bt))$.

Трудно установить, какое из выражений для энергии активации, $E = W + {}^1/x$ или $E = W + f(x)$, более справедливо, следовательно, трудно различить логарифмическую и обратную логарифмическую зависимости x от t. Особенно сложно это сделать, когда экспериментальные данные имеются только для ограниченного интервала толщины слоя оксида.

Важные для понимания механизма окисления результаты получены при исследовании влияния небольших примесей иода в газообразном кислороде на окисление алюминия. При температуре 373 К скорость окисления, о которой судили по изменению сопротивления алюминиевой пленки, возрастала почти в семь раз (рис. 15.30). Эффект снижался по мере окисления.

Преимущественное образование иодида по сравнению с оксидом маловероятно с термодинамической точки зрения. Кроме того, после удаления иода скорость процесса принимает более низкое значение,

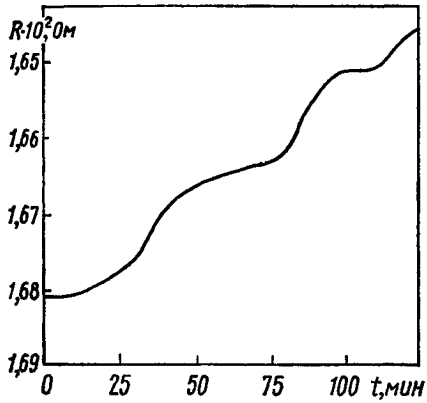


Рис. 15.30. Динамика изменения сопротивления пленки алюминия.

Здесь имеется ясное доказательство влияния природы адсорбированных форм ($I^{\delta-}$ или $O^{\delta-}$) на скорость окисления. Согласно модели Кабреры — Мотта, которую считали применимой к системе Al — O_2, поле F возрастает за счет хемосорбции форм $I^{\delta-}$. С ростом толщины слоя оксида в ходе окисления эффект должен уменьшаться, что и наблюдается в действительности. Кроме того, если этот механизм верен, то из него следует, что иод хемосорбируется на аморфном оксиде алюминия гораздо легче, чем кислород. Это согласуется с известным сродством иода и кислорода к электрону.

Процесс хемосорбции кислорода включает в себя этап образования зародышей (центров адсорбции). Период образования зародышей сложным образом зависит от температуры и различается для разных граней кристалла, увеличиваясь в ряду (100), (110), (111), (311).

Сейчас уже хорошо известно, что во многих системах металл — кислород последний легко внедряется из хемосорбированного в приповерхностный слой, причем в некоторых случаях при низкой температуре (77 К). В связи с этим проводились измерения работы выхода для проверки модели внедрения кислорода, поскольку изменение взаимного положения хемосорбированного атома О и лежащего под ним атома металла должно проявиться в изменении работы выхода электрона. Так, измерялась работа выхода для поверхности алюминия при температурах 90 и 295 К. На рис. 15.31 стрелками показаны моменты введения доз кислорода. Введение нескольких доз кислорода при 295 К мало влияет на работу выхода электрона из алюминия. На алюминии обмен местами наблюдается при 90 К.

Для металлов с гранецентрированной кубической решеткой приблизительная корреляция между легкостью внедрения кислорода в металл и межатомным расстоянием на грани (100) поверхностного слоя получена в табл. 15.7. Это согласуется с представлением о том,

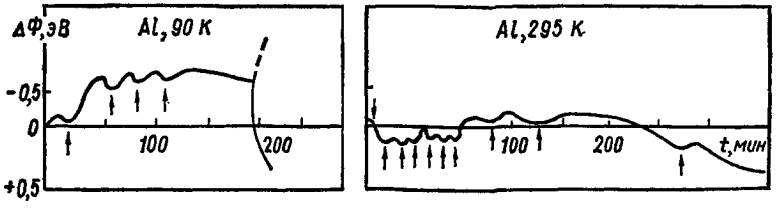


Рис. 15.31. Работа выхода для поверхности алюминия.

что снижение работы выхода отражает проникновение кислорода в кристаллическую решетку. Особенно это проявляется у металлов с довольно открытой структурой, таких, как свинец, уран, первичное взаимодействие которых с кислородом приводит к снижению работы выхода.

Таблица 15.7. **Размеры адсорбционных центров на грани (100)**

Элемент	Диаметр центра, нм	Глубина центра, нм
Pb	0,147	0,073
U	0,136	—
Al	0,119	0,059
Cu	0,105	0,052
Ni	0,088	0,044

Главная причина внедрения кислорода — неустойчивость хемосорбированного кислорода по отношению к внедренному кислороду, у которого координация с атомами металла минимальна. Можно предположить, что хемосорбированный «ион» втягивается в поверхностный слой силой «изображения» заряда $q^2/4kx$, где q — заряд; k — дизлектрическая постоянная; x — расстояние от поверхности металла. Таким образом, энергия активации процесса $E = W - q^2a/4kx^2$, где W — энергия активации в отсутствие силы изображения заряда; a — расстояние, на которое смещен катион.

В случае твердого бинарного раствора Al — Mg, как указывалось выше, атомы Mg должны вытесняться из решетки алюминия. Это приведет к тому, что на поверхности сплава Al—Mg будет находиться слой атомов Mg. В результате на поверхности возникает слой MgO. Из рассмотренных выше моделей адсорбции следует, что для дальнейшего изучения взаимодействия поверхности MgO с окружающим газом или жидкостью необходимо знать структуру поверхности MgO и некоторые объемные свойства. Так из экспериментальных данных известно, что образуемая окисная пленка имеет толщиину 100 Å, то это дает возможность рассматривать свойства этой пленки как свойства объемного оксида MgO.

Кристалл MgO имеет кубическую структуру (см. рис. 15.32). Ионы Mg^{2+} занимают вершины и центры граней, ионы O^{2-} находятся на середине ребер и в центре элементарной ячейки, или наоборот. Координационное число 6, координационные многогранники — октаэдры. Элементарная ячейка содержит четыре структурные единицы (4 иона натрия и 4 иона хлора).

Структуру можно рассматривать как систему двух гранецентрированных решеток, из которых одна занята Mg, а другая O, смещенных относительно друг друга на половину постоянной решетки $a/2$ или на половину телесной диагонали. Структуру можно рассматривать как плотнейшую упаковку (решетка F-типа), в октаэдрических пустотах которой, находящихся посередине ребер и в центре куба, расположены атомы O. Для MgO постоянная решетки $a = 4{,}21$ Å.

Кристалл MgO относится к ионным кристаллам. Ионные кристаллы состоят из положительно и отрицательно заряженных ионов. Эти ионы образуют кристаллическую решетку за счет того, что кулонов-

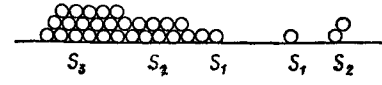


Рис. 15.32. Модель многослойной адсорбции.

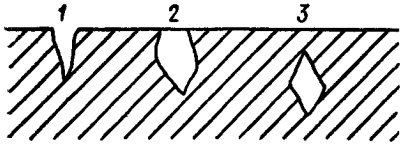


Рис. 15.33. Типы пор:
1 — открытая; *2* — закрытая; *3* — тупиковая.

ское притяжение между ионами противоположного знака сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака. Таким образом, ионная связь обусловлена в основном электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Притяжение, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, дает относительно малый вклад в энергию связи ионных кристаллов и составляет всего 1—2 % этой энергии. Поэтому энергию взаимодействия атомов в кристалл можно представить в виде двух потенциалов: потенциала сил отталкивания в виде потенциала Борна — Майера вида $A_1e^{-\alpha_1 r} + A_2e^{-\alpha_2 r}$ с параметрами A_1, A_2, α_1, α_2 и кулоновского потенциала $\pm q^2/r$. При учете нескольких взаимодействующих слоев необходимо также учесть диполь-дипольное взаимодействие между ионами кристалла. Для нахождения параметров потенциала взаимодействия могут быть использованы методы оптимизации функции многих переменных, в частности метод Флетчера — Ривса совместно с методом штрафных функций. Введение штрафных функций на параметры в задачах данного типа очень полезно, так как ограничения на параметры, записанные в виде равенств и неравенств, существенно суживают область поиска и во многих случаях лишают задачу однозначности решения.

Если пренебречь поверхностными эффектами, то полную энергию решетки U_{tot} кристалла, состоящего из N молекул или $2N$ ионов, можно записать в виде $U_{\text{tot}} = NU_i$, где, однако, стоит N, а не $2N$, поскольку при расчете полной энергии решетки мы должны считать каждую взаимодействующую пару один раз. Полная энергия решетки есть энергия, необходимая для разделения кристалла на отдельные ионы и удаления их друг от друга на бесконечно большие расстояния.

Неоднородности поверхности, рассмотренные нами до сих пор, были связаны лишь с кристаллической структурой MgO как идеальной. Но слой окиси магния находится на сплаве Al—Mg, имеющем такие дефекты, как поры, поэтому окисная пленка также будет иметь дефекты в виде пор. Рассмотрим подробнее возможную структуру бинарного сплава Al—Mg.

Пористостью π тела называется отношение объема пустот $V_{\text{п}}$ к полному объему V пористого тела: $\pi = V_{\text{п}}/V$. Эту формулу используют при определении пористости вдавливанием ртути в поры при высоких давлениях. Суть способа состоит в том, что по количеству ртути, вошедшей в поры, рассчитывается объем пор, а затем и пористость исследуемого образца. Все имеющиеся в материалах поры целесообразно разделить на три вида: открытые, тупиковые и закрытые (рис. 15.33). Таким образом, общая пористость тела слагается из трех видов пор: $\pi = \pi_{\text{о}} + \pi_{\text{т}} + \pi_{\text{з}}$.

Для некоторых металлов были получены зависимости относительного объема открытых пор от общей пористости образцов. На рис. 15.34 приведена средняя кривая такой зависимости для неко-

торых видов стали. Отсюда следует, что при пористости меньше 0,2 все поры закрыты.

Для характеристики пор обычно используют распределение пор по размерам. Также вводится понятие средних пор, при этом предполагается следующее: сумма объемов пор фиктивной среды равна сумме объемов поровых каналов идеальной пористой среды; сумма поверхностей всех шаровых частиц равна сумме поверхностей поровых каналов; пористости идеальной и фиктивной сред одинаковы. Учитывая эти допущения, на практике часто используют выражение для размера средних пор $\pi \equiv n\pi^m$, где n и m — параметры, значения которых различны для разных материалов. Так, для алюминия $n = 1{,}2—1{,}9$, а $m = 1{,}6—1{,}9$.

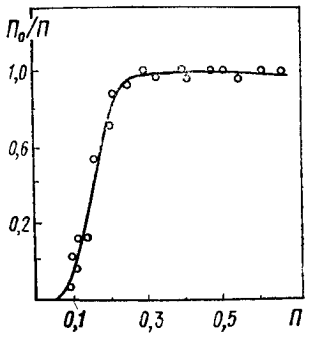


Рис. 15.34. Относительный объем открытых пор в зависимости от пористости образцов.

Образование пор в алюминии и его сплавах в основном связано с содержанием водорода в жидком расплаве. Растворенный в алюминии атомарный водород может выделяться при охлаждении металлов в зависимости от скорости кристаллизации следующим образом: путем молекулярного выделения перед фронтом кристаллизации; образование пузырей в расплаве; путем молекулярного выделения на фронте кристаллизации с образованием так называемых первичных пор в слитке; поступлением в междоузлия металлической решетки с образованием пересыщенного раствора. Водород в молекулярной форме выделяется при непосредственной термообработке из так называемых первичных пор. Молекулярное выделение водорода в расплаве, связанное с удалением в виде поднимающихся пузырей, тем сильнее, чем меньше скорость кристаллизации.

Первичная пористость возникает в частично закристаллизованном слитке, т. е. на фронте кристаллизации. Некоторые поры имеют диаметр от 5 до 1000 мкм и в большинстве случаев расположены отдельными скоплениями на границах зерен и частично между ветвями дендритов. Первичная пористость появляется тогда, когда содержание водорода находится выше определенного значения, которое зависит от вида сплава и скорости его кристаллизации. Вторичная пористость возникает лишь в твердом состоянии: либо сразу после затвердевания, либо при термообработке.

Растворенный водород выделяется в виде молекул и образует шаровидные поры диаметром 1—5 мкм, которые при длительном нагреве обычно растут до 50 мкм. Это выделение происходит только на так называемых «зародышах пузырей», так что атомы Н могут диффундировать по уже существующим первичным порам, по оксидам, границам зерен, линиям зародышей пузырей. Появление зародышей пузырей можно объяснить тем, что во время нагрева на дефектах образуются метастабильные сосредоточения дислокаций, т. е. очень маленькие полости, которые стабилизируют выделение водорода. В результате

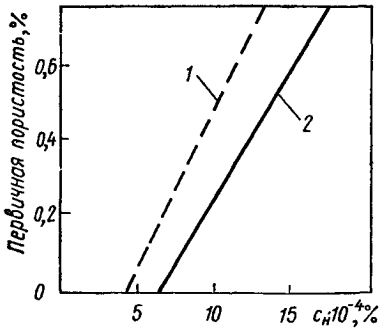


Рис. 15.35. Зависимость пористости алюминия от содержания водорода:
1 — Al чистотой 99,2 %; *2* — то же 99,5 %.

самодиффузии и других выделений H_2 или добавочных дефектов поры растут. Выделение H_2 при образовании вторичной пористости может произойти при незначительном содержании водорода, если при нагреве непосредственно на металлической поверхности существует источник поступления водорода, например в результате разложения H_2O из атмосферы нагревательного устройства или после разложения масла при прокате. Образующиеся при этом поры (3—30 мкм) инденгифицируются как вторичные, однако часть пор имеет угловатую форму. После взаимодействия с быстрыми протонами (10—200 кэВ) и последующей термообработки появляются многочисленные мелкие шарообразные поры размером 0,5—5 мкм на расстоянии средней глубины проникновения частиц в металл.

На рис. 15.35 представлена зависимость первичной пористости от содержания водорода в алюминии. Если поры располагаются вблизи поверхности, то при нагреве появляются пузыри. Опасность образования пузырей в тонком листе велика. Глубоко лежащие поры влияют на качество металла при деформации. Например, при горячей прокатке они влияют на структуру. Эти поры являются местами надрыва, а в высокопрочных сплавах — источниками трещин.

Поры диаметром 1—5 мкм особенно трудно обнаружить, так как они затягиваются окисной пленкой. В связи с этим перспективно применение ИК спектроскопии к изучению строения поверхности твердых тел, свойств адсорбционных центров и образующихся на них поверхностных соединений, взаимодействия между адсорбированными молекулами.

В результате исследования ИК спектров поверхностных ОН-групп широкого ряда оксидов с различными физическими и химическими свойствами удалось обнаружить взаимосвязь строения гидроксильного покрова оксида и особенностей его кристаллической структуры [264].

Одним из основных факторов, определяющих колебательные и электронные спектры адсорбированных молекул, поверхностных соединений и самих адсорбентов, является геометрическое строение ядерной подсистемы объектов исследования. Иногда удается объяснить характерные особенности спектров только на основании координационной и симметричной информации об объекте без привлечения более детальных сведений о длине связей и значении валентных углов.

Более сложны кластерные модели, которые применяются для интерпретации и предсказания спектров поверхностных структур. Эти модели позволяют получить детальную информацию об исследуе-

мых системах, но в то же время требуют точных исходных экспериментальных данных.

В колебательной спектроскопии адсорбированных молекул кластерные модели используются в двух аспектах. В первом решается задача электронного строения поверхностного комплекса, находится поверхность потенциальной энергии в пространстве внутренних координат молекулы и вычисляются силовые постоянные и частоты колебаний адсорбированной молекулы. Такой подход к вычислению колебательного спектра из первых принципов связан с большими затратами времени на ЭВМ и ввиду множества приближений по ходу решения задачи приводит зачастую лишь к качественным результатам. Второй аспект состоит в решении колебательной задачи для системы, когда адсорбированная молекула находится в поле кластера в предположении известного силового поля. Последние приближения сильно ограничивают возможности решения колебательной задачи для поверхностных соединений, так как силовых постоянных для адсорбированных молекул, как правило, нет и их значения могут существенно отличаться от таковых для свободных молекул.

Из анализа работ по ИК спектроскопии следует [265], что применение простых моделей и квантовомеханических расчетов, несмотря на их несовершенство, позволяет существенно облегчить интерпретацию экспериментальных спектров. Кластерные модели могут, повидимому, считаться необходимым аппаратом при спектроскопических исследованиях поверхности и адсорбированных молекул.

Строение гидроксильного покрова оксида алюминия рассмотрено во многих работах. Их авторы объясняют наблюдаемые ИК спектры исходя из самых различных предположений о факторах, влияющих на число полос в области валентных колебаний ОН. Хорошо известна простая модель, когда поверхность представлена преимущественно гранью (100), а частота колебаний находящихся на ней ОН-групп определяется числами окружающих ионов кислорода. Более реалистичным выглядит подход к интерпретации спектров поверхностных ОН-групп оксидов с различной кристаллической структурой, основанный на предположении, что частота несвязанной водородной связью ОН-группы определяется в первую очередь числом и природой связанных с ней атомов металла [264]. Общее число типов ОН-групп, отличающихся по количеству окружающих атомов металла, для каждого оксида при этом оказывается на единицу меньше координационного числа кислорода в решетке кристалла. Это означает, что на поверхности кристаллографических модификаций Al_2O_3, в структуре которых каждый атом О связан не более чем с четырьмя атомами Al, могут находиться ОН-группы только трех типов, т. е. связанные с одним, двумя или тремя атомами Al. Если гидратированную поверхность оксида представить как результат многократного раскалывания монокристалла с последующим насыщением разорванных связей фрагментами молекул H_2O, а атомы О в образующихся при этом ОН-группах будут занимать позиции, которые бы занимали атомы О в решетке кристалла, не ограниченного поверхностью, то число групп различных типов будет не любым. Раскол кристалла может привести

к образованию двух кристаллически незквивалентных плоскостей с различным строением гидроксильного покрова.

При изучении взаимодействия молекул с поверхностью твердого тела методами колебательной спектроскопии обычно обращают внимание на изменение частот колебания молекул или поверхностных функциональных групп, на которых происходит адсорбция. Реже измеряются интенсивности полос поглощения. Эти данные позволяют судить о силе тех или иных центров адсорбции и оценить их концентрацию на поверхности. Гораздо меньше работ посвящено исследова нию взаимодействия адсорбированных молекул, несмотря на то что анализ спектральных проявлений этих взаимодействий может дать принципиально новую информацию о свойствах поверхности, влияющих на ее адсорбционные и каталитические характеристики.

Изучение ИК спектров молекул одного сорта, адсорбированных на поверхности поликристаллических образцов или отдельных граней монокристалла при различных температурах и заполнениях, позволяет идентифицировать различные двухмерные фазы, отличать поверхностный «газ» от двухмерных островков адсорбированных молекул и даже дает возможность оценить размеры молекул.

Общей теории, описывающей изменения колебательных частот молекул при взаимодействии с поверхностью, в настоящее время не существует. Взаимодействия между молекулами, адсорбированными на поверхности, которые в отличие от адсорбционных взаимодействий между молекулой и твердым телом принято называть латеральным, могут приводить к изменению положения полосы. В зависимости от покрытия это осуществляется в том случае, если факторы, вызывающие сдвиг частоты молекулы при адсорбции, изменяются в результате занятия окружающих центров адсорбированными молекулами.

Глава 16

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ СИСТЕМ

При исследовании природы процессов, протекающих в водных системах на молекулярном уровне, необходимо в каждом конкретном случае иметь четкое представление о том, какими основными характеристиками описываются свойства данной системы [10].

Когда рассматривают свойства воды на молекулярном уровне, то в первую очередь представляют себе ассоциированную жидкость, молекулы которой объединены в сетку водородных связей. Последние деформированы, напряжены или ослаблены, а сама сетка постоянно подвержена спонтанной перестройке в результате теплового движения.

Но вода — это и неоднородная система. Что понимают под неоднородностью? Это растворы газов в воде, ионы различных солей, диссоциация молекул H_2O, разный изотопный состав молекул, разного рода органика, микрочастицы пыли и т. д. А так как чистой воды (состоящей исключительно из H_2O) в природе нет, то при интерпретации результатов экспериментальных исследований необходимо учитывать возможную роль всех компонентов такой неоднородной системы. Неоднородная система — это, например, и вода вблизи различных поверхностей, потому что характерные особенности взаимодействия молекул H_2O с поверхностью примесей повсюду проявляются именно в объемной фазе воды, которая фактически состоит из большого количества разного рода больших и малых поверхностей примесей. Необходимо иметь четкое представление о том, как изменяются физико-химические характеристики воды, изученные для объемной однородной ассоциированной жидкости и жидкости, находящейся в приповерхностной области на границах раздела фаз.

Что подразумевают под внешними воздействиями? Это, конечно, влияние температуры, давления, контакт с атмосферой. Газовый состав атмосферы может изменяться, воздух содержит многочисленные примеси и все компоненты атмосферы находятся в динамическом равновесии с водной средой. И поскольку вода находится в радиационном поле Земли, то космическое и солнечное излучение, излучение в миллиметровом диапазоне, ультразвуковая кавитация тоже относятся к фактам внешнего воздействия.

Посредством воды внешние силы способны оказать влияние на многие свойства живых организмов, на многие свойства природных объектов, в которых заметно содержание воды. А если мы вспомним, что биологические ткани содержат в своем составе всего примерно 80—90 % воды, то кажется вполне правдоподобным, что физиологическое поведение может отражать молекулярные особенности не только растворенного вещества, но в равной степени и молекул растворителя. Американский биохимик А. Сен-Дьердьи говорил, что биология, возможно, не преуспела до сих пор в понимании основных функций из-за того, что концентрировала свое внимание только на веществе в виде частиц, отделяя их от двух матриц — воды и электромагнитного поля. Биологические функции могут фактически заключаться в образовании и нарушении водных структур.

В реальных системах, рассматриваемых в природе, обнаруживаются пространственные и временные структуры [275]. Физическое условие возникновения упорядоченного состояния в неравновесных системах заключается в согласованности (когерентности) поведения подсистем молекул. Такие состояния, которые могут возникать вдали от положения равновесия (в нелинейной области), называются также диссипативными структурами. Структуры пространственного типа тесно связаны с исследованием пространственных переносов и упорядоченности атомов и молекул. Наличие пространственно-временной структуры является фундаментальным свойством материи, однако пространственные и временные свойства структур, возникающих в водных системах на молекулярном уровне, изучены пока еще совершенно недостаточно, так как по сравнению с однородным равновесным распределением молекул ассоциированной жидкости пространственно-временные структуры — это более сложная самоорганизация, возникающая в результате кооперативного движения молекул жидкости.

Таким образом, четыре характерные черты — ассоциированная жидкость, неоднородная система, внешние воздействия и диссипативная структура — определяют контуры весьма сложной системы под названием *вода*. Вполне очевидно, что процесс в этой области тесно связан с успехами фундаментальной науки, так как при изучении природных процессов, протекающих в водных системах, в воде, как в зеркале, отражается современное состояние многих научных дисциплин.

Работая над настоящей монографией, авторы стремились указать также на некоторые вымыслы и упрощенные представления о воде. Для достижения поставленной цели решено было в предлагаемую книгу включить круг вопросов о влиянии внешних воздействий на свойства водных систем.

Общепринятой теории связи внешних воздействий и характеристик водных систем пока не существует. Трудности проблемы усугубляются тем, что здесь оказывается малоэффективным традиционный для естествознания аналитический подход, сводящий всю внешнюю сложность явления к немногим, сравнительно простым первопричинам, которые затем можно было бы анализировать в их «чистом» ви-

де. Напротив, вода с самого начала должна представляться как многоуровневая организованная система, чувствительная как к интенсивным («энергетическим»), так и к некоторым значительно более слабым («информационным») внешним воздействиям.

§ 1. Эффекты радиационного воздействия на физико-химические свойства жидкой воды

Жидкая вода и водные растворы находятся под постоянным влиянием радиационного фона. Причиной фона являются как ионизирующие продукты космического излучения, так и радиоактивные процессы, протекающие в земной коре. В. И. Вернадский подчеркивал, что в земной коре есть всего два типа «химически активного» вещества: радиоактивные элементы и живое вещество — совокупность живых организмов. Отвечающие им обоим небольшие доли массы земной коры, десятитысячные ее доли, в сущности вызывают все грандиозные геохимические процессы нашей планеты, являясь одним из главных энергетических процессов в природе. Радиация определяет энергетику земной коры, связанную прежде всего с излучениями содержащихся в горных породах радиоактивных элементов — урана, тория и калия.

Ионизирующим (проникающим) излучением, или радиацией, принято называть коротковолновое электромагнитное излучение — рентгеновские и γ-лучи, высокоэнергетические заряженные частицы — электроны, протоны, дейтроны, α-частицы и ядра отдачи, а также быстрые нейтроны — частицы, не имеющие заряда. Поскольку энергия этих излучений значительно превышает энергию, необходимую для ионизации атомов или молекул вещества, в процессе прохождения излучения через вещество образуются ионы — отсюда и название «ионизирующее излучение».

По первичному механизму взаимодействия с водой ионизирующие излучения делятся на две группы — непосредственно и косвенно ионизирующие излучения. Непосредственно ионизирующие излучения — это заряженные частицы (электроны, протоны, α-частицы и т. д.), которые взаимодействуют с электронными оболочками молекул H_2O, производя ионизацию вдоль трека. К косвенно ионизирующему излучению относятся кванты рентгеновского и γ-излучения, а также нейтроны. Эти излучения не могут ионизировать молекулы, но под их действием в облучаемой воде рождаются непосредственно ионизирующие излучения. В случае рентгеновских и γ-квантов — это вторичные электроны (комптоновские, фотоэлектроны и электронно-позитронные пары); в случае нейтронов — это ядра отдачи или продукты ядерных реакций.

Например, при излучении α-частиц атомы радиоактивных элементов согласно законам сохранения импульса приобретают энергию, измеряемую многими десятками килоэлектронвольт, которая соответствует энергии теплового движения атомов, «нагретых» до миллионов градусов. Эти «горячие» атомы, или атомы отдачи, способны выходить из соединений, в которых они первоначально находились,

уходить из кристаллической решетки твердых тел в заполняющую их газовую или жидкую фазу. Атомы отдачи могут проходить в веществе расстояния порядка 10^{-7}—10^{-6} см, во много раз превышающее размеры кристаллических ячеек.

Наряду с ионизацией под действием излучений возбуждаются атомы и молекулы. Это возможно в тех случаях, когда энергии налетающей частицы недостаточно для того, чтобы электрон преодолел притяжение атомного ядра и вылетел за пределы атома. Электрон, приобретший избыточную энергию (возбужденный), переходит на более высокий энергетический уровень, а затем скачком возвращается на прежнее место, отдавая избыточную энергию в виде кванта излучения. Однако роль возбуждения в воздействии радиации дает меньший вклад по сравнению с ионизацией атомов, поэтому общепринятое название радиации высоких энергий — «ионизирующая» — отражает ее главную особенность.

Естественный радиационный фон складывается, как уже упоминалось, из естественно-радиоактивных элементов горных пород (а также воды, воздуха и почвы) и космического излучения. Радиоактивные элементы горных пород в процессе размывания, разрушения превращаются в пылинки (аэрозоли), поступают в почву, грунтовые воды, со строительными материалами попадают в стены домов, т. е. вездесущи.

На уровне моря космические лучи в виде потока нейтронов, мионов и электронов составляют 30 % всего облучения биосферы. С высотой доза облучения от космических лучей значительно возрастает. На высоте 10 км облученность космической радиацией уже на порядок выше, чем на уровне моря. На высоте 20 км она вырастает более чем на два порядка. Следует отметить, что на такой высоте резко увеличивается количество высокоэнергетических тяжелых частиц, почти не достигающих поверхности Земли. Радиация от солнечных вспышек, фактически не влияющая на дозы облучения на поверхности Земли, на высоте 20 км будет резко увеличивать дозы облучения — в сотни и даже тысячи раз. Эти вспышки длятся несколько часов и возникают неоднократно за одиннадцатилетний солнечный цикл.

Оценивая влияние космических излучений на радиационную обстановку на поверхности Земли, необходимо иметь в виду собственно два эффекта. С одной стороны, они представляют собой компоненту естественного радиоактивного фона, с другой — являются причиной постоянного образования радиоактивных изотопов из газов атмосферы (углерода-14, трития и др.), дополнительного расщепления тяжелых ядер в поверхностных слоях Земли.

Интенсивность космического излучения зависит от географической широты места и высоты над уровнем моря. Концентрация естественно-радиоактивных элементов в разных местах колеблется еще больше. В среднем за счет космических лучей уровень радиационного фона составляет 35,0—50,0 мрад/год. С каждым километром высоты над уровнем моря это значение возрастает примерно на 80 %. За счет радиоактивных газов и аэрозолей атмосферы оно увеличивается еще на 0,65 мрад/год, за счет радиоактивных грунтов и по-

род — в среднем на 70 мрад/год. Изменения этих значений обусловливают различия радиоактивного фона. В большинстве стран естественный фон незначительно отличается от среднего значения 100 мрад/год, или 0,1 рад/год. Над поверхностью морей и океанов вклад Земли уменьшается более чем вдвое, а суммарное значение фона снижается до 60—70 мрад/год.

Однако в ряде районов за счет близкого залегания у поверхности Земли урановых руд, тория, выхода на поверхность радоновых источников локальный радиационный фон может превышать среднее его значение в десятки и сотни раз. То же самое можно сказать о горных районах, где фон повышен как за счет большей интенсивности космического излучения, так и вследствие большого содержания естественно-радиоактивных элементов в изверженных горных породах (граниты, базальты).

На естественный радиационный фон определенное влияние могут оказывать особенности помещений, в которых находятся водные системы. При этом важны материал, из которого сделаны стены, и полноценность вентиляции. При отсутствии и слабости последней в воздухе помещений постепенно накапливается радон, выделяющийся из стен при распаде радия. Итак, с одной стороны, стены защищают от внешнего облучения, а с другой — строительные материалы за счет естественных радионуклидов вносят свой вклад в суммарный фон. Присутствие естественно-радиоактивных элементов в строительных материалах может служить источником не только внешнего облучения, но и поступления радона в воздух этих помещений.

Радиоактивность вод очень сильно колеблется в зависимости от их происхождения и состава. Естественная радиоактивность возрастает по мере увеличения солености воды. И это понятно, ведь именно минеральные примеси, растворенные в воде,— основные носители радиоактивных элементов. Наибольшую соленость и радиоактивность имеет морская вода. Из природных источников внутреннего облучения основной вклад в поглощенную дозу вносит ^{40}K, дающий 20 мрад/год.

Суммарная поглощенная доза радиации, создаваемая компонентами естественно-радиоактивного фона, в среднем составляет 100 мрад/год. Все водные системы постоянно находятся в условиях воздействия этого природного радиоактивного фона.

Интересно отметить, что свечение воды происходит благодаря излучению света электронами, образующимися за счет распада радиоактивных элементов, в первую очередь радиоактивного изотопа ^{40}K. Если электрон движется со скоростью выше скорости света в воде, он генерирует свет. Это явление называется эффектом Вавилова — Черенкова. В слое воды, прилегающем непосредственно к океанскому дну, свечение выше за счет γ-излучения минералов дна. Таким образом, глубоководные животные океана могут получать визуальную информацию благодаря эффекту Вавилова — Черенкова с помощью своих зрительных органов.

Различается внешнее облучение от источников, расположенных вне водных систем, и внутреннее — от включенных в водные системы радиоактивных нуклидов. Внешнее облучение слагается из облуче-

ния вторичными космическими лучами, достигшими биосферы Земли, и излучениями радионуклидов, рассеянных в окружающих нас земных породах и строительных материалах. Однако всегда есть случаи, когда источник радиации тем или иным путем попадает в водные системы, накапливается в них. Такая возможность связана с растворением радиоактивных изотопов. Подвергаясь в водной среде радиоактивному распаду, эти изотопы в физическом смысле действуют аналогично внешнему облучению. Но есть и принципиальные различия. Если изотоп излучает γ-частицы, то значительная часть лучей выходит за пределы водных систем, не оставляя заметного следа, зато энергия β- и α-частиц полностью поглощается водными системами. Зона поглощения электронов более размыта за счет большого пробега β-частиц, тогда как поглощение α-частиц происходит в минимальном объеме. Но плотность ионизации в этом случае наибольшая, соответственно максимален и возможный разрушительный эффект в этом ограниченном объеме. Значит, в отличие от внешнего облучения при попадании изотопов в объем наибольший эффект дают α-, затем β-излучатели, тогда как эффект γ-радиации заметен меньше.

Видимо, есть характеристики водных систем, которые зависят как от величины, так и от тех или иных компонентов радиоактивного фона, однако прямых доказательств этой зависимости пока нет. Одна из причин объясняется сложностью проведения экспериментов по сопоставлению группы водных систем, подвергающихся действию фона, с контрольными группами, находящимися в нерадиоактивной среде. Чтобы осуществить такой опыт, надо полностью защитить контрольные водные системы от влияния естественно-радиоактивного фона и удалить из них все растворенные радиоактивные изотопы. Авторам не известны исследования в этом направлении.

Взаимодействие ионизирующих излучений с водой можно условно разделить на три этапа. На первом, общая продолжительность которого составляет меньше 10^{-13} с, воде передается энергия излучения, а затем происходят быстрые процессы молекулярной диссоциации и ионизации. В результате образуются возбужденные молекулы воды (H_2O), положительные ионы (главным образом H_2O^+) и электроны (e).

На втором этапе длительностью около 10^{-13}—10^{-10} с в системе устанавливается тепловое равновесие и возникают гидратированные электроны e_{aq}^-, атомы H и радикалы OH.

Поглощение энергии излучения в первую очередь вызывает ионизацию молекул H_2O (потенциал ионизации 12, 56 эВ).

Наиболее принятыми являются следующие схемы диссоциации первоначально ионизированных молекул H_2O:

$$H_2O \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\sim\!\!\!\!\!\!\rightarrow H_2O^+ + e^-.$$

Положительный ион, образующийся во время этого процесса, может привести к образованию свободных радикалов OH:

$$H_2O^+ + H_2O = H_3O^+ + OH,$$

а реакция электронов с молекулами H_2O — к образованию свобод-

ных радикалов H (атомов H):

$$e^- + H_2O = H_2O^- = OH^- + H.$$

Радикалы H и OH образуются не только в результате этих реакций, но также непосредственно под влиянием возбуждения (около 7 эВ) и диссоциации молекулы H_2O:

$$H_2O \rightarrow H_2O^* \rightarrow H + OH.$$

Электроны, высвобождаемые во время первичного процесса, могут вызывать поляризацию находящихся поблизости молекул H_2O и, таким образом, стабилизироваться до состояния, известного под названием «гидратированных электронов» (e_{aq}^-).

На третьем этапе продолжительностью 10^{-9}—10^{-8} с протекают различные химические реакции в так называемых треках частиц и в непосредственной близости от них. Под треком понимается обычно путь бомбардирующей частицы в среде, кроме того, потери энергии вдоль трека пути неоднородны. Например, быстрый электрон при прохождении через среду теряет энергию в результате взаимодействия с атомами и молекулами среды не непрерывно, а порциями. В частности, для быстрого электрона в жидкой воде расстояние, проходимое электроном между двумя ближайшими актами взаимодействия, равно примерно 200—300 нм.

По следу (треку) летящей частицы высокой энергии в зависимости от массы, скорости и энергии более или менее густо образуются пары ионов. Чем гуще они располагаются вдоль трека, тем скорее ионизирующая частица расходует, теряет свою высокую энергию, тем сильнее вызываемый ею физико-химический (и биологический) эффект и тем меньше общая длина пробега, глубина ее проникновения в вещество. Выбитые ионизирующей частицей электроны, если они приобрели при этом достаточно большую кинетическую энергию, в свою очередь вызывают вторичную ионизацию атомов, образуя своего рода разветвления основного трека частицы и вовлекая в процесс дополнительную массу вещества.

В зависимости от природы лучей (корпускулярной или волновой), их энергии и заряда, а также состава и плотности облучаемой системы ионизирующая радиация проникает на разную глубину и вызывает различные изменения.

При прохождении ионизирующих частиц, например электронов, через жидкую воду они затрачивают свою энергию на ионизацию и возбуждение молекул H_2O. Вдоль трека первичного электрона возникают мельчайшие локализованные области, обычно называемые «шпорами», в которых содержится от одной до нескольких ионизированных или диссоциированных молекул H_2O. По сути это и есть определенные «шпоры» как области ионизации и возбуждения в среде трека или вблизи него. В среднем каждая шпора содержит 2,5 пары ионов. Средний радиус «шпоры» составляет примерно 10—15 Å. Расстояние между «шпорами» зависит, естественно, от типа бомбардирующей частицы, ее энергии и природы среды. Например, для жидкой воды и электронов с энергиями 1 дм 0,45 МэВ (γ-облучение ^{60}Co)

расстояние между «шпорами» составляет 5000 и 3000 Å соответственно. Возникновение таких областей обусловлено передачей энергии частицы среде (в среднем передается порциями по 40 эВ). Часть этой энергии заведомо локализована в среде. При γ-облучении ^{60}Co жидкой воды около 64 % энергии расходуется на образование «шпор».

Еще первые исследователи, наблюдавшие разложение воды под действием α-лучей, отмечали, что количество молекул H_2O, разложившихся на водород и кислород, того же порядка, что и число пар ионов, возникающих при действии α-лучей на воздух, т. е. порядка 10^5 пар на одну α-частицу. Другими словами, при образовании каждого атома He в воде возникает более 100 тыс. атомов H и O.

Если в треке первичной быстрой частицы «шпоры» расположены друг от друга на расстоянии нескольких сот ангстрем, то по мере ее замедления расстояние между «шпорами» уменьшается и к концу трека часто несколько «шпор» сливаются, образуя большую каплю активированных — ионизированных и возбужденных частиц.

Первичная стадия радиолиза включает в себя последовательность таких процессов: первоначальное поглощение энергии ионизирующего излучения и образование возбужденных и ионизированных молекул, а также каскада вторичных электронов, дальнейшая миграция поглощенной энергии в среде и развал молекул среды с образованием радикалов и других промежуточных активных продуктов.

К настоящему времени убедительно доказано, что химические эффекты в облученной воде и разбавленных водных растворах обусловлены образованием радикалов $e^-_{гидр}$, OH и H, молекул H, перекиси водорода, а также ионов водорода:

$$H_2O \longrightarrow e^-_{гидр}, OH,\ H,\ H_2,\ H_2O_2,\ H_3O^+.$$

Как только первичные частицы вводятся в раствор в результате действия излучения, они начинают реагировать между собой и растворенным веществом. Молекулярный водород, перекись водорода и ионы водорода относительно инертны, в то время как гидратированные электроны, радикалы гидроксила и атомы H чрезвычайно реакционноспособны. При облучении концентрация вещества введенного до облучения, уменьшается, а концентрация продуктов радиолиза возрастает. Будут повышаться концентрации молекулярного водорода и перекиси водорода. Реакции, в которые вступают первичные частицы, по мере облучения соответственно изменяются.

Если мощность дозы невелика, а концентрация растворенного вещества не слишком мала, то концентрация гидратированных электронов, радикалов OH и атомов H будет поддерживаться на низком уровне и заметного взаимодействия между первичными частицами не будет. При высоких мощностях дозы может быть достигнута такая высокая концентрация первичных частиц, что взаимодействия между первичными частицами уже будут существенными.

При сравнении действия излучения с высокой и низкой передачей энергии можно видеть, что в первом случае первичные выходы водорода H_2 и перекиси водорода H_2O_2, которые характеризуют разложения воды, гораздо выше. При этом выходы $e^-_{гидр}$, H и OH, которые

в случае излучений с низкой передачей энергии характеризуют эффективность обратных реакций, при излучении с высокой передачей энергии (например, α-частицами) сдвинут в сторону разложения воды.

При действии рентгеновского, γ-излучения, быстрых электронов в жидкой воде и водных растворах преобладает выход радикальных продуктов, тогда как при действии α-частиц доминирует образование молекулярных продуктов.

В чистой дегазированной, трижды дистиллированной воде не наблюдается почти никаких изменений, за исключением образования небольшого количества H_2 и H_2O_2, поскольку радикалы и молекулы в результате вторичных реакций вновь образуют воду.

Таким образом, различают два типа активизации: электронное возбуждение и ионизацию молекул. В результате электронного возбуждения происходит либо непосредственная диссоциация молекул, например H_2O на свободные радикалы, либо протекает процесс внутренней конверсии, т. е. переход энергии электронного возбуждения в энергию колебательного движения атомов, образующих молекулу. В последнем случае интенсивные внутримолекулярные колебания позволяют считать молекулу как бы «нагретой». В отношении химических превращений, которые претерпевает молекула, ее также можно уподобить молекуле при повышенных температурах. Химические реакции могут происходить либо при взаимодействии ее с другими молекулами, либо эта первоначально возбужденная молекула может расщепиться на составные части — менее стабильные молекулы или свободные радикалы. Ионы также порождают свободные радикалы или молекулы либо непосредственно, либо в результате рекомбинации. Благодаря своим физическим и химическим свойствам вода выступает как среда, активный участник, катализатор и мощный агент мобилизации, переноса и преобразования вещества и энергии. При этом исключительную роль вода играет в усвоении и превращении именно радиационного излучения, так как этот вид энергии приводит к высвобождению в ней электронов, атомарного водорода и кислорода, а также гидроксильных радикалов, т. е. наиболее реакционных частиц, известных в природе.

Вступая в окислительно-восстановительные реакции с компонентами водных систем, свободные радикалы и возбужденные молекулы преобразуют их состав.

Первичная активизация инициирует различные процессы, ведущие либо к химическому изменению, либо к рассеянию энергии. Эти процессы протекают со скоростями, определяемыми природой молекул, ее состоянием, температурой, давлением и т. п., и часто являются конкурирующими. Происходящие при этом химические реакции весьма многообразны и включают синтез и разложение, полимеризацию и деструкцию, окисление и восстановление, а также многие их комбинации. В тех немногих случаях, когда химические изменения явно не наблюдаются, часто необходимо учитывать некоторые особые условия, такие, например, как обратные реакции, ведущие к восстановлению начального состава системы. Присутствие малого количества

примесей приводит к значительному повышению стационарных концентраций и выходов молекулярных продуктов радиолиза. В области неорганической химии известно много примеров, когда растворенные в воде вещества в темноте не реагируют между собой даже при нагревании растворов до высоких температур и вступают в быстрые реакции при воздействии на них обычного света, ультрафиолетовых лучей либо другого вида ионизирующей радиации при комнатной и более низкой температурах. Сущность фотохимических, включая фотосинтез, и радиационно-химических реакций состоит в том, что под действием излучения происходят ионизация и возбуждение молекул и атомов среды, в результате чего химические связи в веществах разрушаются или ослабляются, временно образуются атомы и радикалы, свободные электроны, которые, реагируя с исходными веществами, образуют новые соединения.

Таким образом, любое излучение является источником энергии в химически активной форме. Известно, что молекулы, вступающие в химическую реакцию, должны быть предварительно активированы.

Большинство реакций, инициируемых светом, включая фотосинтез, являются радикальными. Многие реакции с участием кислорода, в том числе и дыхание, имеют радикальный механизм. В настоящее время термином «радикал» могут обозначаться как различные группы атомов в молекуле, так и соединения, имеющие нечетное число электронов, так называемый свободный радикал.

На основе анализа большого числа экспериментов по радиолизу воды и водных растворов можно сделать следующий вывод: для большого числа водных растворов растворенное вещество испытывает физико-химические превращения пропорционально поглощенной дозе и растворы не зависят от его концентрации.

Основным результатом экспериментального наблюдения является то, что для большого числа растворов различных соединений в воде растворенное вещество изменяется под действием излучения и для многих растворенных веществ это изменение пропорционально поглощенной дозе и не зависит от концентрации вещества. Это свидетельствует о том, что излучение действует на растворенное вещество не непосредственно, а через что-то, образующееся из воды. Это предположение, конечно, весьма правдоподобно, так как излучение в основном действует на ту часть системы, которая находится в избытке, т. е. на воду, и в относительно разбавленных растворах радиационно-химические превращения всегда протекают не в результате прямого действия излучения на растворенное вещество, а через реакции с продуктами радиолиза воды. В разбавленных растворах на первом этапе происходит радиолиз воды с последующими для этого процесса вторичными реакциями.

Взаимодействуя с растворенными в воде веществами, продукты радиолиза воды осуществляют реакции, термодинамически запрещенные для молекулы H_2O. Растворенные в воде газы под действием излучения переходят в связанное состояние. Например, довольно инертный азот превращается в аммонийные и другие ионы. В свою очередь галогены (иод, бром, хлор), находясь в виде ионов в жидкой

фазе, вступают в реакцию с продуктами радиолиза воды и превращаются в атомарную и молекулярную формы, в которых они становятся легкоподвижными и реакционноспособными, в частности легко окисляют органические вещества.

Излучение оказывает заметное влияние на характеристики водных систем вблизи поверхности.

По современным представлениям, межфазный слой имеет электрическую природу. Это двойной электрический слой, образованный ионами и молекулами H_2O. Изменения характеристик межфазных слоев, происходящие под действием радиоактивных излучений, должны вести к снижению потенциала двойного слоя и соответственно к свертыванию и обезвоживанию коллоидов, укрупнению частиц, уменьшению удельной поверхности, возникновению новых структурных связей между частицами и освобождению адсорбированной воды. Обезвоживанию коллоидов, очевидно, должны способствовать также разрыв водородных связей молекулы H_2O с атомами О в силикатах и окислах и происходящее под действием радиации возрастание содержания в растворе двух- и трехвалентных катионов кальция, магния, железа, оказывающих связующее действие на примеси.

Появление продуктов радиолиза воды при воздействии на раствор ионизирующего излучения должно приводить к изменению окислительно-восстановительных свойств среды и сказываться на электрохимическом и коррозионном поведении металлов, находящихся в облучаемом растворе.

Потенциал инертного электрода, помещенного в облучаемый раствор, будет принимать значение, определяемое кинетикой всех анодных процессов, в которых участвуют как образовавшиеся продукты радиолиза, так и растворенные вещества исходного раствора или продукты их взаимодействия. Если раствор не содержит веществ, вступающих в окислительные или восстановительные реакции с продуктами радиолиза воды, то продукты радиолиза могут непосредственно взаимодействовать с электродом, вызывая установление определенного потенциала.

Было замечено, что облучение воды в присутствии кислорода является наилучшим способом ее очистки от ничтожных органических примесей. Поскольку для радиационно-химических опытов в водных растворах требуется особо чистая вода, то ее обычно получают γ-облучением дважды перегнанной воды в течение длительного времени в присутствии воздуха. В этих условиях органические примеси окисляются до CO_2 и H_2O, образующаяся перекись водорода разлагается затем облучением УФ светом. Такая вода практически не содержит органических примесей.

В случае применения радиации для очистки воды ставится задача ускорения процессов окисления, протекающих в естественных условиях крайне медленно, за счет использования энергии молекул, перестроивших свои электронные оболочки при взаимодействии с ионизирующим излучением. В результате такой перестройки, как уже указывалось, возникают химически активные частицы: радикалы, ион-радикалы и возбужденные молекулы. Энергия, необходимая для

образования, может, вообще говоря, быть накоплена и в ходе обычной термической активации исходных молекул. Однако при комнатных температурах количество возникающих таким способом частиц близко к нулю, так что генерация их под действием излучения эквивалентна значительному повышению температуры. Все это приводит к значительному увеличению скорости процесса. Экспериментально установлено, что скорость радиационно-химической реакции в большинстве случаев определяется скоростью образования реакционноспособных частиц или, другими словами, скоростью введения в систему энергии излучения, обеспечивающей образование радикалов.

Известно, что взаимодействие излучения с веществом протекает в зависимости от состава и строения облучаемого вещества. Принципиальное значение имеет наличие в облучаемой системе воды и кислорода. Если их нет, то возможности химического взаимодействия активизированных радиацией атомов ограничены, локализованы. Поэтому при воздействии радиации и на живые системы любой степени сложности все начинается с элементарных актов ионизации и возбуждения молекул H_2O, с образования из них и растворенного кислорода активных форм последнего — радикалов и перекисей, обладающих повышенной окислительной активностью. Дальнейшие стадии процесса, порожденного взаимодействием радиации и вещества, во многом зависят от конкретных условий, микро- и макроокружения ионов, радикалов, перекисей. Таким образом, применительно к водным системам радиолиз означает изменение их структуры, химического, газового и микробиологического составов.

Начальными действующими агентами радиации являются в основном быстрые заряженные частицы, поскольку химическое действие γ-квантов обусловлено образованием быстрых электронов.

Движение в веществе быстрой тяжелой заряженной частицы или быстрого электрона приводит к образованию электронов, сравнительно более медленных, но превосходящих по энергии величины потенциалов ионизации и возбуждения атомов и молекул. Область энергии электронов, оказывающих основное химическое действие, лежит в диапазоне $10—10^3$ эВ. Полученные таким образом электроны будут обладать запасом кинетической энергии и удаляться от места образования, теряя энергию по мере удаления.

При действии ионизирующего излучения образуются вторичные электроны, которые после ряда столкновений с молекулами H_2O термализуются. При этом следует учитывать, что наряду с электронами при радиолизе всегда возникают положительные ионы. Последние, очевидно, оказывают кулоновское воздействие на электроны. Главный вопрос здесь заключается в том, успевает ли вторичный электрон в процессе торможения уйти из сферы действия кулоновского поля материнского иона или нет. В противном случае электрон притягивается назад — к положительному иону, образуя, наиболее вероятно, возбужденную молекулу. Если среда сравнительно неполярна, то диэлектрическая проницаемость будет мала, соответственно велико действие сил кулоновского поля, удерживающего электрон. Более того, энергия взаимодействия электрона с любой группой

неполярных молекул, вероятно, должна быть достаточно низкой. Следовательно, электроны не захватываются средой, а относительно быстро возвращаются к какому-либо положительному центру. По мере того как молекулы среды становятся более полярными и поляризуемыми и диэлектрическая проницаемость растет, кулоновские силы уменьшаются и вероятность захвата электрона в жидких системах увеличивается. Таким образом, система становится все более схожей с водой, так как электрон в сильно полярных средах может сольватироваться как дискретная частица, сохраняться достаточно долго и реагировать как таковой с добавленными веществами.

Взаимодействие ионизирующих излучений с жидкой водой приводит к образованию гидратированных электронов. Гидратированные электроны наряду с ионами H^+ и OH^- являются активными частицами водных растворов.

Поскольку гидратированные электроны образуются при замедлении ионизирующих частиц в воде и при фотоионизации некоторых органических и неорганических ионов, они широко распространены в природе. Попадая в чистую воду, электроны претерпевают гидратацию. Вероятность этого процесса уменьшается, если концентрация растворенных веществ, являющихся акцепторами электронов, достигает порядка 1 М. При этих условиях период полупревращения электронов, составляющий 10^{-11} с, может быть меньше времени их гидратации. Однако при ионизации растворенных веществ меньше 10^{-3} М все попавшие в процессе радиолиза в раствор электроны гидратируются.

В настоящее время невозможно сказать определенно, какова химическая формула связанной ионной пары в воде. Ее можно изобразить в виде $H_2O^+ \leftrightarrow e_{aq}^-$ или $(H_3O^+ \ldots OH) \leftrightarrow e_{aq}^-$, где точки обозначают водородную связь, а стрелки — кулоновское взаимодействие; OH — радикал. Последняя формула более вероятна [189].

Поскольку эквивалентная проводимость e_{aq}^- заметно превышает эквивалентные проводимости всех ионов, за исключением H_3O^+ и OH^-, следует предположить, что механизм диффузии e_{aq}^- также отличается от механизм диффузии других ионов. В то же время механизм Гроттгуса, который объясняет поведение H_3O^+ и OH^-, для e_{aq}^- неприменим. Можно считать, что электрон перемещается в растворе путем очень быстрых переходов из одной ловушки в другую.

Отметим, что одиночная молекула H_2O не может захватить электрон. Однако кластер, состоящий из нескольких молекул H_2O, вследствие кооперативного эффекта имеет положительное сродство к электрону. Поэтому при локализации электрона на таком кластере возникает e_{aq}^-. Конечно, было бы более правильным обозначить, например, гидратированный электрон символом $(H_2O)_n^-$, поскольку подобное обозначение точнее характеризует «размазывание» заряда на нескольких молекулах среды. Однако традиционно для гидратированного электрона используется символ e_{aq}^-. Электрон становится гидратированным, время жизни его вследствие сольватации должно быть

равно или больше 10^{-11} с. Максимум оптического поглощения гидратированного электрона должен находиться примерно при 620 нм. При этом исходим из той же модели, которая ранее была предложена в [78] для металл-аммиачных растворов.

С помощью метода импульсного радиолиза открыли в облученной воде короткоживущее оптическое поглощение с максимумом при $\sim$ 700 нм, принадлежащее гидратированному электрону. Несколько позже обнаружили возрастание электропроводности в дезаэрированной воде, подвергнутой действию импульса электронов.

Итак, возникновение сольватированного электрона — общее явление при радиолизе полярных систем.

Известно, что при рассмотрении экситонов в кристаллах структура кристалла предполагается фиксированной. В жидкостях экситон образуется за время, по крайней мере, на порядок меньше, чем время релаксации. Поэтому все происходит как в твердой, но не очень упорядоченной среде. В молекулярных жидкостях с высоким ближним порядком могут возникать свободные экситоны с временем жизни порядка τ/n. Здесь $\tau \approx 10^{-11}$ с — время ориентационной релаксации; n — число молекул в домене. В окрестности возбужденной молекулы ориентация ближнего порядка повышается и волна упорядоченности распространяется в жидкости вместе с возбуждением. Сама упорядоченность благоприятствует такой ориентации молекул, которая облегчает перенос энергии. Таким образом, экситон все время движется «в шубе» из упорядоченных и некоторым образом организованных молекул [198].

Если в жидкости имеется достаточно высокий ближний порядок, то зарождение экситона и его расползание на область ближнего порядка будут невозможны, однако настоящий свободный экситон тут возникнуть не сможет вследствие большого числа дефектов. В окрестности экситона, который локализован на нескольких молекулах в жидкости, ближний порядок может существенно повышаться. Локальный экситон, соответствующий средней связи, охватывает несколько соседних молекул жидкости и объединяет их в возбужденный агрегат-эксимер. В результате взаимодействия эксимера с окружающими невозбужденными молекулами в его окрестности повышается ориентационный ближний порядок. Движение локального экситона представляет последовательный переход состояния эксимера на ближайшие соседние молекулы. Вместе с локальным экситоном в жидкости распространяется состояние локальной упорядоченности, которое защищает экситон от тушащих тепловых соударений [78]. Экситон локализуется на группе порядка десятков молекул. Область упорядочения рассматривается не как стационарная, а в движении. При передаче энергии область упорядочения вокруг возбужденной молекулы перестраивается, она как бы «идет» за возбуждением [198].

В кристаллах возбужденные состояния делят на два типа: экситонные и локальные. В локально возбужденном состоянии одна молекула возбуждена, а решетка вокруг этой молекулы деформирована. Кроме того, возбуждение может охватывать некоторую область и перемещаться по кристаллу. Тогда это чисто экситонное возбуждение.

Однако возможен промежуточный случай, когда решетка деформируется в сравнительно большом объеме, включающем десятки молекул, а конфигурация в свою очередь будет зависеть от энергии возбуждения. Но такого рода возбуждения в трехмерных решетках невыгодны, а в одномерных системах возможны, причем с энергией, меньшей, чем у обычного свободного экситона.

Деформации в кристалле, которые вызывают само возбуждение, нарушают решетку, и для этого требуется энергия; возможно, что в жидкости деформация приведет к некоторой «кристаллизации». При этом и энергия, связанная с возбуждением, и энергия, связанная с образованием некоторого порядка, будут «помогать» друг другу. Поэтому возможно, что эти образования в жидкости возникнут легче, чем в кристаллах. Итак, деформация в кристаллах связана с разрушением решетки, а в жидкостях — с ее образованием, т. е. работа совершается только против теплового движения. При этом не обязательно, чтобы молекулы выстраивались параллельно, скорее их расположение будет подобно ориентации в кристалле, где молекулы не параллельны, а ориентированы определенным образом. Но и это может быть выгоднее, чем разупорядоченное состояние, когда на этих молекулах распределено возбуждение. Это возбуждение может, перестраивая постепенно жидкость, мигрировать по жидкости.

Не исключено, что в жидкости возбуждение может охватить некоторую область, флуктуационно упорядоченную как по ориентации, так и по расположению молекул, и затем поддерживать эту упорядоченность. Возбуждение вместе с некоторой упорядоченностью будет перемещаться в жидкости. При этом перемещаются не молекулы, а только их область упорядоченности. Перенос локального состояния упорядоченности должен иметь место в ассоциированных жидкостях при обмене протонами или при переносе электронов в биологически активных веществах.

Один из удивительных фактов, открытых в течение многолетних исследований радиолиза воды и водных растворов,— большая эффективность воздействия ничтожных количеств самых разнообразных примесей на выход процесса. Так, уже в концентрациях примеси порядка $[x]_{кр} = 10^{-5}$ М выход продуктов радиолиза воды резко возрастает по сравнению с выходами в хорошо очищенной воде [61].

При действии на вещество излучения с малой плотностью ионизации можно считать, что точки первичного радиационного воздействия распределены равномерно по всему облучаемому объему. Поэтому для объяснения отмеченных выше фактов следует принять, что при радиолизе воды это первичное возбуждение должно каким-то образом передаваться по системе на расстояние порядка $l_{кр} \approx [x]_{кр}^{-2/3} \approx \approx \frac{1}{2} \cdot 10^{-5}$ см.

В радикальной теории первичными носителями активностей являются образовавшиеся в первичном акте радикалы H и OH, которые и диффундируют далее к молекулам примеси и реагируют с ними. Радикальная теория радиолиза воды позволила систематизировать и понять огромное число опытных данных и наметить рациональные

пути использования радиолиза для проведения большого числа различных процессов в желаемом направлении. Таким образом, радикальные представления оказываются вполне применимыми для объяснения химической специфики радиолиза, но не могут количественно объяснить явления диффузии первичного возбуждения к молекулам примеси.

В присутствии примеси x радиационные выходы сохраняются постоянными до значений $[x]_{кр} \approx 10^{-5}$ М, примерно одинаковых для самых различных x. При меньших $[x]$ выходы начинают снижаться.

В работе [290] выдвинута гипотеза о возможности передачи энергии возбужденного к молекулам растворенного вещества в воде по цепи водородных связей. Образование первичных продуктов — радикального и молекулярного строения — происходит не в месте возникновения первичного возбуждения, а лишь после диффузии этого возбуждения по системе к какому-либо нарушению в галогенной структуре воды. Такими нарушителями могут быть любые ионы или молекулы. В случае повышенного сродства к одному из первичных продуктов молекулы примеси могут практически мгновенно прореагировать с ним. Процесс диффузии радикалов заменяется на очень быстрый процесс передачи возбуждения [61]. В жидкой воде, в которой молекулы связаны друг с другом водородными связями, энергия может передаваться на довольно далекие расстояния. Сфера действия любой молекулы примеси будет определяться в основном не свойствами этой молекулы, а расстоянием, на которое может пройти возбуждение в воде. Естественно поэтому, что $[x]_{кр}$ для большого числа веществ оказывается весьма близкой.

§ 2. Общие представления о физико-химических действиях кавитации

Обычно под *кавитацией* подразумевают разрыв жидкости при создании в ней отрицательных давлений. В отличие от газа жидкость, как и твердое тело, можно растягивать, и при определенном напряжении жидкость должна разрываться, образуя полости, в которые проникают пары жидкости и растворенные в ней газы. Подобно тому как прочность твердых тел на разрыв значительно понижается вследствие присутствия в них микронеоднородностей, нарушений кристаллической решетки и т. д., относительно малую прочность реальных жидкостей к растягивающим нагрузкам также связывают с присутствием в них различных неоднородностей, главным образом микроскопических пузырьков — зародышей кавитации. Другой тип кавитационных зародышей — микроскопические твердые частицы, в большом количестве присутствующие в жидкости и содержащие адсорбированные газы. Кавитационная прочность жидкостей зависит от способа приготовления образца, природы растворенных веществ, концентрации растворенного газа и т. д.

В отличие от движения обычных равновесных при данном гидростатическом давлении в жидкости пузырьков, которые могут либо спонтанно образовываться (например, при кипении, протекании хи-

мической реакции с выделением газа), либо искусственно барботировать в жидкость, для кавитационных пузырьков существует фаза, когда давление внутри них становится выше давления в жидкости, и они расширяются. Если в жидкости создаются акустические колебания, то и упомянутые выше обычные равновесные пузырьки размером порядка резонансного пульсирования синфазно с полем и становятся кавитационными пузырьками, которые участвуют в физико-химических процессах.

Число микропузырьков (или других неоднородностей) даже в дистиллированной воде весьма велико. Реальные жидкости, даже после сильных перегонок в запаянных сосудах под вакуумом, содержат достаточно высокую концентрацию микроскопических неоднородностей, которые обнаруживаются по оптическому рассеянию мощных световых пучков, создаваемых, например, лазерным излучением. Число мельчайших твердых частиц в жидкости уменьшается после фильтрации или многократной перегонки в запаянных сосудах под вакуумом, однако полностью удалить их не удается, т. е. микронеоднородности в виде твердых частиц в жидкости присутствуют всегда. По-видимому, они попадают в жидкость из воздуха, в котором взвешены в виде мельчайших пылинок. Неоднородности в виде микропузырьков могут попадать в жидкость при понижении давления или повышении температуры вследствие дегазации жидкости, при десорбции газа из пор твердых неоднородностей или с поверхности сосуда и т. д. Один из возможных путей создания микропузырьков в жидкости — непрерывное действие радиационного фона земли и космического излучения.

В настоящее время существуют две основные группы теорий, выдвигаемых для объяснения энергоемких физико-химических эффектов, вызываемых кавитацией [157]. К энергоемким эффектам относятся прежде всего звукохимические реакции и сонолюминесценция (свечение жидкости), для возникновения которых необходимо образование возбужденных частиц, радикалов, а при определенных условиях — и ионов.

Тепловые теории связывают эти эффекты с возникновением высокой температуры внутри кавитационного пузырька в процессе его адиабатического сжатия с непрерывно возрастающей скоростью, а электрические теории — с разрядом внутри кавитационного пузырька вследствие наложения на его стенках электрических зарядов. Согласно теории, выдвинутой Френкелем [254], кавитационная полость в жидкости в момент образования является линзообразной, а нескомпенсированные электрические заряды противоположного знака образуются в момент разрыва жидкости вследствие флуктуации распределения ионов, присутствующих в жидкости, на стенках пузырька.

Возникновение сонолюминесценции и звукохимических реакций обусловлено весьма эффективным концентрированием сравнительно невысокой энергии акустического поля внутри кавитационных пузырьков, что приводит к образованию возбужденных молекул и ионов. Эмиссия света под действием ультразвуковых волн осуществляется внутри газонаполненных кавитационных пузырьков. Первичные

элементарные процессы в кавитационном пузырьке приводят в конечном счете к образованию в ультразвуковом поле, как и при радиолизе водных растворов, радикалов H, OH, которые частично рекомбинируют и после попадания в жидкую фазу реагируют с растворенными веществами. Такие сложные и пока еще недостаточно изученные процессы в кавитационных пузырьках приводят к первичным элементарным процессам, которые сводятся к возбуждению и ионизации молекул H_2O и присутствующих газов. В результате вторичных реакций после расщепления пузырьков в раствор переходят радикалы H, OH, а в присутствии кислорода — OH и HO_2; продукты рекомбинации радикалов — H_2 и H_2O_2; по-видимому, возбужденные метастабильные молекулы H_2O, распадающиеся в свою очередь на H и OH, а также, возможно, электроны малой энергии, которые, попадая в водный раствор, могут термолизоваться и быстро сольватироваться. Обычно при радиолизе растворов несущественно, проводится реакция в дезаэрированном растворе, в присутствии CO_2 или каких-либо инертных газов; важна лишь концентрация химических активных газов O_2 и H_2, которые могут реагировать с радикалами. При воздействии ультразвуковых волн наблюдается значительная разница в выходе продуктов реакции даже в атмосфере различных благородных газов.

В отличие от радиационно-химических процессов звукохимические реакции не происходят в дезаэрированных растворах, а также при насыщении CO_2. Поэтому при звукохимических превращениях нельзя говорить об «инертных» газах. Благородные газы оказывают большое влияние на кинетику реакций в газовой фазе, при которых образуются возбужденные или ионизированные частицы. Физико-химические процессы, сопровождающие концентрирование энергии акустического поля в кавитационном пузырьке и передачу ее присутствующим в полости молекулам в виде электрической или тепловой энергий, не являются исключением в числе других газофазных реакций, в которых образуются возбужденные молекулы и ионы «инертных» газов [157]. Эти процессы могут привести к значительному изменению выхода продуктов реакции, ее скорости. Указанные процессы практически не происходят в растворе, поэтому благородные газы не влияют на радиолиз водных растворов, а также на реакции радикальных продуктов ультразвукового разложения H_2O после стадии максимального сжатия кавитационного пузырька.

Инициирование большинства химических реакций в ультразвуковом поле обусловлено возникновением кавитации. Очевидно, лишь часть энергии ультразвуковых волн, распространяющихся в жидкости, расходуется на образование кавитационных пузырьков. Остальная часть идет на возникновение микропотоков, нагревание жидкости, образование фонтана и распыление жидкости. Энергия пульсирующих и «схлопывающихся» пузырьков расходится на излучение ударных волн, локальную электризацию пузырьков, возбуждение сонолюминесценции, образование свободных радикалов, а также на создание шума и кумулятивных струй. Учесть количественный вклад каждого из этих компонентов в процесс образования

радикалов невозможно [157]. Выделяющейся в процессе «схлопывания» пузырька энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул H_2O, газов и других веществ внутри кавитационной полости. На этой стадии любой из присутствующих газов является активным компонентом, участвуя в передаче возбуждения, перезарядке и других процессах, и действие ультразвука на вещества, протекающие в полость, происходит непосредственно.

Например, при воздействии ультразвуковых волн на дистиллированную воду в атмосфере аргона образуется в 20 раз больше H_2O_2, чем в присутствии гелия. После перехода в раствор возникшие в системе активные частицы гидратируются и реагируют с растворенными веществами. На этой стадии, когда осуществляется косвенное действие акустических колебаний, т. е. реакции образовавшихся радикалов H, OH, на ход процесса могут влиять химически активные газы O_2 и H_2. Если в растворе отсутствуют вещества с высокой упругостью насыщенного пара, способные проникать в кавитационный пузырек, внутри него независимо от природы растворенных веществ находятся лишь два компонента: пары воды и растворенный газ. Поэтому воздействие ультразвуковых колебаний на разбавленные водные растворы сводится к единственному процессу — расщеплению молекул H_2O в кавитационных пузырьках, т. е. ультразвук действует только на воду. После «схлопывания» кавитационного пузырька образовавшиеся молекулярные (H_2 и H_2O_2) и радикальные (H и OH) продукты расщепления воды переходят в раствор, где могут осуществляться реакции типа радикал — радикал и радикал — растворенное вещество.

Рекомбинацию радикалов можно разделить на две стадии — рекомбинацию в кавитационном пузырьке и реакции в объеме. В связи с этим вводится понятие о начальном химико-акустическом выходе F_y, равном числу частиц молекулярных или радикальных продуктов расщепления воды y, образовавшихся в кавитационной полости на каждые 100 эВ химико-акустической энергии и перешедших в раствор, без учета их дальнейших реакций в растворе [157]. В звукохимии в энергетических и кинетических расчетах целесообразно учитывать не всю акустическую энергию, вводимую в раствор, а лишь ее небольшую долю, расходуемую на образование свободных радикалов вследствие возбуждения, ионизации и диссоциации молекул H_2O в кавитационных пузырьках, т. е. химико-акустическую энергию $E_{\text{ХА}}$. Понятие начального химико-акустического выхода F_y и его обозначение аналогичны понятию начального радиационно-химического выхода G_y.

При воздействии ионизирующих излучений на вещество происходит ионизация и возбуждение молекул до различных электронных и колебательных уровней, а также появляются вторичные частицы, которые в свою очередь передают энергию поглощающим молекулам. Поэтому энергетический выход при радиолизе относят к 100 эВ поглощенной энергии ионизирующего излучения. Та часть энергии, которая прошла через слой раствора и не поглотилась им, следовательно, не образуя ионов и радикалов в системе, не учитывается в расчетах. Единицы измерения начального радиационно-химического выхода

Таблица 16.1. **Результаты определения начальных химико-акустических выходов F_y, а также радиационно-химических выходов G_y для H, OH, H_2, H_2O_2**

Растворенный газ	F_H	F_{OH}	F_{H_2}	$F_{H_2O_2}$
Ar	0,13	0,11	1,46	1,47
He	0,22	0,18	1,44	1,46
O_2	—	1,08	—	2,62

Примечание. Радиационно-химические выходы не определяются главным образом природой растворенных газов: $G_H = 0{,}6$; $G_{OH} = 2{,}9$; $G_{H_2} = 0{,}4$; $G_{H_2O_2} = 0{,}75$.

G_y те же, что и химико-акустических выходов (моль · экв/100 эВ $\times$ $\times E_{XA}$). Химико-акустические выходы могут меняться в очень широких пределах в зависимости от концентрации и природы веществ, присутствующих в растворе. Начальные химико-акустические выходы мало зависят от присутствующих в растворе веществ, их концентрации и т. д., так как в химических процессах в кавитационных плоскостях участвуют только проникающие в полость газы, молекулы H_2O и продукты ее расщепления. Таким образом, значения начальных химико-акустических выходов определяются главным образом природой растворенных газов.

В табл. 16.1 приведены результаты начальных химико-акустических выходов продуктов ультразвукового расщепления воды F_y, а также (для сравнения) радиационно-химические выходы G_y основных продуктов H, OH, H_2 и H_2O_2.

Таким образом, хотя ультразвук и является гораздо более «мягким» физическим методом, чем, например, широко применяемое рентгеновское излучение, вопрос о его безопасных дозах и интенсивностях весьма актуален. И можно сказать, что наряду с постоянным воздействием радиационного фона на природные процессы происходит во многом подобное радиационному воздействие ультразвуковых колебаний.

§ 3. Относительно характеристик переохлажденной воды, льда, талой воды

Чистая вода при обычном давлении, по-видимому, не может быть переохлаждена ниже —40 °С. Вероятно, существует только один путь предотвращения спонтанного замерзания — формировать мельчайшие кластеры и проводить охлаждение с высокой скоростью. Образование кристаллических центров в переохлажденной жидкости может быть кинетически более затруднено в кластерах малых размеров. Это происходит, во-первых, из-за того, что вероятность нахождения в кластере примесного центра кристаллизации мала. Во-вторых, скорость зародышеобразования кристаллической фазы в гомогенной системе пропорциональна ее объему. Значит, переохлаждение следует считать скорее правилом, чем исключением. По существу, необходи-

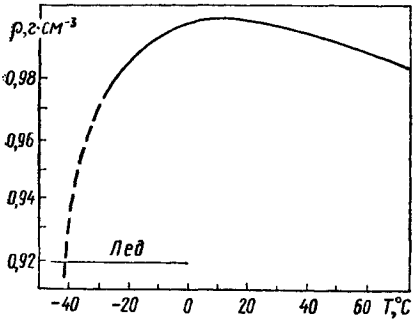
мо рассматривать два механизма кристаллообразования: гетерогенный и гомогенный. Первый обусловлен присутствием инородных частиц, способных действовать как инициаторы роста льда; второй зависит от спонтанной кристаллизации воды. На механизмы кристаллообразования можно влиять также электрическими полями, волнами давления и сжатия. Ионы и небольшие молекулы влияют на вид и структуру кластера в жидкой воде, а также на амплитуду флуктуаций плотности. Особенности кристаллизации льда из водных растворов чувствительны к природе растворенного вещества. Факт незамерзания в тончайших субкапиллярных тканях растения воды даже при температуре —50 °С свидетельствует также не только о способности воды к переохлаждению в тонких капиллярах живой материи, но и о специфике электрохимических свойств органических растворов, а также обменных процессов между клетками живой ткани. При полной идентичности физического строения и химического состава живых и мертвых тканей количество незамерзающей воды в живых на 60—70 % больше, чем в мертвых.

На рис. 16.1 приведена зависимость плотности воды от температуры в диапазоне —34 ÷ 100 °С [59]. Значения, полученные в области низких температур, указывают на то, что плотность воды должна уменьшаться до значения плотности льда *I* при —45 °С, если этому не мешает кристаллизация. Поскольку лед *I* имеет наименее плотную структуру, которая возможна для чистой (неклатратной) системы упорядоченных четырежды координированных молекул H_2O, экстраполяция свидетельствует о том, что при температуре льда в камере Вильсона —41,2 °С молекулярная упорядоченность ближнего порядка в жидкой воде должна быстро приближаться к таковой во льду *I* (*c* или *h*).

Очевидно, однако, что кристаллизация льда, наблюдающаяся в нормальных условиях, не является свойством воды как таковой, а скорее функцией определенного вида твердых поверхностей, с которыми она так или иначе находится в контакте. Для наблюдения интересного фундаментального параметра температуры гомогенной нуклеации, при которой лед образуется путем спонтанных флуктуаций упорядоченности в чистой жидкости, исследуемый образец воды должен быть очищен от всех посторонних примесей.

Следует также определить, является ли обсуждаемая температура переохлаждения воды $T_н$ постоянной при изменении давления. В работе [10] приведены данные замерзания как крупных образцов (с гетерогенной нуклеацией) с равновесной температурой ($T_{пл}$) плавления, так и образцов в эмульсиях (с гомогенной нуклеацией) в зависимости от давления. При увеличении давления наблюдается быстро возрастающее снижение $T_н$ (рис. 16.2).

Многие свойства воды могут быть объяснены на основании характеристик отдельных молекул и их тенденции к образованию водородных связей. В молекуле H_2O центральный атом О удерживает два протона с одной стороны, что придает молекуле большой дипольный момент. Орбиты уединенной пары электронов вытянуты в другую сторону и усиливают дипольный характер молекулы. Два протона



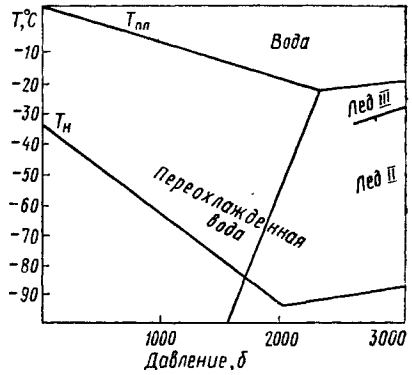


Рис. 16.1. Зависимость плотности воды от температуры при давлении 101 325 Па (1 атм.).

Рис. 16.2. Зависимость температуры гомогенной нуклеации ($T_н$) и равновесного плавления ($T_{пл}$) для воды в виде эмульсии от давления.

связывают молекулу с двумя соседними молекулами водородными связями, тогда как пара уединенных электронов притягивает два протона от двух других молекул H_2O, так что каждая молекула H_2O оказывается связанной с четырьмя другими. Так как четыре орбиты, обусловливающие эти связи, расположены почти под тетраэдрическими углами, то образуется тетраэдрическая решетка. Водородная связь между соседними молекулами H_2O достигает наибольшей силы в кристаллической структуре гексагонального льда. Здесь каждая молекула участвует в четырех водородных связях с расстояниями между ближайшими соседями 2,76 Å. По отношению к двум из этих соседей центральная молекула выступает как донор протона, тогда как по отношению к двум другим — как акцептор. В пространстве эти связи распределяются по четырем радикальным линиям от центра правильного тетраэдра по направлению к его вершинам. Склонность молекулы H_2O к образованию тетраэдрических конфигураций посредством направленных к соседям водородных связей обнаружена и при исследовании структуры льда при высоком давлении. В этом случае возникают пространственные структуры водородных связей, но локально образовываются четырех-, пяти-, шести- и восьмиугольники. Разнообразие геометрии структуры увеличивается при рассмотрении гидратов. Очевидно, тетраэдрические водородные связи вода образовывает при температурах, близких к точке плавления льда.

Экспериментальные данные и теоретические расчеты позволяют сделать вывод, что жидкая вода состоит из неупорядоченных структур с водородными связями. Эти структуры подвижны — связи разрываются и восстанавливаются вследствие диффузии и текучести жидкости.

Так как молекулы H_2O при комнатной температуре образуют динамическую сетку за счет водородных связей, в воде действуют меж-

молекулярные силы, которые весьма велики по сравнению с таковыми в других жидкостях. Молекулы H_2O склонны отталкивать другие частицы, если только последние не содержат гидрофильных групп или не несут электрического заряда. Если же частицы заряжены или содержат гидрофильные группы, их взаимодействие с молекулами H_2O может оказаться сильнее, чем взаимодействие молекул H_2O между собой. Например, ионы малого размера могут разрушать сетки из молекул H_2O таким образом, что вокруг иона образуется гидратная оболочка. Отметим, что под влиянием частиц большого размера, в том числе и ионов, структурные элементы воды могут не разрушаться, а уплотняться.

Ситуация усложняется при рассмотрении структуры воды, возникающей возле твердых поверхностей. Образование возле поверхностей структурно-упорядоченных слоев, распространяющихся далеко в глубь жидкой фазы, очевидно, является общей тенденцией жидкостей. Для многих жидкостей характерна глубокая ориентация у поверхностей. Поверхностная зона жидкостей имеет толщину порядка десятков и сотен молекул, а не мономолекулярна, как обычно предполагалось [211]. Образование таких водных структур не надо смешивать со старым представлением о «связанной воде» [211]. «Связывание» включает в себя скорее идею энергии, чем структуры. «Связывание» означает определенную силу, энергию, необходимую для перемещения молекулы от места ее расположения. Такие «связанные» молекулы, дипольные силы которых заняты, не могут служить растворителями для других молекул. Подобное связывание особенно сильно вблизи свободных зарядов, например ионов. В этом случае можно говорить лишь об упорядоченности «ближнего порядка», так как число слоев более сильно связанных молекул очень мало (1—2 слоя). В отличие от этого образование решетки подразумевает «дальний порядок», в котором отдельные молекулы сотрудничают коллективно [211].

Образование подобной водной структуры возможно не только вблизи отчетливых межфазных поверхностей. Такая структура может возникнуть и, наверное, возникает возле любых растворенных молекул. Введением названия «айсберг» пытались выразить то, что молекулы, растворенные в воде, окружены указанной структурой. Такими айсбергами окружают себя не только электрополярные, но и аполярные молекулы.

Лед, образованный вокруг гомеополярной молекулы, отличен от обычного гексагонального льда, он имеет весьма рыхлую упакованную структуру с кубической решеткой, поэтому образование его вызывает сильное расширение.

Такое поведение воды привлекло к себе внимание химиков некоторыми удивительными явлениями природы. Одним из них было то, что зерно иногда оказывается замерзшим при температуре около 4,5 °С, т. е. значительно выше точки замерзания. Другим было то, что газопроводы с природным газом даже при температуре столь высокой, как 20 °С, часто оказывались забитыми пробками рыхлого «снега», содержащего воду. Следовательно, образование льда выше

точки замерзания не просто теория, а неоспоримый факт, наблюдаемый в природе.

Итак, полагается, что вокруг растворенных молекул образуются водные структуры, имеющие различное кристаллическое строение в зависимости от полярной или неполярной природы атомных групп на молекуле и расстояний между этими группами, которые связаны с постоянными решетки различных возможных кристаллов воды. Вполне вероятно, что различное расположение групп порождает различные кристаллические формы или в случае несоответствия нарушает порядок и препятствует образованию решетки [211]. Если структуры и молекулы окружены «айсбергами», то можно ожидать, что от размеров и природы этих айсбергов будет зависеть, насколько эти молекулы могут приблизиться одна к другой и может ли растворенная молекула пройти через пору в «покрытой льдом» мембране. Два «айсберга», имеющие одинаковую структуру льда, могут сплавиться, допуская такое соприкосновение молекулы, тогда как для льдов различной природы будет иметь место обратное.

Изучение воды в связи с ее биологической структурой и процессами протонного переноса открывает увлекательную и многообещающую область исследований, которая, возможно, приведет к пониманию физики жизненных процессов. До сих пор на воду смотрели как на более или менее нейтральную среду, заполняющую пространство между структурными элементами в клетке. Биологические функции могут фактически заключаться в образовании и нарушении водной структуры [211]. Вода — неотъемлемая часть живой машины, а не просто ее среда, водные структуры и их взаимодействия с процессами переноса заряда тесно связаны с самой сущностью «живого состояния».

В настоящее время накопилось много фактов, свидетельствующих об особом состоянии воды в живом организме, где вода находится в контакте с макромолекулами белковых веществ. В основном такое состояние характеризуют как квазикристаллическое, подобное состоянию замерзания воды. Оказалось, что вода в таком «замерзшем» состоянии находится в организме при температуре, значительно превышающей температуру плавления обычного льда.

Есть основания полагать, что в решетку льда идеально вписывается вся нативная (живая) система биомолекул. Конфигурация пустой ледяной решетки как раз такова, что живая система биомолекул может быть вложена в пустоты этой решетки без всякого повреждения системы, с сохранением ее способности к проявлению жизненных функций.

Одно из самых характерных свойств белковых веществ — их способность к денатурации. Денатурация есть изменение конфигурации цепей, групп и радикалов белка при разрыве слабых связей, которые удерживали их в первоначальном (нативном) состоянии. При денатурации происходит разрушение присущей нативному белку системы пептидно-водородных связей и структуры α-спиралей, а также возникновение пачек β-слоев. В ряде случаев денатурацию нельзя представить как плавление отдельных спиральных участков или как

процесс разрыва водородных связей между боковыми группами. Здесь целесообразнее говорить о перегруппировке отдельных элементов макромолекулы, а не о разворачивании полипептидной цепи.

Белок подвергается денатурации от самых разнообразных факторов: механического давления, встряхивания, контакта с поверхностями, фильтрования, электрического тока, действия лучистой энергии, кислот, щелочей, солей, от таких индифферентных веществ, как спирт, бензол, мочевина, кислотные амиды и т. д. Уже небольшое нагревание может привести к денатурации многих белков и прекращает функционирование живой системы. Между тем охлаждение до полного замерзания и даже до абсолютного нуля не приводит к денатурации и не нарушает конфигурацию системы биомолекул, так что жизненная функция после оттаивания сохраняется. Таким образом, если почти любые воздействия изменяют живую структуру белка и выбрасывают радикалы и цепи белка из их равновесного состояния, то только благодаря соответствию структур биомолекул и льда эти лабильные радикалы и цепи остаются нетронутыми, как бы закрепленными в их нативном положении. И притом даже не в отдельном белке, а сразу во всей крайне лабильной и сложной живой системе биомолекул. При этом не только биомолекулы способствуют упорядочиванию структуры воды, но и, наоборот, вода способствует упорядочиванию структуры белков.

В воде, где порядок молекул далек от льда, пустоты решетки заполнены молекулами H_2O, изменены координационное число и расстояние между ними (молекулами), в результате чего упаковка молекул H_2O начинает больше приближаться к плотной упаковке вместо ажурной структуры, которую имеет решетка льда. Поэтому вода в этой структуре не может войти в контакт с биомолекулами; последние не могут уложиться в заполненные пустоты и вписаться в искаженную решетку. Связь между водой и биомолекулами из-за несоответствия структур станет менее тесной, а удержание воды биоколлоидами менее прочным. В динамике гидратации теперь наступит сдвиг в сторону дегидратации биомолекул.

Чистая вода имеет очень высокую способность к переохлаждению. Свежекипяченная вода не замерзает при —7 °С даже при энергичном перемешивании. Вода может переохлаждаться до —40 °С, а при особых условиях до —70 °С.

В тех зонах живого организма, где имеются условия перехода воды в «ледяное» состояние, она может не перейти в такое состояние из-за наличия потенциальных барьеров. Система может находиться в метастабильном состоянии, аналогичном состоянию обычной «переохлажденной» воды, только не при отрицательной температуре, а при температуре живого организма. Такое метастабильное состояние воды в организме, имеющее тенденцию перейти в стабильное «льдоподобное», и есть «квазипереохлажденное» состояние.

Итак, один способ заморозить воду заключается в том, чтобы ее достаточно охладить. Тогда в ней спонтанно возникнут центры кристаллизации.

Квазипереохлажденная вода может надолго стабилизироваться системой разнообразных капилляров и развитых поверхностей, которых много в организме. Мы знаем, что капилляры могут сильно стабилизировать переохлажденную воду. Образовавшись в одном месте под влиянием местных локальных условий, квазипереохлажденная вода может транспортироваться в другое место организма и там стабилизироваться. Наконец, растворенные в воде газы могут образовать зародыш кристаллов (клатраты). Неактивированные изоморфные примеси и пузырьки газа также могут быть причиной образования центров. Возникновению центров может способствовать энергетическая активация от различных внешних воздействий. Размеры зародыша в 20 Å достаточны для устойчивости центров. Мелкие центры льдоподобной структуры в дальнейшем могут разрастись, перевести квазипереохлажденную воду в льдоподобное состояние.

При стационарных внешних условиях равновесное состояние жидкой воды является неупорядоченным и поэтому наиболее вероятным макроскопическим состоянием. Любое изменение внешних условий, в частности температуры, сопровождается изменением состояния воды. Микроскопические характеристики состояния системы могут меняться значительно медленнее, чем внешние условия. Промежутки времени, за которые плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и другие свойства неравновесной жидкости приближаются к своим равновесным стандартным значениям, в зависимости от конкретных условий могут быть довольно значительными.

Таким образом, при снятии внешних возмущений система характеризуется определенным временем релаксации самопроизвольного перехода от неравновесного состояния к равновесному. Скорость установления равновесия, вызванного изменением состава, температуры, давления и других возмущений, может быть меньше скорости изменения внешних условий. Это ведет к возникновению и более или менее длительному существованию неравновесных состояний жидкости и выражается в нестабильности их микроскопических характеристик.

Установлено, что в тонких слоях, прилегающих к тонким поверхностям, вода приобретает физические свойства, отличные от объемной фазы. Однако механизм этого явления пока недостаточно ясен. В настоящее время применяется ряд экспериментальных методов для выяснения проблемы, связанной со свойствами граничных слоев воды. Одним из самых первых является измерение расклинивающего давления, которое возникает в тонких слоях жидкости, ограниченных двумя поверхностями твердого тела, в результате перекрывания граничных слоев воды.

Известен экспериментальный метод, с помощью которого измерялось расклинивающее давление в тонких слоях водных растворов электролитов между двумя поверхностями плавленного кварца. В тонких слоях (около 500 Å) между гидрофильными пластинками плавленого кварца обнаружены интересные свойства чистой воды. При температурах 15; 32; 45 и 61 °С установлены хорошо выраженные точки максимума для зависимости расклинивающего давления

от температуры. Оказалось также, что при этих температурах большое число процессов в живых тканях резко изменяется. Температуры, соответствующие точкам излома характеристик чистой воды и водных растворов, равны приблизительно 15; 30; 45 и 60 °С ± 1—2 °С, т. е. точки излома характеристик водных систем могут наблюдаться и вблизи 13; 32 или же 44 °С. Следовательно, симметрия, которая имела бы место в противном случае, не является необходимой, и значения температур, кратные 15 °С, перечисляются только ради удобства и как мнемонический способ запоминания температур переходов. Изменения происходят в достаточно узком температурном интервале, около 1 или 2 °С в сторону бо́льших или меньших температур по отношению к «центру» перехода. Значения температур, при которых происходят изменения наклона характеристик водных растворов, довольно нечувствительны как к природе, так и к концентрации растворенных веществ. Только сильные кислоты при средних и высоких концентрациях, по-видимому, заметно изменяют значения температур точек излома. Последние тем не менее остаются, но соответствующие им температуры заметно отличаются от значений для чистой воды и разбавленных растворов.

Таким образом, в воде существуют переходы, которые проявляются в температурной зависимости многих характеристик. Эти переходы имеют место даже в очень концентрированных водных растворах, и подразумевается, что здесь их наличие должно отражать сохранение некоторых характеристик свойств воды, на которые не влияет присутствие растворенного вещества. Следовательно, разумно предположить, что в биологических системах вода может подвергаться аналогичным переходам. Для некоторых сложных биологических явлений возможность изменения характеристик водных систем вынуждает сложные организмы «предпочитать» состояния, наиболее удаленные от температур точек излома.

Рассмотрим точки излома при 30 и 45 °С: при каждой из этих температур характеристики и поведение целого ряда индивидуальных процессов могут подвергаться быстрым и непредсказуемым изменениям, поэтому для биологических систем, по-видимому, безопаснее находиться вблизи 37—38 °С, т. е. как можно дальше от обеих точек излома. В ходе эволюции млекопитающие предпочитали для своего существования температуры в основном около 37—38 °С.

О важности точек излома свидетельствуют верхние летальные температуры. Кажется несомненным, что 45 °С есть абсолютный верхний летальный предел для всех животных. Хорошо известно также, что при температуре ниже 30 °С человек теряет сознание, его организм утрачивает способность регулировать температуру тела. Более того, при дальнейшем снижении температуры происходят заметные изменения в потреблении кислорода различными тканями. По аналогии можно считать, что между 45 и 60 °С должны находиться оптимальные температуры для других типов живущих организмов. Известно, что для многих теплолюбивых бактерий оптимальна температура 53—55 °С, а температура пастеризации — обычно около 60—62 °С. Аргументы, подобные этим, справедливы и для интервала

15—30 °С. Для большинства различных типов животных оптимум активности соответствует 22—25 °С. Многие насекомые, рыбы и почвенные бактерии, по-видимому, имеют оптимальную температуру 23—25 °С.

Точки излома характеристик остаются неизменными при наличии многих растворенных в воде веществ, что должно означать сохранение свойств чистой воды и при содержании в ней примесей. Значит, следствие существования точек излома нетрудно распространить и на биологические системы, являющиеся по существу водными растворами с большими отношениями поверхности к объему. Оказывается, что в воде и водных растворах происходят процессы, отражающие коллективные явления порядок — беспорядок в структуре воды. Лед — это не просто затвердевшая вода. Как известно, обычно подчеркиваются не столько понятия «твердое» и «жидкое», сколько понятия «регулярное» и «беспорядочное». «Твердое состояние» определяется не только тем, что в нем частицы вещества не могут двигаться относительно друг друга. Прежде всего оно обусловлено тем, что частицы образуют регулярную структуру, кристаллическую решетку. Это возможно лишь в случае, когда относительное положение частиц фиксировано и регулярность не нарушается тепловыми флуктуациями. Например, стекло является твердым веществом и не течет при комнатной температуре. Тем не менее оно не имеет регулярной структуры, поэтому рассматривается скорее как переохлажденная жидкость высокой вязкости. В свою очередь лед — это настоящее твердое тело с регулярной гексагональной кристаллической структурой.

Выше 0 °С тепловое возмущение не дает молекулам возможности образовать постоянную жесткую решетку, но все же тенденция к этому имеется, в результате чего вода находится в «квазикристаллическом» состоянии. Вода как будто имеет две точки плавления: одну при 0 °С, когда она превращается из твердого кристалла в жидкий; вторая точка плавления находится между 30 и 40 °С. При этой температуре под влиянием интенсивного теплового возмущения кристаллическая структура полностью исчезает. Возможно, что природа стабилизировала температуру тела высших теплокровных организмов около 37 °С, чтобы позволить их клеткам образовывать кристаллическую водную структуру по своему собственному усмотрению.

Следует еще раз подчеркнуть, что водные системы представляют собой водные растворы сотен различных веществ в ионной форме, металлов и неметаллов, органических и неорганических компонентов. Более того, вода является инертным растворителем, поскольку она сама химически не изменяется под воздействием большинства веществ, которые она растворяет. Это важно также с биологической точки зрения, потому что вещества, необходимые для жизнедеятельности организма, могут попадать в него в сравнительно мало измененном виде; воду же можно использовать как растворитель неоднократно.

Авторами многих работ установлено, что чистая вода при обычном давлении (даже для тонкодисперсных систем), по-видимому, не может быть переохлаждена ниже —40 °С. Вероятно, существует только один

путь предотвращения спонтанного замерзания — формировать мельчайшие кластеры и проводить охлаждение с высокой скоростью. Факт незамерзания в тончайших субкапиллярных тканях растения воды даже при температуре —50 °С свидетельствует также не только о способности воды к переохлаждению в тонких капиллярах живой материи, но и о специфике электрохимических свойств органических растворов, а также обменных процессов между клетками живой ткани. При полной идентичности физического состояния и химического состава живых и мертвых тканей количество незамерзающей воды в живых тканях на 60—70 % больше, чем в мертвых.

Например, подвижность одновалентного катиона лития очень сильно зависит от того, в каком состоянии находится вода. В жидкой воде Li^+ движется быстро, а во льду — очень медленно. Хотя экспериментальных данных относительно подвижности иона Na^+ еще нет, однако резонно предположить, что он ведет себя аналогично иону Li^+. Естественно, возникает вопрос, не связаны ли изменения проницаемости нервной мембраны по отношению к иону Na^+ с переходами гидратной воды из твердого состояния в жидкое. Если она находится в твердом состоянии (в покое), то мембранная вода имеет льдоподобную структуру, а проницаемость мембраны для ионов Na^+ будет очень низкой. Если же гидратная вода переходит в жидкое состояние, то подвижность иона Na^+ возрастает в 10^5—10^6 раз. После прохождения нервного импульса первоначальное состояние восстанавливается за несколько микросекунд [9].

Пример глюкозы и спирта наводит на мысль, что вещества могут быть грубо разделены на две группы: одни хорошо подходят к водной структуре и отчасти увеличивают упорядоченность, другие производят обратное действие. Вполне возможно, что вещества, играющие важную роль в жизни клетки и находящиеся в клетках в заметной концентрации, принадлежат первой группе. Может быть также, что вещества, разрушающие упорядоченность водных структур, не пропускаются в клетку мембраной или даже выталкиваются наружу из упорядоченной внутриклеточной воды. Это приводит к мысли о новой теории протонной проницаемости.

Согласно лукрецианской биохимии, между молекулами нет взаимодействия без непосредственного их соприкосновения. В работе [211] поддерживается идея о том, что многообразные взаимодействия могут происходить без такого вещественного контакта. Они возможны посредством либо энергетических связей, либо электромагнитного поля, которое, таким образом, вместе с водой и ее структурами представляется матрицей биологических реакций. В соответствии с основными принципами лукрецианской химии биология рассматривает молекулы и их агрегаты как изолированные единицы, разделенные водой, заполняющей пространство между ними. Но значение воды не ограничено этим: она — часть самой живой материи. Одной из главных функций протоплазматических структур, по-видимому, является создание в воде специфических структур. Последние способствуют появлению таких форм переноса заряда, которые были бы невозможны вне этих структур. Твердое вещество

и вода пленки совместно образуют единую систему, которая обладает странным свойством — быть живой.

Многие исследователи [227] обращают внимание на пониженную по сравнению с объемной водой растворяющую способность жидкости в клетке: клеточная вода ведет себя по отношению к окружающему водному раствору как фаза. Следовательно, она должна обладать особыми свойствами. Эта проблема разрабатывается сейчас с применением самых современных методов. Высказываются предположения о различной доступности клеточной воды для разных веществ. Но все же более или менее полно охарактеризовать конкретные свойства воды живой клетки довольно сложно, хотя сам факт отличия ее свойств от воды в больших объемах можно считать установленным.

Другим фактором, влияющим на поглощение клеткой многих химических соединений, является адсорбционная активность клеточных коллоидов. Адсорбционное связывание цитоплазмой разных веществ колеблется в очень широких пределах. Если первый фактор — растворимость — всегда только ограничивает процесс поглощения веществ клетками, то второй — адсорбционное связывание — действует в обратном направлении, причем тем сильнее, чем меньше в среде концентрация химических соединений, поглощаемых клетками. Ввиду этого в клетке, как полагают многие исследователи, создаются условия для регуляции поступления веществ. Оказалось, что для соединений, способных адсорбировать протоплазмой, можно найти такую небольшую концентрацию, при которой их содержание в клетке будет больше, чем в среде. При достаточно больших концентрациях, когда адсорбционное связывание уже не может покрыть их дефицита в клетке, вызванного положительной растворяющей способностью живого вещества, имеет место обратное соотношение: концентрация этих соединений в клетке оказывается меньше, чем в среде. Эти два физико-химических фактора имеют большое биологическое значение. Они могут обеспечить равномерное и достаточное поступление питательных веществ в клетку при очень широких колебаниях их содержания в окружающей среде и тем самым создать благоприятные условия для течения ферментативных реакций.

Многие факты свидетельствуют о том, что функциональные изменения клеточной проницаемости связаны с изменениями свойств главнейшего компонента протоплазмы — клеточных белков. Как известно, из всех органических веществ, входящих в состав клетки, в наибольшем количестве представлены белки. Они обладают большой способностью взаимодействовать с другими веществами самой разнообразной химической природы и менять свои свойства в зависимости от изменения окружающих условий. Денатурационные изменения белков в условиях клетки являются обратимыми, и процесс денатурации белков связан с повышением сродства к одним веществам и с понижением к другим. Так, при денатурации белков гидрофильность их падает, способность к связыванию одних минеральных ионов снижается, а других — повышается. В результате действия на клетку раздражителей в первую очередь обратимо изменяется адсорбционная

активность клеточных белков, что приводит к нарушению комплексной структуры клетки и повышению растворимости в ней веществ.

При возбуждении и обратимом повреждении перераспределяются минеральные вещества между клетками и средой; ионы калия выходят из клетки, а ионы натрия и хлора поступают в нее.

Следовательно, необходимые функциональные изменения клеточной проницаемости объясняются сдвигами в сорбционной активности всего содержимого клетки, и в первую очередь — изменениями сорбционных свойств. Таким образом, распределение вещества между клеткой и средой зависит от растворимости проникающего вещества в клеточной воде и от адсорбционного связывания его коллоидами клетки.

Этим примером мы хотим еще раз подчеркнуть тот факт, что на молекулярном уровне вода обладает рядом очень интересных и уникальных свойств. На эти свойства существенно влияют растворенные в воде вещества. И если вспомнить, что биологические ткани содержат в своем составе примерно 80—90 % воды, то кажется вполне правдоподобным, что физиологическое поведение может отражать молекулярные особенности не только растворенного вещества, но в равной степени и молекул растворителя.

Температурные аномалии ряда процессов, наблюдаемых в водных системах вблизи инородных поверхностей, имеют общую черту — температурные области этих особенностей одни и те же для различных явлений. Основные из них — 10—15 и 30—40 °С — определяются, по-видимому, структурными переходами в водных кластерах — доменах. Эти аномалии проявляются, в частности, и в скорости роста кристаллов из пересыщенных водородных растворов, и в температурной зависимости полуширины линии ЯМР тонкого слоя воды на поверхности этих кристаллов [10]. Таким образом, и в микрофазовых переходах в адсорбированных слоях воды на поверхности кристалла, и в приповерхностных слоях пересыщенного раствора у грани растущего кристалла, и в водных средах организма существенную роль играет кооперативность процесса, приводящая к тому, что достаточно большой кластер связанных молекул реагирует на внешнее воздействие как единое целое. Большие эффективные дипольные моменты таких образований в приповерхностных слоях воды могут обеспечивать чувствительность граничных фаз к воздействию электромагнитного поля. В этом отношении приповерхностные слои воды подобны жидкокристаллическим. Динамические процессы в таких нелинейных системах, как водные системы, приводят к хаотизации движения или, наоборот, к его упорядочению и появлению пространственно-временных структур, которые могут быть наблюдаемы на определенном временном интервале [275].

Взаимодействие биомолекул с водой также существенно влияет на их пространственную структуру, а способность биополимеров к гидрации определяет их растворимость в воде. По-видимому, биополимеры, образованные прочными одинарными связями, допускающими легкое «шарнирное» вращение ($\Delta E \leqslant 3$ ккал/моль), не могут образовывать достаточно жесткие пространственные структуры без

связанных с ними «несущих» и формообразующих конструкций структурированной «воды», обеспечивающих их когерентность с растворителем. При наличии более двух Н-связей ($\geqslant$ 1—2 ккал/моль) в оболочке «воды» на одну «шарнирную» связь в биополимере вполне возможна фиксация пространственной структуры биополимера на поверхности, очевидно, одно- или двухмерных структур связанной «воды». Эти структуры «воды», возможно, во многом предопределившие химическую эволюцию биополимеров, вряд ли существуют самостоятельно, так как стабилизация структур гидратированных биополимеров достигается в самоорганизующейся системе биополимер — вода.

Информационно-управляемое агрегирование путем включения других компонент, приводящее к разнообразию вариантов агрегирования, является одной из центральных идей обобщенной кристаллографии — основы учения об атомном строении биологических объектов. Поэтому периодическим структурам «воды», выведенным формально на основе общего принципа, могут «дополнительно» соответствовать по топологии, метрике и симметрии существующие в природе и экспериментально установленные структуры периодических биополимеров (точнее, их гидратов).

В работе [53] анализируются возможности образования (без пропусков) формальных периодических структур «воды», производных от кристаллической алмазоподобной структуры льда I_h, наиболее устойчивой структуры «воды» в кристаллическом состоянии при обычных условиях. Соответствие структур «воды» и биополимеров в их гидратных формах может быть вполне возможным, если образование максимального числа Н-связей биополимера со своим комплементарным «водным» субстратом энергетически окажется более выгодным, чем суммарное действие других факторов, также влияющих на его структуру. По-видимому, при определенных условиях соотношение такого влияния может измениться и структуру биополимеров в основном будут определять другие факторы.

Однако не следует считать эти структуры «воды» статичными, потому что их устойчивость может сохраняться и при значительной части удаленных молекул. В результате этого возможен не только динамичный обмен молекулами с окружающей средой, но и большая подвижность молекул H_2O в самих периодических структурах. При некомпланарной ориентации связей при тетраэдрическом ближнем порядке в периодических структурах «воды» на их поверхности много регулярно повторяющих «свободных» Н-связей, что создает возможность весьма определенного соединения структур «воды» с полярными группами периодических биополимеров. «Шарнирное» вращение вокруг многочисленных одинарных связей в биополимерах как раз облегчает совмещение их активных участков со «свободными» Н-связями «водного» субстрата, который стабилизирует структуру гидрата биополимера за счет образования с ним многочисленных Н-связей.

В [53] показано, что диспирационно-модульная перестройка структуры льда I_h, самой устойчивой кристаллической модификации H_2O, при обычных условиях позволяет построить 11 типов энантиморфных

периодических структур связанной «воды» с неискаженным тетраэдрическим ближним порядком. Эти структуры «воды», по-видимому, совпадающие по топологии, симметрии и метрике с некоторыми периодическими биополимерами (белки, нуклеотиды и др.), образуют с ними за счет Н-связей гидротированные формы и тем самым стабилизируют их пространственную структуру.

Как показывают наблюдения, деформация монокристаллического льда происходит за счет скольжения вдоль базисных плоскостей. Выше уже говорилось, что базисные плоскости — это плоскости максимальной молекулярной плотности. Кроме того, известно, что кристалл льда состоит из уложенных один на другой плотноупакованных молекулярных слоев, которые располагаются перпендикулярно оси *C*. Число водородных связей внутри этих слоев больше, чем между ними. Такое расположение молекул H_2O свидетельствует о том, что структура льда напоминает стопку листов бумаги.

Лед является кристаллом, в котором атомы О выстроены упорядоченно, образуя правильные шестиугольники. Направление, перпендикулярное плоскости правильных шестиугольников, называется главной осью кристалла (осью *C*). В структуре льда молекулярная плоскость, в которой расположены атомы О, образующие правильные шестиугольники, т. е. плоскость, перпендикулярная оси *C*, характеризуется наиболее плотной молекулярной упаковкой. При этом сам кристалл можно рассматривать как совокупность подобных плоскостей, уложенных одна на другую. Плоскость наиболее плотной молекулярной упаковки часто именуют базисной кристаллографической плоскостью льда, или проще — базисной плоскостью.

Антарктический лед всегда содержит пузырьки воздуха, поскольку его исходным материалом служит падающий с неба снег. Объем пузырьков постепенно уменьшается с увеличением глубины и на глубинах от 1200 м и ниже они пропадают.

Но это вовсе не означает, что воздух исчезает из льда. В самом деле, если взять прозрачный лед, в котором даже под микроскопом не удается найти пузырьки воздуха, и расплавить его в масле, то масло вспенится от образующихся воздушных пузырей. Предполагают, что молекулы газа образуют соответствующие гидраты, т. е. превращают лед в клатратное соединение. Вокруг молекул инертных газов собираются по нескольку молекул H_2O, из которых выстраиваются многогранники, напоминающие клетки. Лед, состоящий из подобных многогранников, называется клеточным льдом (клатратным льдом). Известно три типа таких многогранников: 12-, 14- и 16-гранник. Они образованы соответственно 20, 24 и 28 молекулами H_2O, соединенными водородными связями. Внутри каждой такой клетки находится молекула газа. Между молекулами газа и клетками химических связей нет.

Молекулы азота и кислорода (т. е. молекулы основных компонентов воздуха) образуют клеточный лед только тогда, когда давление превышает некоторое значение.

Гидраты этих газов обладают кубической кристаллической структурой, элементарная ячейка которой состоит из двух 12-гранников и

шести 14-гранников. В элементарной ячейке содержится 46 молекул H_2O. Таким образом, в случае, если во всех клетках находятся молекулы газа M, химическая формула этого клеточного льда должна иметь вид $M \cdot 6H_2O$.

Идеальный единичный монокристалл обычного льда *IH* содержит расположенные тетраэдрически на расстояниях 2,76 Å атомы O молекул H_2O, порождая гексагональную симметрию относительно *C*-оси. К каждому атому O примыкают два атома H, причем только один атом H может находиться между каждой парой соседних атомов O, и молекула H_2O ориентирована так, что два атома H молекулы H_2O расположены в направлении двух из четырех соседних атомов O. Единичная ячейка кристаллической структуры содержит четыре молекулы, ее размеры (около $4,5 \times 4,5 \times 7,4$ Å) соответствуют плотности 0,917 г/см³ при 0° C. Отсюда вытекает важное свойство положительной плавучести льда в воде.

Молекулы лежат вблизи некоторого семейства параллельных плоскостей — базисных плоскостей кристалла. Базисная плоскость является плоскостью скольжения решетки, поэтому касательное напряжение, приложенное параллельно этой плоскости, вызывает скорость деформации на два порядка большую, нежели касательное напряжение, приложенное по нормали и плоскости скольжения. В самой плоскости скольжения нет каких-либо предпочтительных направлений.

Анизотропия монокристалла весьма сильно сказывается на механическом поведении поликристаллического льда. В «изотропном» поликристалле льда оси составляющих его монокристаллов ориентированы случайно. Когда такой лед подвергается действию напряжений, податливость индивидуальных зерен изменяется частично в зависимости от того, как их базисные плоскости ориентированы по отношению к полю напряжений. Под действием длительной нагрузки может произойти раскристаллизация, причем таким образом, что базисные плоскости приходят в соответствие с положенным напряжением. Вследствие этого ориентация кристаллов перестает быть случайной. Образование предпочтительной ориентации *C*-оси или структуры находит свое отражение в возникающих сдвиговых деформациях и деформационном разупрочнении всей массы льда.

В обсуждении свойств поликристаллического льда предполагается, что размеры любого экспериментального образца велики по сравнению с размерами зерен и кристаллов, составляющих исследуемый образец. На практике это означает, что минимальные линейные размеры образца по крайней мере на порядок больше размера зерен.

§ 4. Относительно влияния свойств талой воды на природные процессы

В настоящее время часто обсуждаются свойства воды, полученные после таяния льда. Утверждается, что влияние талой воды на растения и живые организмы при длительном употреблении может отли-

чаться от действия обычной воды. По этому вопросу необходимо отметить следующее.

Даже чистые формы природного льда содержат макроскопические примеси, например твердые частицы, растворенные вещества, газы. В процессе замерзания вовлечение новых или отторжение уже имеющихся растворимых или газообразных примесей происходит в зависимости от скорости замерзания, притом, чем они ниже, тем интенсивнее отторжение газов и растворимых веществ. Известно также, что при перемещении границы раздела фаз в системе лед — водный раствор электролита между твердыми и жидкими фазами возникает значительная разность потенциалов. Наибольший эффект наблюдается, если в растворе присутствуют ионы аммония или фтора, которые способны к образованию сильных водородных связей с молекулами H_2O. Таким образом, происходит концентрация ионов редких элементов (например, фтора), которые втягиваются в слой льда со всего объема воды. Поэтому биологическая активность талой воды может быть также обусловлена концентрированием редких элементов, необходимых для жизнедеятельности растущего организма. В этом случае эффект должен быть наибольшим при использовании подмороженного слоя воды. Следовательно, растопив кусочек льда, можно получить воду, которая по своему составу резко отличается от первоначальной. Опресняющие свойства льда приводят к тому, что такая вода будет очищена от большинства солей. В то же время в ней повышена концентрация ионов редких металлов (например, фтора). Кроме того, в талой воде уменьшена жизнедеятельность микроорганизмов после замораживания, изменены газовый состав, кислотность или щелочность. Можно сказать, что процесс замораживания похож на дегидратацию, поскольку вода удаляется из водной системы в виде опресненного льда. Значит, концентрация растворенного вещества увеличивается по мере снижения температуры замораживаемой системы. Замораживание — концентрирование приводит к изменениям pH, осаждению солей, денатурации и агрегации белков и к ускорению химических реакций, для которых замедление в результате снижения температуры может компенсироваться ускорением вследствие повышения концентрации растворенного вещества.

Являются ли свойства талой воды наиболее оптимальными для растущих растений? В общем на этот вопрос ответить нельзя. В каждом конкретном случае необходим тщательный анализ всех процессов, влияющих на рост растения (состав почв и воды, характерные особенности самого растения). Одна из главных трудностей — сложный состав почв. Они представляют собой многокомпонентные химические системы, содержащие твердые, жидкие и газообразные соединения, непрерывно изменяющиеся под действием микроорганизмов. Водная фаза почвы — почвенный раствор, динамическая открытая природная водная система, состав которой обнажает множество реакций, которые могут одновременно происходить между водным раствором и смесью минеральных и органических компонент. Окончательный результат этих реакций воспринимается как густая паутина химических взаимодействий, осуществляющихся посредством различ-

ных потоков вещества и энергии из атмосферы. Следует также подчеркнуть, что природные процессы растворения протекают не только в результате чисто физико-химических воздействий. Растворение почти всегда сопровождается сложными биохимическими процессами, связанными с деятельностью микроорганизмов, часто убыстряющих растворение во много раз.

Все сказанное выше в еще большей степени относится к живым организмам. Нет однозначного ответа на вопрос, полезна или вредна для них талая вода. Все зависит от конкретных особенностей организма (растущий или сформировавшийся, обедненный или насыщенный солями и т. д.).

Таким образом, в каждом конкретном случае необходим системный анализ всех факторов, влияющих на жизнедеятельность организма во времени в зависимости от того, когда и насколько меняется привычный водный режим питания.

К этим явлениям целиком можно отнести все те методы работы и представления, какие господствуют теперь в учении о низших организмах. Мельчайшие кусочки твердого вещества носятся в воздухе и, попадая в растворы или среду, в которой может идти кристаллизация вещества их состава или с ними изоморфного, вызывают эту кристаллизацию. Совершенно так же, как зародыши низших организмов вызывают их развитие и рост в среде, им благоприятной. В эту среду они попадают из воздуха. Размеры пылинок, вызывающих кристаллизацию, микроскопически малы, но, по-видимому, необходима некоторая минимальная величина для того, чтобы вызвать кристаллизацию.

В зависимости от внешних условий — температуры, давления, химических примесей, растворителя — кристаллизация идет путем внесения извне зародышей или появления в данной системе определенных спонтанных центров кристаллизации. Имеются два температурных режима — для зарождения зародышами и для самопроизвольного зарождения, причем эти способы кристаллизации исключают друг друга, как будто лежат в разных термодинамических областях. Обычно центров кристаллизации немного. По-видимому, есть закономерности в их числе в зависимости от химической природы тела и внешних условий его кристаллизации. Область этих явлений до сих пор мало разработана, условия появления центров кристаллизации для нас неясны.

Таковы, например, обратившие на себя в последнее время внимание явления образования жидких и газовых фаз, например тумана (выпадение пара в жидком состоянии) или кипения. Центр появления первого пузырька жидкости или газа связан с «ионизацией» среды, т. е. с появлением в ней точки с исключительной энергией. Весьма возможно, что то же самое происходит и при кристаллизации. Уже давно наблюдатели указывали на значение пузырьков газа или воздуха как центров такой произвольной кристаллизации.

Однако есть указания на особые свойства тех стенок сосуда, где начинается такая кристаллизация. Кое-где можно заметить, что первые центры кристаллизации появляются около царапин и разруше-

ний стеклянных сосудов, в которых идет такая кристаллизация. Ход того или другого процесса зарождения кристалла регулируется температурой, давлением и т. п., т. е. теми самыми условиями, какие регулируют общие законы кристаллизации.

Для жидкостей мы имеем две ясно различные формы: 1) обычные жидкости, где преобладают свойства внутренних слоев жидкости; 2) пленки, где преобладают свойства поверхностного слоя.

Измененная поверхностная пленка жидкости с особыми свойствами и особыми константами имеет совершенно реальное значение. Например, в пене, мыльных пузырях мы имеем такие формы жидкости, в которых свойства этого поверхностного слоя выступают на первое место и, как видно, дают совершенно особые, своеобразные структуры материи.

Рассмотрим кристаллизацию при замерзании жидкого состояния данного тела. Кристаллы выделяются в момент выпадений твердого вещества. Этот процесс мы наблюдаем всюду при замерзании воды. И здесь процесс идет по-разному в зависимости от того, имеем мы дело с подвижной или неподвижной жидкостью.

Каждый кристалл представляет собой пористое тело, пронизанное пустотами. В общем это положение верное. Мы знаем теперь, что в ряде случаев кристаллы могут поглощать красящие вещества; кристаллы цеолитов находятся в постоянном обмене с окружающей средой, выделяя и поглощая газы и жидкости и т. д. В действительности пористы и те кристаллы, которые кажутся нам однородными.

Лед, образующийся при быстром замораживании воды, насыщен пузырьками и непрозрачен. Это вызвано тем, что воздух, растворенный в воде, собирается у замерзающей поверхности в пузырьки, которые так и остаются вмороженными в лед. Чтобы избежать появления во льду таких пузырьков, следует медленно охлаждать воду с одной стороны. В прозрачном льде отсутствуют не только пузырьки, но и другие примеси.

Вода, оставленная на воздухе, постепенно растворяет его в себе. Если эту воду начать размораживать, то воздух будет выталкиваться из кристаллической решетки льда и мало-помалу накапливаться на границе льда и замерзающей воды. Если вода замерзает медленно, то количество выталкиваемого воздуха невелико и к тому же оно снижается за счет диффузии. Однако при высоких скоростях замерзания выталкивание идет быстрее диффузии, на границе растущего льда формируется слой с повышенной концентрацией воздуха.

Количество воздуха, которое может растворяться в воде (растворимость), не беспредельно, поэтому через некоторое время после того, как начался процесс замерзания, концентрация воздуха оказывается выше растворимости и создается перенасыщение. Такое состояние неустойчиво: при наличии подходящего группирующего центра молекулы воздуха тотчас же собираются вместе, происходит образование зародыша пузырька, который растет прямо на глазах. Подходящими группирующими центрами служат мельчайшие твердые частицы, содержащиеся в воде.

Таким образом, чтобы получить прозрачный лед, надо охладить воду как можно медленнее, а также позаботиться о том, чтобы в ней не было воздуха и твердых частиц.

Воздух растворяется в воде, но не может внедриться в кристаллическую решетку льда, что и является причиной образования воздушных пузырьков во льде. Однако сказанное касается не только воздуха. То же самое происходит и с твердыми частицами и ионами, присутствующими в воде. Кристаллы льда практически не допускают внутрь себя каких-либо других молекул, кроме молекул H_2O. На сегодняшний день известны лишь три вещества, которые удается внедрять в качестве примеси в кристаллическую решетку льда — это фтор, аммиак и хлор.

Выше, говоря о внедрении примеси в кристаллическую решетку, мы везде имели в виду замещение этой примесью молекул H_2O в узлах кристаллической решетки или внедрение примеси в междоузельные промежутки. Что же касается льда, содержащего пузырьки или частицы земли, а также морского льда, содержащего морскую воду, насыщенную солью, то во всех перечисленных случаях можно просто говорить о смеси льда с пузырьками воздуха, льда с частицами земли или льда с порами, запыленными морской водой. При этом монокристаллы льда в таких случаях представляют собой чистейший лед.

Почему же так «кипит жизнь» вблизи кромки льда? На этот счет имеются разные точки зрения. Одни предполагают, что молекулы воды и льда имеют различную химическую активность. Другие считают, что внутри льда и на его поверхности за долгую зиму скапливаются различные питательные вещества. Эти вещества отличаются своими свойствами и происхождением. С выпадающими из атмосферы осадками на поверхности льда оседают соединения азота, фосфора, кремния, которые постепенно концентрируются. В лед попадают различные органические вещества из воды, частицы ила со дна, когда они захватываются донным льдом и вместе с ним всплывают на поверхность. Таким образом, морской лед собирает питательные вещества отовсюду, откуда только возможно: из воздуха, воды и со дна. Какое-то количество веществ не сохраняется во льду, а стекает вместе с рассолом, в котором находится, так как проникнуть непосредственно в ледяные кристаллы не может. Но часть остается.

Планктонные организмы и бактерии вмерзают в лед вместе с органическими веществами. Многие погибают, но есть и такие, которые выносят длительное пребывание при очень низких температурах и в процессе таяния начинают развиваться.

Талая вода имеет свойства сильного биологического стимулятора. Стало быть, соленость морского льда зависит от солености воды, из которой он образуется, скорости и условий его образования и от возраста самого льда. Ячейки с рассолом мигрируют в сторону более высоких температур. Так, достаточно небольшого понижения температуры морской воды ниже точки замерзания, чтобы из нее начал выпадать карбонат кальция, а при понижении температуры ниже $-8{,}2$ °С — сульфат натрия. Хлориды начинают выпадать только при

температурах ниже —23 °С. Следовательно, в талой воде, полученной из морского льда, по сравнению с обычной морской водой должны наблюдаться избыток карбонатов и сульфатов, отложившихся на стенках солевых ячеек, и недостаток хлоридов.

Во льду всегда остаются не только ячейки с «пересоленной» морской водой, но и пузырьки воздуха. Плотность льда уменьшается за счет пузырьков воздуха; вот почему плотность льда всегда меньше плотности воды.

Оказалось, что количество оставшихся во льду пузырьков соответствует насыщенности воды газами и обратно пропорционально скорости, с которой идет процесс образования льда. Когда на дне происходит интенсивное разложение органического вещества с последующим выделением газов, они поднимаются и задерживаются на нижней поверхности льда. Большая группа пузырьков появляется во льду, когда воздух замещает в порах вытекший рассол. Выяснилось, что под разводьями, совершенно свободными от льда, интенсивность света в 10—20 раз больше, чем под льдом средней толщины.

В замерзшем море солнечные лучи с трудом проникают в воду, даже когда солнце круглые сутки не уходит за горизонт. Весеннее цветение планктона не начинается, пока море не вскроется. Зато уже в этот период процесс идет очень быстро и бурно, сопровождаясь многими физическими, химическими и биологическими превращениями.

Для снега (и пресноводного льда) очень характерно, что он при лежании впитывает из воздуха NH_3, SO_3, N_2O_5, так что количество этих тел может увеличиться очень значительно. Все природные льды содержат бактерии. Во время замерзания воды идет химический процесс, изменяющий состав раствора подобно тому, как это наблюдается во время его испарения. В зависимости от температуры, очевидно, образуются разные гидраты, идет химическое взаимодействие между солями разных кислот.

Следует заметить, что даже наиболее чистые формы природного льда содержат примеси. Это могут быть твердые частицы, растворимые вещества и газы. Микроскопические частицы, ионные примеси и газы могут внедряться в межузельное пространство или заполнять дефекты решетки монокристаллов льда, влияя на процесс образования зародышей и на движение дислокаций. Примеси сосредоточиваются на границах зерен или их пересечениях, газы объединяются в изолированные пузыри, а растворимые примеси образуют жидкие пленки при температуре выше эвтектической точки. С изменением температуры жидкие пленки изменяют свой объем и концентрацию. В процессе замерзания вовлечение новых или отторжение уже имеющихся растворимых или газообразных примесей происходит в зависимости от скорости замерзания. Причем чем медленнее процесс замерзания, тем сильнее отторгаются газы и растворимые вещества.

Свойство льда, мешающее вводить в его кристаллическую решетку инородные вещества, является для всех нас большим благом.

То, что вода или вода из снега отличается исключительной чистотой, было хорошо известно еще в древности. В огромной атмосфере

нашей планеты только молекулы H_2O собираются в отдельные облака, образуя лед, который затем, превращаясь в дождевую воду или снег, выпадает на землю. Все эти превращения можно рассматривать как процесс очищения природы, в котором нашли тончайшее применение особые свойства льда.

§ 5. О влиянии биотропных гелиогеофизических факторов

Очень трудно искать биотропные гелиогеофизические факторы, если мы не знаем, с помощью какого механизма они могут воздействовать на живые системы и на каком уровне осуществляется воздействие — на уровне физико-химических реакций в клетке, на уровне органов, систем органов или всего организма?

Собственное магнитное поле планеты генерируется электрическими токами в жидкой части земного ядра. Напряженность этого квазидипольного поля (его полный вектор) на поверхности Земли изменяется в зависимости от географического положения пункта от 23 до 67 мкТл (1 мкТл = 10^{-6} Тл; 1 нТл = 10^{-9} Тл). Интенсивность локальных аномалий магнитного поля, создаваемых ферромагнетизмом горных пород земной литосферы, иногда достигает 100 мкТл. Изменения во времени, вызванные динамикой этих аномальных полей, связаны с современными геодинамическими процессами и не превышают нескольких десятков нанотесла в год [270].

Переменное магнитное поле, источники которого располагаются вне Земли, в ее магнитосфере, записывается в магнитных обсерваториях в виде непрерывных колебаний. Именно в магнитосфере происходят сложные процессы, ответственные и за спокойные вариации различных периодов, и за различные возмущения, в том числе магнитные бури. Интенсивность спокойных периодических вариаций в средних широтах около 30—50 нТл (порядка 0,1 % главного поля), колебания поля во время магнитных бурь превышает 100 нТл, в редких случаях достигают 1500—2000 нТл (4 % главного поля).

Основная фаза регулярной магнитной бури в среднем длится 4—10 ч, восстанавливается нормальный уровень через 2—3 сут.

В магнитных полях техногенной природы также можно выделить постоянную и переменную части. Первая создается ферромагнитными массами искусственных сооружений, вторая — перемещением крупных объектов, а также работой различных устройств, генерирующих переменные поля различной частоты.

Даже на окраине города, вдали от промышленных предприятий и городского электротранспорта, колебания эти в дневные часы близки по интенсивности к очень большой магнитной буре, в центральной же части города колебания техногенного магнитного поля существенно превышают по амплитуде самые большие из когда-либо зарегистрированных магнитных бурь [270].

Исследование амплитудных и частотных характеристик техногенных вариаций показало, что в частотном диапазоне от долей герца до 500 Гц спектр колебаний поля искусственного происхождения непрерывен, и, как и в случае естественных вариаций магнитосферного

происхождения, интенсивность поля убывает с ростом частоты. Мы окружены интенсивными и все время меняющимися по частоте и амплитуде техногенными магнитными полями. Их создают городские транспортные средства, промышленная и бытовая электро-, радио-, телеаппаратура. Входя в вагон электропоезда или трамвая, человек попадает в магнитную среду, отличающуюся от нормальной на величину, сопоставимую с главным геомагнитным полем (десятки единиц мкТл). Телефонная трубка на расстоянии 10—20 см создает поле очень большой бури — 300—500 нТл. Статические поля железобетонных конструкций мостов, межэтажных перекрытий, плит автострад, а также тротуаров достигают 10—15 мкТл. Даже просто перемещаясь в пространстве, например, приехав из Молдавии в Якутию, оказываешься в существенно измененной магнитной среде (разность в значениях главного поля превышает 13 мкТл) [270].

Таким образом, современный человек постоянно погружен в магнитную среду, ее формируют естественная компонента около 55 мкТл с колебаниями в пределах ± 7 мкТл и магнитосферные вариации интенсивностью до сотен нанотесла (очень сильные магнитные бури амплитудой свыше 1000 нТл чрезвычайно редки). К тому же в крупном городе человек непрерывно подвергается воздействию искусственных стационарных полей, превышающих десятки микротесла, и перемещенных полей интенсивностью более 10 мкТл.

Коснемся теперь второй важной стороны обсуждаемой проблемы — ее медицинского аспекта. Наука накопила и продолжает накапливать данные о воздействии колебаний магнитного поля на здоровье и жизнедеятельность человека, выдвинуты гипотезы о роли геомагнитного поля в возникновении и развитии живого. Однако и сегодня нет до конца достоверных данных о характере воздействия на живую материю относительно мало различающихся по абсолютному значению полей. Пока ученым не удалось определить, какие именно гелиогеофизические параметры оказывают наибольшее воздействие на человека и способны вызвать отрицательные реакции у больных.

Следует отметить, что при воздействии климатических факторов имеет значение состояние таких природных параметров, как атмосферное давление, напряженность электрического и магнитного полей, радиоактивность, скорость ветра, влажность, характер солнечной радиации, количество и соотношение отрицательных и положительных ионов воздуха, аэрозоли воздуха, насыщенные морскими солями и др. При изучении сущности влияния климата и погоды на организм установлена значимость разной плотности кислорода в атмосфере, особенно в отношении развития различных неблагоприятных реакций организма. Среднемесячные и среднесуточные колебания содержания кислорода в воздухе неодинаковы. Наиболее выраженные амплитуды суточных колебаний плотности кислорода наблюдается в апреле и июле, наименьшие — в ноябре, декабре и январе. Среднемесячная плотность кислорода в весеннее время равна 287,7—269,9 г/м^3, а в зимнее время — 297,5—301,4 г/м^3. Минимальная плотность кислорода в воздухе наблюдается в 13 ч, максимальная — в 7 ч.

Оценка параметров парциального давления кислорода в воздухе при различных термобарических ситуациях позволила установить, что при тепловом фронте плотность кислорода в воздухе резко уменьшается (на 15—40 г/м³). Глубокий циклон также вызывает снижение содержания кислорода в воздухе. Антициклон чаще приводит к повышению плотности кислорода в воздухе. Такие колебания в значительной мере сказываются на течении окислительно-восстановительных процессов в организме. При снижении парциальной плотности кислорода в воздухе внешняя гипоксия приводит к тканевой, которая резко меняет метаболические процессы и способствует возникновению различных заболеваний, в том числе сосудистых катастроф.

Гипертонические кризы в значительной степени зависят от сезона года, напряжения магнитного поля Земли и комплекса погодных факторов, а также от солнечной активности. Частота гипертонических кризов наиболее высока в марте, апреле, мае; реже они наблюдаются в июне и феврале. Самое благоприятное время для таких больных — август, сентябрь, октябрь.

Особенно хотелось бы подчеркнуть, что радон попадает в атмосферу вместе с почвенными газами или с поверхности горных пород, концентрация радона в атмосфере зависит от состояния магнитного поля Земли. Дополнительное количество радона поступает при усилении активности магнитного поля Земли, которая возрастает с увеличением числа вспышек на Солнце. Из-за многократного магнитострикционного сжатия радон как бы выжимается из микротрещин горных пород и зерен материалов (концентрация радона в горных породах в 10^6—10^7 раз выше, чем в атмосфере). Итак, в период повышения солнечной активности и усиления действия магнитного поля Земли содержание радона в воздухе увеличивается.

Таким образом, хотя вклад магнитных бурь в условиях города в суммарном поле, созданном индустриальными магнитными помехами, практически не заметен, связанная с магнитными бурями разная плотность кислорода в атмосфере, резкое изменение содержания радона могут быть весьма существенными и приводить к нарушению метаболизма тканей.

§ 6. Протонный механизм влияния магнитного поля на свойства водных систем

В разных протолитических реакциях, связанных с переносом протонов в растворах (процессах кислотно-основного катализа, окисления и восстановления и др.), протоны чаще всего переносятся через водородные связи. Теория водородной связи и процесс переноса протона в системах с водородной связью рассматривались во многих работах (см. [225]). Остановимся на одном аспекте теории водородной связи — на вопросе переноса протона по водородному мостику А— Н...В. Перенос протона по такому мостику описывается некоторой потенциальной энергетической поверхностью $U(r)$ или (в одномерном случае) потенциальной кривой $U(r)$. Рассмотрение по-

тенциальных кривых переноса протона позволяет объяснить природу исключительной подвижности избыточного протона, непосредственно связанную с сильной поляризуемостью водородных связей, аномальную проводимость протонов и т. д.

Обычно предполагается, что потенциальная кривая переноса протона имеет, как правило, два минимума. Однако вопрос о количестве минимумов до настоящего времени не решен и зависит в каждом конкретном случае от числа стабильных комплексов в системе, а также от среды, в частности внешних полей [10]. Так, было показано, что даже небольшие электрические поля вызывают асимметрию распределения заряда, т. е. поляризацию, а внешнее электрическое поле может стабилизировать структуру ионной пары $H_3O^+ - OH^-$.

Результаты исследования влияния магнитного поля на перенос протона в структуре воды [10] позволяют объяснить ряд явлений, связанных с влиянием магнитного поля на свойства воды.

Общепринято, что протон в водных растворах существует как ион гидроксония H_3O^+ и перенос его по водородному мостику описывается прыжковым механизмом Гроттгуса, приводящим к аномальной подвижности избыточного протона. Рассмотрим в схеме Гроттгуса единичную структуру, отвечающую процессу переноса избыточного протона в системе $H_2O - H...O - H$. Туннелирование протона по такому водородному мостику моделируется посредством так называемых граничных структур протона и отвечающей им локализации протона в минимумах потенциальной кривой, разделенной некоторым барьером. Мы предполагаем, что влияние магнитного поля сказывается на кинетике протонного обмена, что теоретически подтверждается изменением туннельного потока в полупроводниках при воздействии магнитного поля. В работах [10, 11] было показано, что туннельный ток уменьшается с ростом магнитного поля — быстрее в поперечном и медленнее в продольном, когда магнитное и электрическое поля параллельны. В рассматриваемом случае включение постоянного тока приводит к эстафетному механизму, отвечающему схеме Гроттуса, а попеременное включение магнитного поля — к ослаблению туннельного перехода. Это качество следует из приведенных ниже количественных оценок влияния магнитного поля на движение классической заряженной частицы.

Уравнение движения заряженной частицы в магнитном поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ имеет вид

$$m\frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{e}{c}[\mathbf{V} \times \mathbf{H}]. \qquad (16.6.1)$$

Приведем решение этого уравнения с начальными условиями $V(t)|_{t=0} = V_0$, $r(t)|_{t=0} = r_0$:

$$x = \frac{1}{\omega_c}[V_{x_0}\sin\omega_c t + V_{y_0}(1 - \cos(\omega_c t))] + x_0,$$

$$y = \frac{1}{\omega_c}[-V_{x_0}(1 - \cos(\omega_c t)) + V_{y_0}\sin\omega_c t] + y_0,$$

$$z = V_{z_0}t + z_0, \qquad (16.6.2)$$

$$V_x = V_{x_0}\cos\omega_c t + V_{y_0}\sin\omega_c t,$$

$$V_y = V_{x_0}\sin\omega_c t + V_{y_0}\cos\omega_c t,\ V_z = V_{z_0},\ \omega_c = \frac{cH}{mc}.$$

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ частица имела только одну отличную от нуля составляющую скорости $V_{x_0} = V_0$, $V_{y_0} = V_{z_0} = 0$ и находилась в начале координат. Для движения частицы в плоскости xOy из (16.6.2) имеем

$$x = \frac{V_0}{\omega_c}\sin\omega_c t,\ y = -\frac{V_0}{\omega_c}(1 - \cos\omega_c t),\quad z = 0.$$

Рассмотрим отклонение движения частицы от точки с координатами $(l, 0, 0)$, в которую при отсутствии магнитного поля частица попала бы через промежуток времени τ ($l = V_0\tau$). Расстояние от точки $(l, 0, 0)$ до точки, в которой находится частица в момент времени t при наличии поля, определяется формулой

$$\rho = [(x-l)^2 + y^2 + z^2]^{\frac{1}{2}} = [(x-l)^2 + y^2]^{\frac{1}{2}} =$$

$$= \left[2\left(\frac{V_0}{\omega_c}\right)^2(1 - \cos\omega_c t) + l\left(l - 2\frac{V_0}{\omega_c}\sin\omega_c t\right)\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (16.6.3)$$

Определим минимум выражения (16.6.3):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{V_0}{\rho}\left[\frac{V_0}{\omega_c}\sin\omega_c t - l\cos\omega_c t\right] = 0.$$

Отсюда

$$\omega_c t_0 = \operatorname{arctg}\frac{l\omega_c}{V_0}. \quad (16.6.4)$$

Подставляя из (16.6.4) значение t_0 в формулу (16.6.3), получаем искомое минимальное расстояние

$$\rho_{\min} = l\left[\frac{2}{y}\left(1 + \frac{1}{2}y - \sqrt{1+y}\right)^{\frac{1}{2}}\right]y = \left(\frac{\omega_c l}{V_0}\right)^2. \quad (16.6.5)$$

Учитывая, что $l = V_0\tau$, имеем $y = (\omega_c\tau)^2$. Для протона $\omega_c = 0{,}9579 \times \times 10^4$ Н. Тогда $y \approx 0{,}9176 \cdot 10^8 H^2\tau^2$. Формулу (16.6.5) можно использовать для определения напряженности поля, необходимого для заданного минимального отклонения:

$$H = 1{,}044 \cdot 10^{-4}\tau^{-1}\left[\left(\frac{1+a}{1-a}\right)^2 - 1\right]^{\frac{1}{2}},\ a = \frac{\rho_{\min}}{l}.$$

Мы рассматривали случай движения заряженной частицы — протона, когда его начальная скорость V_0 и внешнее магнитное поле H перпендикулярны. В общем случае векторы V_0 и H образуют θ,

$$V_{x_0} = V_0\sin\theta,\ V_{y_0} = 0,\ V_{z_0} = V_0\cos\theta,\ x = \frac{V_0\sin\theta}{\omega}\sin\omega_c t,$$

$$y = -\frac{V_0\sin\theta}{\omega_c}(1 - \cos\omega_c t),\ z = V_0\cos\theta t.$$

Расстояние до точки $A = (l \sin\theta,\ 0,\ l\cos\theta)$ определяется соотношением

$$\rho = \left[l^2 + V_0^2 t^2 \cos^2\theta - 2lV_0 t\cos^2\theta - 2\frac{V_0}{\omega_c} l\sin^2\theta\sin\omega_c t + \right.$$

$$\left. + 2\frac{V_0^2}{\omega_c^2}\sin^2\theta(1-\cos\omega_c t)\right]^{\frac{1}{2}}, \qquad (16.6.6)$$

а время t_0

$$\left[\frac{V_0}{\omega_c}\sin\omega_c t_0 - l\cos\omega_c t_0\right]\sin^2\theta + (V_0 t_0 - l)\cos^2\theta = 0. \qquad (16.6.7)$$

Введем новые переменные $y = \frac{V_0}{l\omega_c}$ и $\varphi = \omega_c t$. Уравнения (16.6.6) и (16.6.7) перепишем следующим образом:

$$\frac{\rho}{l} = [1 + y^2\cos^2\theta\varphi^2 - 2y\cos^2\theta\varphi - 2y\sin^2\theta\sin\varphi +$$

$$+ 2y^2\sin^2\theta(1-\cos\varphi)]^{\frac{1}{2}},$$

$$\cos\varphi_0 - y\sin\varphi_0 = \operatorname{ctg}^2\theta(y\varphi_0 - 1),\ y = y^{-\frac{1}{2}}.$$

Тогда

$$a = \frac{\rho}{l} = \{1 + \varphi_0 y\cos^2\theta(y\varphi_0 - 2) - 2y\sin^2\theta[\sin\varphi_0 - y(1-\cos\varphi_0)]\}^{\frac{1}{2}}.$$

Необходимо отметить, что в настоящее время нет достаточной информации о скорости прохождения протона по водородному мостику. По-видимому, в основном частоты миграции протона находятся в интервале $10^9 - 10^{12}$ с$^{-1}$, хотя называют и интервал $10^7 - 10^9$ с$^{-1}$ [60]. Заметим, что скорость миграции протона зависит от среды, в частности от типа растворителя. Например, в спиртах скорость миграции протона на несколько порядков ниже, чем в воде [60].

Таким образом, нами представлена полуколичественная картина влияния магнитного поля на процесс переноса протона в системах с водородными связями — магнитное поле обусловливает ослабление туннелирования между ионной парой и димером воды, т. е. влияет на кинетику протонного обмена.

Можно объяснить ряд эффектов, обнаруженных при воздействии магнитного поля на воду, например смачиваемость. Как известно [122], смачиваемость определяется стабильностью гидратных оболочек. На поверхности воды по сравнению с объемом имеется достаточно большой процент ионов гидроксония H_3O^+ в ионной паре $H_3O^+ - OH^-$. Под воздействием магнитного поля происходит стабилизация комплексов ионных пар, а не димеров, что приводит к ослаблению водородных связей и снижению устойчивости гидратных оболочек и в конечном счете к ухудшению смачиваемости водой твердых тел.

Аналогично можно объяснить увеличение растворимости кислорода в воде при наличии магнитного поля. Здесь можно предположить, что речь идет об образовании комплекса $H_3O^+ + O^{2-} \rightarrow H_2O_2^-$.

Итак, полуколичественная картина влияния магнитного поля на процесс переноса протона по водородным связям позволяет объяснить изменение электропроводности водных растворов электролитов под воздействием электрического и магнитного полей, а также некоторые эффекты, возникающие в результате воздействия магнитного поля на неравновесные процессы.

Расчеты свойств тонких пленок воды методом Монте-Карло показывают, что для этой системы характерна как пространственная, так и ориентационная упорядоченность. Появление жидких кристаллов в ограниченном объеме обусловлено пространственной неоднородностью. Известно, что многие молекулярные системы могут образовывать мезонные фазы в растворах и вблизи границ. Можно предположить, что водные системы также способны к образованию мезофаз. Так как наложение внешнего поля (магнитного или электрического) приводит к тому, что жидкость становится неоднородной, следует ожидать, что водные системы могут приобретать свойства живых кристаллов не только за счет влияния ограничивающих поверхностей, но и при взаимодействии с внешними полями. При этом, естественно, должны изменяться их физические характеристики (например, растворимость, диэлектрическая проницаемость) [10, 11].

В работе [122] подчеркивается, что, начав с уменьшения образования накипи в паровых котлах, магнитная обработка воды и водных систем в последние годы все шире применяется в самых разнообразных областях практической деятельности человека, поскольку подавляющее большинство энергетических и промышленных процессов связано с водой. В настоящее время магнитная обработка используется в борьбе с отложениями в производстве бетона, в обогащении полезных ископаемых, а также для интенсификации процессов фильтрации и осветления воды и т. д.

Многочисленные исследования в лабораторных и промышленных условиях последних десятилетий достоверно показали изменение физико-химических процессов, происходящих в воде после магнитной обработки: ускорение коагуляции — слипания взвешенных в воде твердых частиц; образование кристаллов солей при выпаривании не на стенках, а в объеме; изменение смачивания твердых поверхностей, ускорение и усиление адсорбции и т. д. Особо следует подчеркнуть характерные особенности магнитной обработки: а) необходимость движения жидкости в магнитном поле; б) полиэкстремальная зависимость эффектов от скорости воды v и напряженности магнитного поля H; в) полученные эффекты сохраняются от нескольких часов до суток.

Основные трудности в понимании физических основ магнитной обработки возникают из-за малости энергии, сообщаемой воде, и загадочности механизма «памяти» воды.

В [44] рассматривают чистую воду, проходящую со скоростью v через поперечное магнитное поле H. Траектория движения ионов

гидроксила OH^- и гидроксония H_3O^+, которые всегда присутствуют в воде, представляет собой циклоиду. Это движение можно разложить на поступательное и вращательное с радиусом, пропорциональным $\frac{mv}{eH}$. Ионы с одинаковыми $\frac{mv}{e}$ имеют одинаковые радиусы и направления вращения. Поскольку молекулы H_2O обладают большим дипольным моментом, то ионы OH^- и H_3O^+, двигаясь из одной точки, в которой они возникли при распаде димера, и вращаясь в одной плоскости, но в противоположные стороны, будут ориентировать ближайшие молекулы H_2O, как бы «нанизывая их на арку циклоиды». В результате происходит объединение молекул, находящихся на «гидроксильной» и «гидроксонной» арках, в плоские кольцевые ассоциаты за счет коллективных водородных связей.

В [206] обращается внимание на то, что все ионы, находящиеся в растворе, окружены оболочкой молекул H_2O. О. Я. Самойлов ввел понятие положительной и отрицательной гидратации ионов: в первом случае ионы устойчиво связаны с ближайшими молекулами H_2O, во втором при отрицательной гидратации молекулы H_2O вблизи ионов становятся более подвижными, чем в чистой воде. Гидратация ионов во многом определяет их поведение в растворе: она влияет на скорость передвижения ионов, на условия их взаимного сближения и адсорбции на разделах фаз. Чем больше и устойчивее такая гидратная «шуба», тем меньше подвижность ионов, тем труднее им сближаться, адсорбироваться и реагировать. Магнитная обработка изменяет гидратацию ионов [122].

Рассмотрим процесс коагуляции, поскольку это самый четкий эффект обработки. При образовании кольцевых ассоциатов из диполей молекул H_2O уменьшается общее количество свободной воды, что уменьшает гидратацию поверхности частиц, их электрокинетический потенциал и приводит к коагуляции гидрофильных частиц. Для гидрофобных частиц процесс коагуляции происходит иначе. В воде всегда есть малое количество коагулирующих ионов, которые не вызывают коагуляцию, так как полярные молекулы H_2O за счет ориентационного взаимодействия образуют «шубу» вокруг иона и не дают ему возможности приблизиться к мицелле. После обработки условия образования «шубы» ухудшаются, коагулирующие ионы приближаются к мицелле и участвуют в ионно-обменной сорбции с ее внешней обкладкой двойного слоя, вызывая коагуляцию.

Ионы с нарушенными гидратными оболочками становятся массовыми центрами кристаллизации, что приводит не только к существенному ускорению выпадения осадка в объеме в виде шлама, но и к изменению формы и размера частиц [122]. Выпадение осадка в объеме уменьшает осаждение на стенках, начинает преобладать конкурирующий процесс растворения и растворяются старые отложения.

В работе [122] обращается внимание на то, что магнитная обработка чистой воды должна увеличивать скорость ультразвука и теплопроводность. Картину распространения можно представить следующим образом: скорость передачи акустической или тепловой энергии молекулой очень велика, поскольку молекулярные колебания

совершают «мгновенную передачу» любой подводимой энергии во все части молекулы. Что же касается пространства между молекулами, то оно образует барьер для передачи энергии. Так как после магнитной обработки число таких барьеров уменьшается, то возрастает скорость ультразвука и теплопроводность [44].

Возникшие кольцевые ассоциаты чрезвычайно пассивны, так как они неполярны, нейтральны и малоподвижны из-за больших размеров и массы. Поэтому растет вязкость, уменьшаются диэлектрическая проницаемость, химическая активность обработанной воды. Кроме того, появление кольцевых ассоциатов облегчает перестройку воды к упорядоченной льдоподобной структуре (обработанная вода значительно быстрее замерзает) [44].

В случае, когда в воде присутствуют диссоциирующие соли, положение усложняется, так как параллельно идут процессы как образования кольцевых ассоциатов, так и разрушения гидратных оболочек ионов. Поэтому изменение свойств раствора после обработки должно зависеть от концентрации солей, их гидратации, температуры раствора и требует выяснения в каждом конкретном случае.

На основе проведенных методами вычислительного эксперимента исследований свойств воды [10, 11], результатов изучения протонной проводимости в рамках физики нелинейных процессов [83] и анализа опытных данных нами предложена физическая модель водных систем. Эта модель позволяет объяснить влияние внешних электромагнитных полей на свойства водных систем посредством стабилизации в микрокластерах воды структуры межмолекулярных связей, по которым происходят перенос и миграция протонов по механизму солитонного типа.

Общую характеристику свойств жидкой воды можно составить на основе современных представлений о жидком состоянии вещества. Расчеты методами вычислительного эксперимента показывают, что жидкую воду в объемной фазе можно рассматривать как полимерную трехмерную систему, в которой слабые по сравнению с химическими межмолекулярные водородные связи непрерывно перестраиваются вследствие теплового движения молекул. Представление о полимерной структуре жидкой воды в настоящее время достаточно обосновано и широко используется при интерпретации свойств воды.

Сравнительно мало внимания уделяется следствиям автодиссоциации молекул H_2O. Отметим, что в водной среде изолированный протон находиться практически не может, так как большая энергия связи его с молекулой H_2O приводит к образованию иона оксония H_3O^+. Реакция автодиссоциации записывается следующим образом: $2H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$. Ион оксония является относительно стабильной системой, поэтому можно рассматривать гидратацию оксония и гидроксила OH^- подобно другим ионам. Ядра атомов H в оксонии эквивалентны, значит, нельзя, вообще говоря, выделить центр, на котором локализован положительный заряд. В среднем заряд каждого атома H одинаков, хотя в каждый момент времени можно выделить протон в оксонии. Поэтому важным свойством оксония является воз-

можность переноса заряда в пределах его структуры без вращения молекулы.

Данные молекулярной спектроскопии показывают, что ионы оксония и гидроксила не разрушают при гидратации полимерную структуру воды вблизи этих ионов. Искажение межмолекулярных связей компенсируется понижением энергии системы, так как энергия взаимодействия этих ионов превышает величину водородной связи. При этом для протона характерно наличие энергетических минимумов вблизи молекул H_2O, разделенных барьером. Заполненный протоном минимум в потенциальной энергии взаимодействия соответствует положению оксония в этой системе. Предложено несколько механизмов, объясняющих перенос протона от оксония к молекуле H_2O. Отметим, что все выполненные оценки в рамках этих подходов свидетельствуют о достаточно большой скорости процесса переноса.

Таким образом, если рассматривать мгновенную структуру организации межмолекулярных связей в жидкой воде, то перенос протона может осуществляться вдоль этой структуры, причем перенос заряда не связан с переносом массы. В результате следует ожидать большого значения экспериментально измеряемой подвижности протона. Необходимо также отметить, что перенос протона должен стабилизировать структуру межмолекулярных водородных связей, по которым идет его транспорт.

Рассмотрим несколько фактов, подтверждающих этот вывод.

Масс-спектроскопические исследования показывают [297], что в парах чистой воды наиболее устойчивы кластеры, состоящие из 20—21 молекулы H_2O, каждый кластер несет заряд ± 1. Так как выполнена предварительная очистка воды, заряды связываются с ионом оксония и гидроксила.

В работе [297] исследовалось распределение по размерам (или по массам) водных кластеров вида $(H_2O)_n \cdot H^+$. Для этого использовался массовый спектрометр, дающий распределение по времени пролета кластеров. В экспериментальной части обсуждаются довольно многочисленные трудности интерпретации результатов (исключение многократнозаряженных ионов, дробление иона на дочерний и нейтральный кластеры во время пролета и т. д.).

Полученное в результате эксперимента распределение по массам кластеров показало, что есть устойчивые кластеры при $n = 21$ и $n = 28$. Интенсивности пиков, соответствующих пролету соседних кластеров с номерами n и $n + 1$, относятся как $I_n/I_{n+1} = 1{,}11$, кроме $I_{21}/I_{22} = 1{,}9$; отношение I_{28}/I_{29} менее выражено, но устойчиво к повторению в различных экспериментах.

Основной результат в [297] заключается в том, что такие аномалии в интенсивностях проявляются не сразу, а во временном «окне» от 4 до 40 мкс, что было обнаружено с использованием различных методик эксперимента. Авторы указанной работы сделали вывод, что полученные возбужденные ионизированные кластеры сначала охлаждаются и собираются в упорядоченную структуру, в процессе перестройки возникает аномальное распределение в кластерах с образованием устойчивых олигомеров.

В [426] предложена модель, в рамках которой этот кластер представляет собой правильный додекаэдр, образованный молекулами H_2O. Между вершинами додекаэдра мигрирует ион оксония, стабильность кластера обусловлена высокой подвижностью протона вдоль водородных связей между молекулами H_2O. Анализ зависимости энергии кластера молекул H_2O от его размера показал, что в отличие от нейтральных систем возможно существование устойчивого кластера, содержащего протон. Этот кластер состоит из 21 молекулы H_2O, образующих искаженную тетраэдрическую структуру.

Экспериментальными исследованиями установлено, что кластеры $H^+(H_2O)_{21}$ характеризуются повышенной устойчивостью. Обычный механизм образования кластера при гетерогенной конденсации подразумевает, что центральное место в системе занимает ион, окруженный молекулами H_2O. Естественно распространить эти представления на механизм образования кластера на поле оксония. В этом случае для образования комплекса $H^+(H_2O)_{21}$ центральный ион оксония окружен 20 молекулами H_2O, которые могут образовать правильный додекаэдр. Такая конфигурация приводит к образованию центральной полости, которая может содержать ион. Выполненные расчеты [15, 21] показывают, что при учете температуры кластер такого размера содержит центральную полость. В этом случае, когда конденсация идет на оксоний, возможен перенос протона на молекулы H_2O, образующие поверхность кластера (в случае других ионов процесс переноса заряда на поверхность кластера реализоваться не может). Поэтому была высказана гипотеза, что кластер $H^+(H_2O)_{21}$ содержит в центре нейтральную молекулу H_2O, не связанную с остальными молекулами, а протон мигрирует по поверхности кластера.

Из теоретических оценок видно, что время переноса протона от иона оксония к молекуле H_2O, связанной с ними водородной связью за счет изначального эффекта, составляет 10^{-14} с. Экспериментально установлено, что время жизни H_3O^+ при температуре 25 °С равно $2 \cdot 10^{-12}$ с. Время, которое в среднем уходит на вращение молекулы H_2O за счет теплового движения с перестройкой водородных связей, составляет 10^{-6} с. Поэтому благодаря высокой подвижности протона можно считать, что он мигрирует по структуре с жесткими водородными связями и эффектно увеличивает энергию взаимодействия молекул H_2O, что приводит к стабилизации кластера.

Таким образом, изучение молекулярно-статистических свойств такого кластера интересно по двум причинам. Во-первых, экспериментально показано, что заряженные кластеры такого типа весьма устойчивы, всегда присутствуют в атмосфере и определяют, например, проводимость воздуха. Во-вторых, модель правильного додекаэдра, которой описывается структура кластера из 20 молекул, состоит из 10 граней, каждая грань представляет собой пятиугольник.

Из теории структуры простых жидкостей известно, что из всех видов граней, которые могут реализоваться в жидкости, чаще всего встречается пятиугольник. Тот факт, что пятиугольник представляет собой наиболее распространенную форму граней многогранников, от-

ражает фундаментальное свойство структуры жидкости — из пятиугольных групп невозможно построить регулярную конфигурацию, они всегда образуют нерегулярные структуры. Таким образом, преобладание пятичастичных конфигураций в модели структуры жидкости заведомо исключает возможность появления регулярной кристаллической структуры.

Существование пятиугольных колец в воде согласуется со значением валентного угла 105° для молекулы H_2O. Этим, по-видимому, и обусловлена правдоподобность модели воды, согласно которой она образована системами из многих додекаэдров, содержащих по 20 молекул H_2O.

Это известная модель Полинга, в основу которой положены представления о строении гидратов газов, которые способны создавать тетраэдрические каркасы с достаточно большими пустотами, т. е. так называемые структуры клатратных гидратов. Для их строения чаще всего характерны правильные многогранники — додекаэдры. Каждый додекаэдр имеет 12 пятиугольных граней, 30 ребер, 20 вершин, в каждой вершине сходятся три ребра. Такие представления приводят к двухструктурной модели воды, причем одна из структур состоит из каркасных молекул, удерживаемых сетью водородных связей, другая — из свободных молекул, заполняющих полости каркаса. Каркасные молекулы H_2O ограничивают полость диаметром 5,2 Å. Водородные связи образуют каркасы в виде пентигональных додекаэдрических многогранников, в их вершинах расположено по 20 молекул H_2O, каждая из которых имеет три водородные связи.

Расчет свойств кластера методом Монте-Карло [21] с поляризационным потенциалом взаимодействия показывает, что кластер из молекул H_2O образует «размытую» додекаэдрическую структуру. Поэтому геометрическая модель рассматриваемого кластера воды как искаженного додекаэдра оправдана.

Однако анализ показал, что модель не воспроизводит общепринятую структуру водородных связей. Если в додекаэдре каждая молекула участвует в трех водородных связях, то кластер представляет собой линейную цепочку молекул H_2O, связанную между собой водородными связями, которая сворачивается в клубок, образуя каплю.

Важным фактором является также то, что образование одномерных кластеров может приводить к высокой протонной проводимости. Теория протонной проводимости цепочек молекул H_2O развита в работе [290]. Это нелинейная теория, когда перенос протона в системах с водородной связью осуществляется с помощью солитонного механизма. Весьма важно при этом, что кривая потенциальной энергии протона в водородном «мостике» может иметь вид кривой с двумя минимумами, отвечающими двум возможным положениям протона.

Описание процесса протонной проводимости обычно основывается на представлении о том, что протон может переноситься вдоль цепочки в виде ионных дефектов H_3O^+ и ионов OH^-. Наличие H_3O^+ в такой системе проявляется в повышенной плотности протонов. В местах сжатия протонной подсистемы появляется избыточный положительный заряд, а в местах разряжения — избыточный отрицательный.

При теоретическом описании движения протона вдоль одномерной цепи молекулы учитывалось три важных фактора:

1) действие на протон потенциального поля с двумя минимумами;

2) взаимодействие протонов, обусловленное их относительным смещением в соседних потенциальных ямах, которое приводит к коллективизации процесса перемещения;

3) взаимодействие смещений протонов с изменением равновесных расстояний между ионами OH^-.

При учете этих взаимодействий перемещение протона в цепочке описывается системой нелинейных уравнений. Решение уравнений движения свидетельствует о том, что перемещение локального сжатия протонной подсистемы и локального разряжения протонной подсистемы описывается уединенной волной солитонного типа. Оказывается, что переход протона из правой ямы в левую, и наоборот, происходит не скачком, а постепенно на некотором расстоянии, зависящем от величины потенциального барьера между потенциальными ямами для протона, коэффициента упругости для водородной цепочки и других параметров.

В системе, таким образом, перемещаются не ионы H_3O^+ и OH^-, а «размазанные» области сжатия и разряжения средней плотности протонов в системе.

Эффект «размазывания» является результатом коллективных нелинейных взаимодействий в системе. Именно это обстоятельство обеспечивает исключительно высокую устойчивость соответствующих перемещений протонов. Двигаясь в подрешетке тяжелых ионов OH^-, протоны не передают свою энергию тепловым колебаниям этих частиц в цепочке. Движения областей сжатия и разряжения средней плотности протонов сопровождаются и перемещением локальной деформации средних расстояний между молекулами, т. е. локальным смещением их равновесных положений. Кроме того, согласованное смещение ионов OH^- в области сжатия или расжатия протонной подрешетки существенно облегчает перемещение протонов, так как происходит эффективное уменьшение потенциального барьера в потенциальной яме.

Таким образом, кластеры из молекул H_2O могут образоваться цепочками водородных связей, часть из которых может служить «каналами» протонной проводимости. На рис. 16.3 показаны структуры двух граней кластера и возможные пути миграции иона H_3O^+ с восстановлением первоначальных структур.

Термодинамические расчеты свойств воды указывают на возможность введения в жидкой воде кластеров, время жизни которых составляет $\sim 10^{-10}$ с. По оценкам, размер кластеров от 12 до 150 молекул. Если учесть, что время переноса протона оксония в молекуле H_2O составляет 10^{-12} с, то мы получим размер кластера, стабилизация которого достигается за счет транспорта протонов, порядка 100 молекул H_2O.

Таким образом, свойства воды определяются как трехмерной полимерной структурой, так и существованием микрокластеров, ста-

билизированных за счет транспорта протонов.

Отметим, что чистой воды не может быть принципиально, так как в ней всегда имеются ионы гидроксила и оксония. Известно также, что в воде всегда присутствуют газы, ионы растворенных солей и другие примеси. Очевидно, состав водной системы определяется реакционной способностью воды, которая связана в рамках рассматриваемого подхода с микроструктурой кластеров. Естественно, что равновесный состав достигается в результате самосогласованной процедуры, так как примеси в свою очередь будут влиять на кластерную организацию воды. Большая подвижность протона на фоне медленно диффундирующей ионной подсистемы должна вызвать связывание протонов в микрокластерах вблизи противоиона. Это приведет к сдвигу константы равновесия реакции диссоциации воды, в результате чего pH водной системы будет зависеть от концентрации добавки солей. Эффект протонной экранировки ионов сдвинет также скорость рекомбинации ионов растворенных солей, что окажет дополнительно к эффекту гидратации выход в растворимость солей.

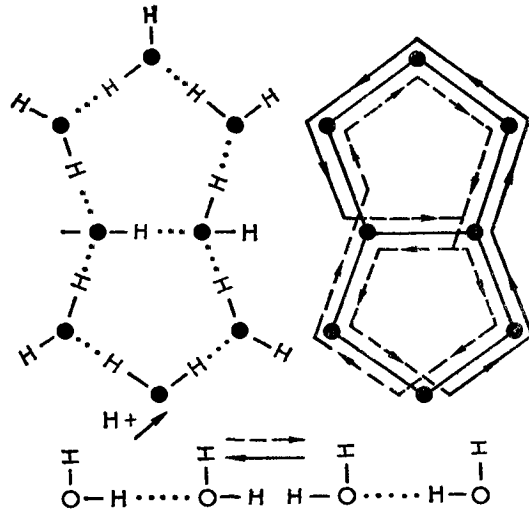


Рис. 16.3. Пример структуры двух граней микрокластера.

Стрелками показаны возможные пути миграции иона H_3O^+ с восстановлением первоначальных структур; → — переход из начальной структуры в измененную структуру цепочки молекул, ← — — — переход из измененной структуры в начальную.

Если учесть, что микроструктура воды может быть изменена механическим или термическим путем, то процесс подготовки воды может быть существенным для ее реакционной способности. Например, талая вода или вода, полученная путем конденсации, имеет различные как состав, так и микрокластерную структуру. Последняя связана с различной реакционной способностью, поэтому скорость растворения в приготовленной различным способом воде будет отличаться. Так как растворение в воде примесей влечет в свою очередь изменение ее микроструктуры, то время, за которое водная система выйдет на равновесие, будет разным.

Следовательно, нельзя исключить из рассмотрения структурную «память» воды, понятие которой часто вводят при интерпретации ряда экспериментальных результатов. Вполне возможно существование больших времен релаксации в водных системах, которые связаны не со структурными перестройками самой воды, а с изменением ее микроструктуры во взаимодействии с растворенными примесями. Для

чистой воды, в которой присутствуют только продукты автодиссоциации, релаксация после снятия внешнего воздействия должна быть достаточно быстрой.

Значительный интерес представляет результат воздействия внешних полей на свойства водных систем. Данные вычислительного эксперимента показывают, что полимерная структура воды при взаимодействии внешнего электрического поля не испытывает существенных изменений до значений напряженности электрического поля $\sim 10^8$ В/см. Микроскопическая структура кластеров в этом случае будет перестраиваться, так как создается направленное движение ионов оксония и гидроксила, отклоняющее их транспорт вдоль границы кластеров. Изменение структуры кластеров вызовет изменение реакционной способности воды, что повлечет изменение ее состава. Нам не известны экспериментальные исследования изменения свойств воды в электрических полях. По-видимому, это связано со следующим обстоятельством. Известно, что ориентационное упорядочение в жидкокристаллических системах возможно как под действием электрических, так и магнитных полей. На практике, однако, никогда не используются электрические поля, так как в этом случае необходима тщательная очистка образца с целью исключения примесной проводимости, которая не позволяет создать поле достаточной величины. В случае воды примесную проводимость вообще невозможно исключить, поскольку в ней всегда присутствуют продукты диссоциации.

Интересен вопрос о влиянии магнитного поля на воду. Если вода движется через магнитные полюса, то на ионы оксония и гидроксила действует сила Лоренца и их отклонение, как и в случае электрического поля, приведет к изменению микрокластерной структуры. Вследствие этого произойдет изменение состава воды (для одних веществ растворимость понижается, для других повышается). Естественно, что после магнитной обработки воды ее свойства в какой-то степени восстанавливаются при растворении доступных веществ.

Например, как видно из результатов работы [122], «намагничивание» воды приводит к некоторым изменениям ее физических свойств. При этом нейтральная вода становится более щелочной. Возможно, причиной является изменение ионизационной константы воды при действии магнитного поля, заключающееся в уменьшении концентрации ионов H_3O^+. Изменение концентрации H_3O^+, вызванное изменением ионизационной константы воды, кажется правдоподобным, поскольку возвращение к «нормальной» воде должно быть медленным процессом.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Вода должна характеризоваться не только трехмерной полимерной структурой, но и микрокластерами, стабилизация которых достигается за счет транспорта протона по механизму солитонного типа.

2. Структура и свойства воды самосогласованно связаны с растворенными примесями.

3. Отличие свойств воды от большинства жидкостей обусловлено перестройкой структуры микрокластеров под влиянием внешних воздействий.

4. Обычно полагается, что молекулы H_2O обладают дипольным моментом и очень слабым диамагнетизмом. Их свойства могут изменяться при взаимодействии электрического поля, но практически нечувствительны к магнитному полю. Расчеты показывают, что электрические поля 10^8 В/см не могут изменить полимерной структуры воды. В то же время электрические и магнитные поля (при взаимодействии на движущийся образец) могут влиять на движение протонов, изменяя их поляризующее действие на микрокластеры. С изменением в этом случае реакционной способности воды изменяется и ее состав.

5. В водных системах возможны длительные релаксационные процессы, обусловленные самосогласованным изменением структуры при растворении примесей.

Отметим еще одно следствие, к которому можно прийти на основании указанных выводов. Наиболее чистая по составу вода может быть получена в виде микрокапель при их конденсации на ионах протона и гидроксила. Характерная особенность таких систем — наличие протона с высокой подвижностью. Итак, каждая из таких микрокапель является рассмотренным выше микрокластером, причем в отличие от воды в объемной фазе структура водородных связей не подвергается возмущающему действию со стороны полимерной макроструктуры и примесей. Воздействуя мощным электромагнитным импульсом на систему таких микрокапель, можно возбудить в них протонные кольцевые токи. Так как подвижность протона достаточно высока, то такой ток будет существовать продолжительное время (механизм транспорта протона можно рассматривать как распространение солитона). Однако размер микрокапель достаточно велик, чтобы излучение протона при его движении на границе микрокапель было эффективным для его быстрого торможения.

Таким образом, в экспериментальных условиях возможно образование системы заряженных микрокапель, каждая из которых обладает магнитным моментом. Если рассмотреть такую систему частиц, то она в свою очередь может образовать каплю, составными частицами которой являются микрокапли. Вопрос об устойчивости такой системы достаточно сложный, так как необходимо учитывать возможные влияния газовой среды и т. п. Но принципиально такая система может существовать в метастабильном состоянии. Время ее жизни будет определяться, с одной стороны, процессами излучения протонов, движение которых осуществляется по поверхности микрокапель, с другой — процессами рекомбинации ионов оксония и гидроксила в различных микрокаплях. Отметим, что в случае возникновения лавинообразного процесса рекомбинации возможно значительное выделение энергии.

Итак, для экспериментального исследования возможности существования метастабильного состояния кластера, образованного заряженными микрокаплями, имеющими дипольный момент, необходимы

следующие условия. В пересыщенных водных парах необходимо вслед за ударной ионизацией молекул H_2O (с помощью электрического заряда, ионизирующего облучения и т. д.) электромагнитным импульсом возбудить кольцевые протонные токи в микрокаплях.

Отметим, что движение рассмотренных систем может управляться внешними электромагнитными полями. Разрушение систем может происходить со значительным выделением энергии, направленное их создание может быть использовано, например, для моделирования процессов, приводящих к образованию шаровой молнии.

На основе проведенных методами вычислительного эксперимента исследований свойств воды, результатов излучения протонной проводимости в рамках физики нелинейных процессов и анализов экспериментальных данных предложена физическая модель водных систем.

Свойства воды определяются как трехмерной полимерной структурой, так и существованием микрокластеров, которые могут стабилизироваться во внешних электромагнитных полях за счет транспорта протонов. В микрокластерах воды происходит дополнительная стабилизация структуры межмолекулярных водородных связей, по которым происходят перенос и миграция протонов по механизму солитонного типа.

Существенным является то, что кластер представляет собой линейную цепочку молекул H_2O, соединенных водородными связями, которая сворачивается в клубок, образуя каплю. Перенос протонов по цепочкам водородных связей не требует необходимости восстановления первоначальных конфигураций молекул H_2O в цепочках, так как в микрокластерах реализуются различные возвратные пути миграции с восстановлением первоначальных структур.

Таким образом, влияние внешних электромагнитных полей приводит к высвечиванию микрокластеров воды, и вполне возможно существование больших времен релаксации в водородных системах, которые связаны не со структурными перестройками чистой воды, а с изменением кластерной структуры во взаимодействии с растворенными примесями.

Подчеркнем, что влияние внешних воздействий на молекулярные свойства водных систем имеет под собой весьма слабые математические и физические обоснования, а зачастую и таковых не имеет. Вода — сложная многофакторная система, в которой внутренние и внешние причинно-следственные связи еще только начинают изучаться.

Глава 17

ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКИ ЖИДКОСТИ

Теория жидкого состояния, или в более общей формулировке — теория конденсированного состояния вещества, охватывает большую область теоретической физики, связанную так или иначе с изучением свойств макроскопически большого числа сильновзаимодействующих частиц. Значительный прогресс в этом направлении немыслим без широкого использования современных возможностей вычислительной математики. Существующие теоретические методы и вычислительные мощности позволили уже сейчас с более или менее достаточной точностью описать основные свойства наиболее изученных жидкостей. На очереди стоит проблема предсказания новых структур с теми или иными требуемыми свойствами и рекомендаций путей их синтеза.

За последние годы теоретически и экспериментально было установлено, что для подавляющего большинства систем и процессов при достаточно сильной нелинейности неизбежно происходит переход к стохастическому режиму. Поэтому важнейшей задачей теории становится изучение различных типов стохастического поведения и создания аппарата для адекватного описания стохастических свойств водных систем.

Необходимость объяснения причин спонтанного упорядочения, закономерностей возникновения тех или иных структур обусловливает важность и актуальность как теоретических, так и экспериментальных исследований условий возникновения неустойчивостей, порождающих упорядоченные состояния в зависимости от характера взаимодействия, температуры, внешних условий.

Наибольшую точность на сегодняшний день обеспечивают полуэмпирические методы, использующие небольшое число (две-три) экспериментально определяемых констант для описания процессов, протекающих в водных системах. Однако применение этих методов к более широкому кругу водных систем, содержащих поверхности, границы раздела, примеси и структурные дефекты, потребовало бы использования неадекватно большого числа эмпирических констант. Поэтому дальнейший прогресс в этом направлении должен опираться, по-видимому, на методы, не использующие никаких подгоночных

параметров (так называемые расчеты из первых принципов). Среди них одним из наиболее перспективных направлений исследований представляется вычислительный эксперимент, позволяющий проводить прямое моделирование на ЭВМ сложных многочастичных систем.

Разнообразное применение свойств водных систем вблизи поверхности, особенно в электронике, ставит перед теорией проблему исследования многочисленных кинетических явлений — одну из наиболее обширных и важных разделов теории конденсированного состояния. Большинство этих явлений проявляется особенно сильно, а иногда и исключительно, в так называемых низкоразмерных системах: полимерах, сложных или цепочечных кристаллах на поверхностях и т. п. Эти поверхности и границы раздела представляют собой квазидвухмерные объекты, которые обладают весьма своеобразными и необычными свойствами.

Необходимо разработать адекватную теоретическую схему исследования вопросов структурирования в квазиодномерных и двухмерных системах с целью расчета как характеристик возникающих структур, так и условий возникновения гетерофазных структур в многокомпонентных системах. Теоретические расчеты условий возникновения таких структур с целью получения материалов с заданными характеристиками приобретают весьма важное не только теоретическое, но и практическое значение.

Создание общей теории критических явлений и фазовых переходов послужило стимулом для интенсивного исследования многочисленных конкретных типов фазовых переходов и возникающих при этом упорядоченных фаз. Важность этой проблемы несомненна, поскольку именно различные упорядоченные состояния (жидкокристаллические и др.) наряду с кинетическими явлениями служат основой для многочисленных применений жидкостей. Особый интерес в настоящее время вызывают вопросы сосуществования и взаимного влияния различных типов упорядочения, связь их с реальной структурой поверхности. Существенными и новыми направлениями в этой области являются также исследования фазовых переходов в сильно неравновесных условиях, стимулированных условиях, в том числе под влиянием разнообразных внешних воздействий.

Одним из наиболее существенных и интенсивно развивающихся направлений физики жидкостей за последнее десятилетие стало изучение поверхностей и границ раздела твердое тело — жидкость, а также явлений, с ними связанных. С точки зрения теории, наиболее общей характерной чертой этих объектов является их квазидвумерность. Уже это обстоятельство определяет крайнее своеобразие и необычность их свойств. Достаточно полное теоретическое описание этих и многих других явлений — дело будущего. Несомненна их связь с перестройкой атомной структуры поверхности (релаксация и реконструкция), однако огромный экспериментальный материал, накопленный в этой области за последние годы, пока еще крайне трудно поддается количественной интерпретации. Это проблема учета согласованного взаимного влияния как структуры релаксированной поверхности на молекулярно-статистические свойства воды вблизи этой

поверхности, так и самих молекул воды на структуру поверхности с учетом влияния растворенных веществ. Это проблема установления основных характеристик поверхности и характеристик водных систем вблизи поверхности, которые определяют наибольшую вероятность образования одномерных цепочек водородных связей — каналов протонной и электронной проводимости. Исходя из решения этих двух проблем должна решаться и третья — нахождение близких к реальным потенциальных полей, в которых находятся молекулы воды, и на основании этого моделирования спектральных характеристик водных систем — установление связи с физико-химическими процессами, протекающими в водных системах.

В области физико-химии поверхностных явлений представляет интерес развитие термодинамической и молекулярно-кинетической теорий, изучение строения и свойств граничных слоев и тонких пленок, развитие теории капиллярных явлений в мембранах.

Макрокинетическое описание мембранного транспорта воды и ионов уже позволило выразить селективность через усредненные по сечению пор потенциалы, характеризующие взаимодействие ионов со стенками пор, и кинетические характеристики ионов и молекул воды в порах. Тем самым проблема количественной теории ионной селективности сведена к теории поверхностных сил и параметров, характеризующих кинетические свойства ионов и молекул воды в порах. Геометрия порового пространства практически не учитывается в теоретических моделях мембран, которые основываются либо на рассмотрении мембран как гомогенной среды, либо поры рассматривают как прямые капилляры. Эффективными могут оказаться ячеечные модели. Эффективность подобного подхода подтверждена опытом исследований гидродинамических свойств пористых тел. Макроскопический подход базируется на гипотезе о локальном равновесии на границе раздела мембрана — электролит, что позволяет формулировать задачи о потенциале и кинетических характеристиках на основе рассмотрения равновесного состояния раствора в порах. Этот подход должен быть обоснован в рамках неравновесной статистической физики.

Важным представляется исследование молекулярных характеристик водных растворов электролитов в порах. Для теории ионной селективности решающее значение имеет изменение структуры воды в порах, одним из проявлений которого служит концепция «нерастворяющего объема». Другое важное проявление структурных изменений может быть охарактеризовано макроскопически как уменьшение диэлектрической проницаемости воды в порах, выраженное тем сильнее, чем меньше поры. Но снижение диэлектрической проницаемости должно приводить к уменьшению растворяющей способности воды по отношению к ионам.

Возможны различные подходы к теории состояния воды в порах. Один из них состоит в использовании различных модельных представлений о строении воды вдали от поверхности для учета изменения этого строения под влиянием граничных условий, задаваемых на поверхности. При этом достаточно рассмотреть очень малые поры, вклю-

чающие очень тонкие слои воды, содержащие небольшое число молекул. В данном случае могут быть эффективны методы вычислительного эксперимента.

Методы неравновесной статистической физики в принципе позволяют рассчитать кинетические свойства ионов и молекул воды в тонких порах, если дано количественное описание равновесного состояния раствора.

Таким образом, ожидается существенное развитие реальных процессов, протекающих в сорбционных слоях и пленках. От термодинамических исследований, рассматривающих явление в статике и дающих сведения лишь о факте наступления пассивного состояния и вероятном составе пленки, необходим поворот к изучению кинетики и механизма сорбционных, фазопреобразующих, транспортных процессов в этих слоях и пленках и на их границах, поскольку в конечном итоге именно от них зависят те или иные конкретные свойства воды вблизи поверхности. Необходимо изучение реакций с участием атомов и свободных радикалов, адсорбированных на поверхности, для получения поверхностных пленок с заданными свойствами.

Итак, процесс в понимании природы атомной структуры поверхности и механизмов их перестройки является решающим для развития проблемы взаимодействия поверхности с адсорбированными на ней атомами и молекулами. Это взаимодействие определяет рост кристаллов, степень их совершенства, химическую стойкость поверхности, процессы гетерогенного катализа, коррозии и т. п. Атомная поверхность, с одной стороны, может радикально меняться при адсорбции ничтожного количества (доли монослоя) инородных атомов, а с другой — химическая активность одной и той же поверхности может столь же кардинально изменяться при ее атомной перестройке (реконструкции). Круг вопросов, связанных с физикой реальной поверхности, является решающим для перспектив микроэлектроники, так как поверхность играет все большую роль при переходе к малым масштабам (порядка или менее 0,1 мкм).

Важным представляются исследование фазового состояния и фазовых переходов на поверхности твердых тел и их влияния на свойства адсорбционных систем; изучение влияния внешних воздействий на структуру, состав и свойства поверхностных слоев твердых тел; теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия поверхностных состояний для установления структуры, свойств и перестроек при фазовых переходах тонких пленок (вплоть до мономолекулярных) на поверхности твердого тела с целью изучения механизмов адсорбции, коррозии и каталитического действия поверхности.

Исследование фундаментальных закономерностей, электромагнитного взаимодействия с атомами, молекулами и кластерами, в том числе адсорбированными на поверхности металлов и полупроводников, позволит понять влияние процессов лазерного воздействия на покрытую оксидными пленками поверхность; влияние термического электромагнитного и радиационного воздействия на поверхностные свойства.

Жидкое состояние по сравнению с твердым и газообразным изучено в меньшей степени. Последние обычно считаются предельными моделями состояния жидкости. По аналогии с газами жидкость рассматривалась как неупорядоченная система. Различие между ними в основном сводилось только к разной плотности частиц. Подход к жидкости как к разупорядоченному твердому телу привел к представлению о ее квазикристалличности. Однако оба эти подхода во многом не подтверждаются данными экспериментов. Квазикристалличность — такое же крайнее понятие, как и бесструктурность жидкостей.

Жидкое состояние, характеризующееся плотной нерегулярной упаковкой молекул, имеет намного больше реализаций структурных состояний, чем допускается квазикристаллическими представлениями. Жидкость имеет многочисленные подвижные локальные молекулярные образования (ассоциаты, мерцающие кластеры, диссипативные структуры). В жидкости существуют более благоприятные условия для обмена энергий и молекулярных перестроек. Жидкости и жидкие растворы относятся к наиболее сложным взаимодействующим физическим системам. К ним нельзя непосредственно применить теорию газов и теорию твердого тела. Здесь необходимы дальнейшие систематические исследования, их теоретическое обобщение, разработка новых идей и подходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *

1. *Абаренков И. В., Третьяк В. М., Тулуб А. В.* О механизме диссоциации молекул воды (100) поверхности кристаллов MgO в модели парных неэмпирических потенциалов // Хим. физика.— 1985.— 4, № 7.— С. 974—980.
2. *Адамсон А.* Физическая химия поверхности.— М. : Мир, 1979.— 568 с.
3. *Адамчук В. К., Афанасьев В. В., Акулов А. Ф.* Разупорядочение поверхности кремния при термическом окислении // Поверхность.— 1988.— № 12.— С. 3—10.
4. *Аджемян Л. Ц., Куни Ф. М.* Некумулятивное проектирование и исключение временных производных из НФР // ТМФ.— 1975.— 24, № 3.— С. 368—371.
5. *Александров И. В.* Теория магнитной релаксации.— М. : Наука, 1975.— 399 с.
6. *Алехин А. Д.* Поведение радиуса корреляции в гравитационном поле // ЖЭТФ.— 1977.— 72, № 5.— С. 180—183.
7. *Алехин А. Д., Шиманский Ю. И.* Гравитационные распределения термодинамических свойств водных растворов вблизи критического состояния // УФЖ.— 1980.— 25, № 6.— С. 989—992.
8. *Анисимов М. А.* Исследование критических явлений в жидкостях // УФН.— 1974.— 114, № 2.— С. 249—294.
9. *Анисимов М. А., Городецкий Е. Е., Запрудский В. М.* Фазовые переходы с взаимодействующими параметрами порядка // УФН.— 1981.— № 1.— С. 103—107.
10. *Антонченко В. Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран.— Киев : Наук. думка, 1983.— 160 с.
11. *Антонченко В. Я.* Физика воды.— Киев : Наук. думка, 1986.— 128 с.
12. *Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В.* Микроскопическая теория свойств тонких слоев воды.— Киев, 1982.— 18 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 113Р).
13. *Антонченко В. Я., Ильин В. В., Маковский Н. Н.* Изменение свойств системы твердых сфер в ограниченных объемах // ДАН УССР. Сер. А.— 1981.— № 11.— С. 69—71.

* В списке литературы использованы сокращения названий следующих периодических изданий: ДАН СССР (УССР) — Доклады Академии наук СССР (УССР); ЖПХ — Журнал прикладной химии; ЖСХ — Журнал структурной химии; ЖФХ — Журнал физической химии; ЖЭТФ — Журнал экспериментальной и теоретической физики; ИФЖ — Инженерно-физический журнал; КЖ — Коллоидный журнал; МФБВС — Молекулярная физика и биофизика водных систем; ОС — Оптика и спектроскопия; РЭ — Радиотехника и электроника; ТВТ — Теплофизика высоких температур; ТМФ — Теоретическая и математическая физика; УФЖ — Украинский физический журнал; УФН — Успехи физических наук; ФМС — Физика многочастичных систем; ФТТ — Физика твердого тела.

14. *Антонченко В. Я., Ильин В. В., Маковский Н. Н.* Молекулярно-статистические свойства жидкостей в приповерхностной области // Проблемы современной статистической физики.— Киев : Наук. думка, 1985.— С. 27—34.
15. *Антонченко В. Я., Ильин В. В., Маковский Н. Н., Полеся С. А.* Молекулярно-статистические характеристики тонких пленок воды при учете поляризуемости молекул // ДАН УССР. Сер. А.— 1985.— № 8.— С. 41—44.
16. *Антонченко В. Я., Ильин В. В., Маковский Н. Н., Семяновский В. И.* Численные методы Монте-Карло и молекулярной динамики в изучении свойств жидкой воды.— Киев, 1980.— 59 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 86Р).
17. *Антонченко В. Я., Ильин В. В., Павлов А. Н.* Характеристики самодиффузии в системе твердых дисков, ограниченных идеальными стенками.— Киев, 1981.— 20 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 90Р).
18. *Антонченко В. Я., Ильин В. В., Семяновский В. Н., Татаренко Е.М.* Вычислительный эксперимент в исследовании механизмов адсорбции ионов на поверхность оксидов // Тез. совещ. «Физические процессы при регистрации голограмм в регистрирующих средах на основе полимерных полупроводников».— Ужгород, 1987.— С. 41—45.
19. *Антонченко В. Я., Ильин В. В., Семяновский В. Н.* Динамика прохождения частиц в водных порах атомных размеров.— Киев, 1982.— 18 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 77Р).
20. *Антонченко В. Я., Касаев К. С., Межуев Н. Н. и др.* Особенности поведения жидкостей в микрокапиллярных дефектах.— Киев, 1984.— 44 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 165Р).
21. *Антонченко В. Я., Маковский Н. Н., Полеся С. А.* Молекулярно-статистические характеристики тонких пленок воды при учете поляризуемости молекул // ДАН УССР. Сер. А.— 1985.— № 8.— С. 41—44.
22. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия.— М. : Высш. шк., 1975.— 568 с.
23. *Аронов А. Г., Пинкус Г. Е.* Туннельный ток в поперечном магнитном поле // ЖЭТФ.— 1966.— 51, № 1.— С. 281—295.
24. *Бакаев В. А., Кисилов В. С., Красильников К. Г.* Понижение температуры плавления воды в капиллярах пористого тела // ДАН СССР.— 1959.— 125, № 1.— С. 831—834.
25. *Балабаев Н. К., Гривцов А. Г., Шноль Э. Э.* Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Ч. 3.— М., 1972.— 38 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т прикл. математики; № 4).
26. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика: В 3 т.— М. : Мир, 1978.— Т. 1.— 405 с.
27. *Барабенко Ю. Н., Гоняев В. В., Одрин В. Д.* Кинетическая теория многократного рассеяния нейтронов в жидкости // Труды III Междунар. симп. по избран. пробл. стат. механики.— Дубна, 1984.— Т. 1.— С. 31—36.
28. *Барет Ч. С., Массальский Т. Б.* Структура металлов.— М. : Металлургия, 1984.— 344 с.
29. *Баруча-Рид А. Т.* Элементы теории марковских процессов и их приложения.— М. : Наука, 1969.— 512 с.
30. *Баум Б. А.* Жидкости: проблемы и гипотезы.— М. : Наука, 1979.— 120 с.
31. *Бейс Р.* Определение pH. Теория и практика.— Л. : Химия, 1968.— 400 с.
32. *Белащенко Д. К.* Явление переноса в жидких металлах.— М. : Атомиздат, 1970.— 400 с.
33. *Белл Р.* Протон в химии.— М. : Мир, 1977.— 382 с.
34. *Белоушек П., Зупка М., Майер С.* Состояние воды в тонких пленках между двумя гидрофильными пластинками из плавленного кварца.// КЖ.— 1986.— 68, № 6.— С. 1067—1075.
35. *Берд Г.* Молекулярная газовая динамика.— М. : Мир, 1981.— 319 с.
36. *Бернал Дж. Д.* О структуре жидкости // Рост кристаллов.— 1965.— 5.— С. 121—153.

37. *Бернал Дж., Фаулер Р.* Структура воды и ионных растворов // УФН.— 1934.— 14, № 2.— С. 586—644.
38. *Благой Ю. П., Зозуля В. Н.* Плотность фаз и изотермическая сжимаемость сосуществования азота вблизи критической точки // Физика конденсированного состояния.— 1974.— 33.— С. 67—71.
39. *Благой Ю. П., Сохань В. П., Павличенко Л. А.* О гидростатическом эффекте в бинарном растворе вблизи критической точки расслоения // Письма в ЖЭТФ.— 1970.— 11, № 5.— С. 261—264.
40. *Блюменфельд Л. А., Гольдфельд М. Г.* О двух предельных значениях электропроводности воды и водных растворов электролитов и о переходах между ними // ЖСХ.— 1968.— 9, № 3.— С. 379—384.
41. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике.— М. ; Л. : Гостехиздат, 1946.— 119 с.
42. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике.— М. : Наука, 1964.— 560 с.
43. *Богуславский Л. И.* Биоэлектрохимические явления и граница раздела фаз.— М. : Наука, 1978.— 360 с.
44. *Бойченко В. А., Сапогин Л. Г.* К теории магнитной обработки воды // ИФЖ.— 1977.— 33, № 2.— С. 350—355.
45. *Болдырев А. А.* Биологические мембраны и транспорт ионов.— М. : Изд-во Моск. ун-та, 1985.— 208 с.
46. *Борисов М. П., Ермишкин Л. Н., Зильберштейн А. Я. и др.* Зависимость свойств ионных каналов от структуры лактонного кольца молекул полиеновых антибиотиков // Биофизика.— 1978.— 23.— С. 910—911.
47. *Булавин Л. А.* Нейтронные исследования динамики жидкостей.— Киев : Изд-во Киев. ун-та, 1977.— 28 с.
48. *Булавин Л. А.* Самодиффузия в водных растворах электролитов, перспективы нейтронных экспериментов // Физика жидкого состояния.— 1987.— Вып. 15.— С. 156—166.
49. *Булавин Л. А., Василькевич А. А., Дорош А. К. и др.* Самодиффузия воды в водных растворах одно-однозарядных электролитов // УФЖ.— 1986.— 31, № 11.— С. 1703—1707.
50. *Булавин Л. А., Иваницкий П. Г., Кротенко В. Г., Лясковская Г. Н.* Нейтронные исследования самодиффузии воды в водных растворах электролитов // ЖФХ.— 1987.— 6, № 12.— С. 156—166.
51. *Булавин Л. А., Мельниченко Ю. Б., Шиманский Ю. И.* Нейтронные исследования критических явлений в жидкостях // Физика жидкого состояния.— 1983.— Вып. 11.— С. 1—12.
52. *Булавин Л. А., Шиманский Ю. И.* Сингулярность диаметра кривой сосуществования этана // Письма в ЖЭТФ.— 1979.— 29, № 8.— С. 482—485.
53. *Бульенков Н. А.* Периодические диспирационно-модульные алмазоподобные структуры связанной воды — возможные конструкции, определяющие конформацию биополимеров в структурах их гидратов // Кристаллография.— 1988.— 33, вып. 2.— С. 424—444.
54. *Бродский А. И.* Роль водородных связей в процессах переноса протона // Водородная связь.— 1964.— № 10.— С. 115—125.
55. *Валиев К. А., Емельянов М. И.* Исследование поступательной диффузии молекул в спирто-водных системах методом спинового эха // ЖСХ.— 1964.— 5, № 1.— С. 7—12.
56. *Вернадский В. И.* Избр. соч. : В 4 т.— М. : Изд-во АН СССР, 1960.— Т. 4, кн. 2.— 651 с.
57. *Вилесов Ф. И., Котельников В. А., Лисаченко А. А.* Масс-спектрометрическое исследование некоторых фотокаталитических реакций простых молекул, адсорбированных на окислах алюминия, цинка и магния // Молекулярная фотоника.— Л. : Наука, 1970.
58. *Вихренко В. С., Ротт Л. А., Немцов В. Е.* Статистическое вычисление времени релаксации анизотропии через параметры межмолекулярного взаимодействия // ОС.— 1970.— 28, № 2.— С. 266—272.
59. *Вода* и водные растворы при температурах ниже 0 °С.— Киев : Наук. думка, 1985.— 398 с.

60. *Водородная* связь.— М. : Наука, 1981.— 288 с.
61. *Воеводский В. В.* О механизме радиолиза воды // Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии.— М. : Изд-во АН СССР, 1962.— 756 с.
62. *Воронцов-Вельяминов П. Н., Ельшевич А. М., Моргенштейн Л. А., Часовских В. П.* Исследование фазовых переходов в аргоне и кулоновском газе методом Монте-Карло с использованием изотермически-изобарического ансамбля // ТВТ.— 1970.— 8, № 2.— С. 261—271.
63. *Воронцов-Вельяминов П. Н., Павлов В. А.* Переход «газ — капля» и «капля — кристалл» в малой системе. Расчет методом молекулярной динамики // ТВТ.— 1975.— 13, № 2.— С. 302—308.
64. *Вуд В.* Исследование моделей простых жидкостей методом Монте-Карло // Физика простых жидкостей, экспериментальные исследования.— М. : Мир, 1973.— С. 275—394.
65. *Вяземский В. О.* Интенсивность потока точек пересечения порога случайным импульсным процессом // Изв. АН СССР. Техн. кибернетика.— 1978.— № 5.— С. 206—209.
66. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Г., Берд Дж.* Молекулярная теория газов и жидкостей.— М. : Изд-во иностр. лит., 1961.— 929 с.
67. *Голик А. З., Шиманский Ю. М., Алехин А. Д. и др.* Исследование уравнения состояния индивидуальных веществ вблизи критической точки парообразования с учетом гравитационного эффекта // Теплофизические свойства жидкостей.— М. : Наука, 1976.— С. 17—33.
68. *Городецкий Е. Е., Микулинский М. А.* Фазовые переходы в двухкомпонентных системах // ЖЭТФ.— 1975.— 66, № 3.— С. 986—995.
69. *Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф.* Водородная связь и быстрый протонный обмен.— Киев : Наук. думка, 1978.— 216 с.
70. *Гривцов А. Г.* О структуре жидкостей у поверхности твердого тела // ДАН СССР.— 1970.— 190, № 4.— С. 868—871.
71. *Гривцов А. Г., Журавлев А. Т., Герасимов Г. А. и др.* Молекулярная динамика воды. Адсорбция воды на тридимите.— М., 1983.— 33 с.— (Препр. / АН СССР. Ин-т прикл. математики; № 142).
72. *Гривцова Л. А., Гривцов А. Г., Чураев Н. В., Чуйкова Л. Ф.* Диффузия молекул в тонких порах // КЖ.— 1982.— 44, № 5.— С. 969—976.
73. *Григоров О. И.* Электрокинетические явления.— Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1979.— 197 с.
74. *Григоров О. И., Козьмин З. П., Маркоеич А. В., Фридрехсберг Д. А.* Электрокинетические свойства капиллярных систем.— М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1956.— 352 с.
75. *Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский В. П.* Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии.— М. : Наука, 1976.— 217 с.
76. *Гудман Ф., Вахман Г.* Динамика рассеяния газа поверхностью.— М. : Мир, 1980.— 423 с.
77. *Гуревич И. И., Тарасов Л. В.* Физика нейтронов низких энергий.— М. : Наука, 1965.— 608 с.
78. *Давыдов А. С.* Теория твердого тела.— М. : Наука, 1976.— 639 с.
79. *Давыдов А. С.* Биология и квантовая механика.— Киев : Наук. думка, 1979.— 291 с.
80. *Давыдов А. С.* Солитоны в квазиодномерных молекулярных структурах // УФН.— 1982.— 138, № 4.— С. 603—643.
81. *Давыдов А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов.— Новосибирск, 1984.— 245 с.
82. *Давыдов А. С.* Солитоны в биоэнергетике.— Киев : Наук. думка, 1986.— 160 с.
83. *Давыдов А. С.* Солитоны в молекулярных системах.— Киев : Наук. думка, 1988.— 304 с.
84. *Дайлидонис В. В., Ильин В. В., Маковский Н. Н., Чураев Н. В.* Локальная упорядоченность молекул воды в тонких клиновидных порах // ДАН СССР.— 1986.— 297, № 3.— С. 637—640.
85. *Дайлидонис В. В., Маковский Н. Н.* Ориентация молекул воды на границах тонких пленок // Докл. АН УССР. Сер. А.— 1984.— № 2.— С. 59—61.

86. *Данилов В. И.* Строение и кристаллизация жидкости.— Киев : Изд-во АН УССР, 1956.— 566 с.
87. *Дебай П.* Полярные молекулы.— М. : Изд-во иностр. лит., 1931.— 247 с.
88. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов.— М. : Мир, 1977.— 400 с.
89. *Дерягин Б. В.* Некоторые применения идей Гиббса в статистической термодинамике поверхностных явлений // Соврем. теория капиллярности: К 100-летию теории капиллярности Гиббса.— Л. : Химия, 1980.— С. 100—125.
90. *Дерягин Б. В., Айткулиев К., Соболев В. Д., Чураев Н. В.* Исследование механизмов селективных обратноосмотических мембран // ДАН СССР.— 1985.— 285, № 1.— С. 190—192.
91. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* Смачивающие пленки.— М. : Наука, 1984.— 160 с.
92. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы.— М. : Наука, 1985.— 398 с.
93. *Джейкон М., Перфит Дж.* Химия поверхности раздела фаз.— М. : Мир, 1981.— 269 с.
94. *Долгоносов Б. М.* Метод описания локальной структуры жидкости // ЖСХ.— 1984.— 25, № 1.— С. 76—81.
95. *Долгушин М. Д.* О взаимодействии между атомами при малых межъядерных расстояниях.— Киев: 1980.— 15 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 75Р).
96. *Долгушин М. Д.* Об универсальном межмолекулярном потенциале.— Киев, 1977.— 22 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 83Р).
97. *Долгушин М. Д., Семяновский В. Н.* Невалентная и торсионная составляющие барьера внутреннего вращения с точки зрения квантово-механических расчетов.— Киев, 1979.— 20 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 140Р).
98. *Долгушин М. Д., Семяновский В. Н.* Потенциалы взаимодействия одноатомных ионов: Квантово-механические расчеты и адекватные эмпирические модели.— Киев, 1981.— 20 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 59Р).
99. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез.— М. : Наука, 1976.— 328 с.
100. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация.— М. : Химия, 1978.— 349 с.
101. *Евсеев А. М., Френкель М. Я., Шинкаров А. Н.* Молекулярно-механическое моделирование в теории жидкостей // Физика и физико-химия жидкостей.— М. : Изд-во Моск. ун-та, 1972.— С. 125—150.
102. *Ексерова Д., Кашчиев Д., Балашов Б.* Молекулярная модель ньютоновских черных пленок: разрыв с нуклеацией дырок // Поверхностные силы и граничные слои жидкостей.— М. : Наука, 1983.— С. 208—221.
103. *Ермаков С. М.* Метод Монте-Карло и смежные вопросы.— М. : Наука, 1975.— 472 с.
104. *Загородний А. Г., Усенко А. С., Якименко И. П.* Интеграл столкновений для ограниченной плазмы // УФЖ.— 1984.— 29, № 3.— С. 456—458.
105. *Заградник Р., Полак Р.* Основы квантовой химии.— М. : Мир, 1979.— 504 с.
106. *Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике.— М. : Наука, 1977.— 228 с.
107. *Заславский Г. М.* Стохастичность динамических систем.— М. : Наука, 1984.— 271 с.
108. *Захаров В. Е., Манаков С. В., Новиков С. П., Питаевский Л. П.* Теория солитонов. Метод обратной задачи рассеяния.— М. : Наука, 1980.— 320 с.
109. *Зацепина Г. Н.* Физические свойства и структура воды.— М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987.— 171 с.
110. *Зеленер Б. В., Норман Г. Э., Филинов В. С.* Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике.— М. : Наука, 1981.— 187 с.
111. *Золотарюк А. В.* О динамике решетки квазиодномерных систем с водородными связями // ТМФ.— 1986.— 68, № 3.— С. 415—424.

112. *Ильин В. В., Маковский Н. Н.* К термодинамике ограниченных систем твердых сфер.— Киев, 1981.— 14 с. (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 69Р).
113. *Ильин В. В., Маковский Н. Н., Хряпа В. М., Чураев Н. В.* Микроструктурные эффекты в жидкостях, заполняющих цилиндрические поры // КЖ.— 1988.— 6, № 2.— С. 245—251 с.
114. *Ильин В. В., Маковский Н. Н., Черняк Н. П.* Особенности свойств простых жидкостей в цилиндрических порах // ДАН УССР.— 1986.— № 2.— С. 40—43.
115. *Ильин В. В., Семяновский В. Н., Тулуб А. В.* Влияние поля многозарядных катионов на молекулярно-статистические свойства димера воды.— Киев, 1988.— 15 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 154Р).
116. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.— М. : Наука, 1982.— 311 с.
117. *Карпман В. И.* Нелинейные волны в диспергирующих средах.— М. : Наука, 1973.— 174 с.
118. *Кей Дж., Леби Т.* Таблицы физических и химических постоянных.— М. : Физматгиз, 1962.— 302 с.
119. *Кертис Л.* Введение в нейтронную физику.— М. : Атомиздат, 1965.— 350 с.
120. *Кирьяшкина З. И.* Влияние влажности на проводимость пленок CdS с примесью $CdCl_2$ // УФЖ.— 1964.— 9, № 3.— С. 342—343.
121. *Киселев А. Г., Лыгин В. И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений.— М. : Наука, 1972.— 343 с.
122. *Классен В. И.* Изучение смачиваемости твердых тел водой после воздействия на них магнитного поля // ДАН СССР.— 1966.— 166, № 6.— С. 1383—1385.
123. *Климонтович Ю. Л.* Кинетические уравнения для идеального газа и неидеальной плазмы // УФН.— 1973.— 110, № 4.— С. 537—568.
124. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая физика.— М. : Наука, 1982.— 608 с.
125. *Кнэпп Р., Дейли Дж., Хеммит Ф.* Кавитация.— М. : Мир, 1974.— 688 с.
126. *Коновалов Е. Г., Германович И. Н.* Ультразвуковой капиллярный эффект // ДАН БССР.— 1962.— 6, № 8.— С. 492—493.
127. *Костюк П. Г., Крышталь О. А.* Механизм электрической возбудимости нервной клетки.— М. : Мир, 1981.— 204 с.
128. *Котык А., Яначек К.* Мембранный транспорт. Междисциплинарный подход.— М. : Мир, 1980.— 341 с.
129. *Коффи У., Ивенс М., Григолини П.* Молекулярная диффузия и спектры.— М. : Мир, 1987.— 384 с.
130. *Красный Ю. П., Шиманский Ю. И.* Термодинамическая теория гравитационного эффекта в бинарных смесях // УФЖ.— 1969.— 14, № 1.— С. 257—260.
131. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах.— Л. : Химия, 1973.— 303 с.
132. *Крестов Г. А., Новоселов Н. П., Перелыгин И. С. и др.* Ионная сольватация.— М. : Наука, 1987.— 320 с.
133. *Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р.* Диффузия в двойной жидкой системе в критической области // ДАН СССР.— 1954.— 99, № 1.— С. 113—116.
134. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния.— М. : Мир, 1978.— 400 с.
135. *Крупский И. П., Шиманский Ю. И.* Исследование масштабных свойств раствора вблизи критического состояния парообразования // ЖЭТФ.— 1972.— 62, № 3.— С. 1062—1071.
136. *Крылов О. В., Киселев В. Р.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах.— М. : Химия, 1981.— 288 с.
137. *Крячко Е. С.* Ориентационные дефекты в структуре льда и их роль в протонной проводимости льда и воды // ФМС.— 1987.— 11.— С. 50—66.
138. *Кубо Р.* Некоторые вопросы статистико-механической теории необратимых процессов.— М. : Изд-во иностр. лит.— 1962.— 426 с.

139. *Кузьмин В. Л., Баранцев В. Г.* Влияние вращения на плотность системы в критической области // Вестн. Ленингр. ун-та.— 1972.— Вып. 4.— С. 71—74.

140. *Куни Ф. М.* Статистическая физика и термодинамика.— М. : Наука, 1981.— 352 с.

141. *Куни Ф. М., Русанов А. И.* Микроскопическая теория дисперсионных взаимодействий в капиллярных системах // Соврем. терия капиллярности.— Л. : Химия, 1980.— С. 162—213.

142. *Кухтин В. В., Семяновский В. Н.* Вероятность превышения порога некоторыми пуассоновскими потоками прямоугольных импульсов.— Киев, 1981.— 13 с. (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 66Р).

143. *Кухтин В. В., Семяновский В. Н.* Вероятность превышения порога пуассоновским потоком импульсов фиксированной длины с равномерным распределением амплитуд // РЭ.— 1982.— 27, № 11.— С. 2255—2256.

144. *Лагорьков А. Н., Сергеев В. М.* Метод молекулярной динамики в статистической физике // УФН.— 1978.— 125, № 3.— С. 409—448.

145. *Лагорьков А. Н., Сергеев В. М.* Вычисление коэффициентов переноса плотных газов и жидкостей методом молекулярной динамики // ТВТ.— 1970.— 8, вып. 6.— С. 1309—1311.

146. *Лангрен К., Скотт Э.* Солитоны в действии.— М. : Мир, 1981.— 309 с.

147. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М. : Наука, 1963.— 329 с.

148. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М. : Наука, 1964.— 567 с.

149. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория поля.— М. : Наука, 1967.— 460 с.

150. *Леванюк А. П.* К теории рассеяния света вблизи точек фазовых переходов второго рода // ЖЭТФ.— 1959.— 36, № 3.— С. 810—817.

151. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов.— М. : Физматгиз, 1963.— 312 с.

152. *Литтл П.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.— М. : Мир, 1969.— 220 с.

153. *Лихтенберг А., Либерман М.* Регулярная и стохастическая динамика.— М. : Мир, 1984.— 524 с.

154. *Маковский Н. Н., Полеся С. А.* Учет кооперативных эффектов при моделировании микроструктурных характеристик воды // ФМС.— 1987.— Вып. 11.— С. 66—75.

155. *Маломуж Н. П., Фишер И. З.* Прямое вычисление коэффициента самодиффузии в жидком аргоне // УФЖ.— 1974.— 14, № 5.— С. 851—852.

156. *Манк В. В., Лебовка Н. И.* Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах.— Киев : Наук. думка, 1988.— 204 с.

157. *Маргулис М. А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция.— М. : Химия, 1986.— 288 с.

158. *Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А.* Индуцированный ионный транспорт.— М. : Наука, 1974.— 251 с.

159. *Мартынов Г. А.* Преобразование цепочки Боголюбова к точной замкнутой системе уравнений для унарной и бинарной функций распределения. 2. Кулоновский потенциал // ТМФ. № 1975.— 22, № 2.— С. 260—268.

160. *Мартынов Г. А., Шмидт А. Б.* Разложение равновесных функций распределения кулоновских систем по степеням плотности // ТВТ.— 1979.— 17, № 2.— С. 278—284.

161. *Марч Н., Тоси М.* Движение атомов жидкости.— М. : Металлургия, 1980.— 296 с.

162. *Матиаш И. В., Манк В. В., Торяник А. И. и др.* Влияние добавок инертных газов на структуру простых жидкостей // УФЖ.— 1967.— 12, № 1.— С. 56—60.

163. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальные уравнения состояния.— М. : Мир, 1972.— 280 с.

164. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия: В 2 т.— М. : Изд-во иностр. лит., 1962.— Т. 1.— 1148 с.

165. *Мельникова А. М.* Разделение зарядов при кристаллизации // Кристаллография.— 1969.— 14, вып. 3.— С. 548—563.
166. *Мельниченко Ю. Б., Булавин Л. А.* Кривые сосуществования жидкость — пар смесей // ЖФХ.— 1987.— 61, № 7.— С. 1767—1770.
167. *Мембраны:* ионные каналы.— М. : Мир, 1981.— 320 с.
168. *Методы* Монте-Карло в статистической физике.— М. : Мир, 1982.— 400 с.
169. *Михайленко С. А., Якуба В. В.* Самодиффузия и ядерная магнитная релаксация в жидком пропилене // УФЖ.— 1982.— 27, № 5.— С. 712—717.
170. *Мищенко П. К.* Сольватация ионов в растворах электролитов // ЖСХ.— 1952.— 26.— С. 1736—1746.
171. *Мищенко К. П., Полтарацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.— М. : Химия, 1973.— 328 с.
172. *Молочко П. А., Курдюмов Г. М.* Фазовые равновесия в системах жидких кристаллов: Жидкие кристаллы.— М. : Химия, 1979.— 328 с.
173. *Мчелдишвили Б. В., Смирнов Н. Н., Улогова С. Э.* Влияние ионной силы и температуры растворов на производительность ядерных фильтров // ЖПХ.— 1984.— 67, вып. 1.— С. 164—165.
174. *Наберухин Ю. И., Шуйский С. И.* Аномальная подвижность протона в водных системах и структура воды // ЖСХ.— 1970.— 11, № 2.— С. 197—206.
175. *Новиков А. Г., Лисичкин Ю. В., Фомичев Н. К.* Обобщенный спектр частот воды в области (300—600) К // ЖФХ.— 1986.— 60, № 9.— С. 2233—2240.
176. *Овчаренко Ф. Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов.— Киев : Изд-во АН УССР, 1961.— 291 с.
177. *Овчаренко Ф. Д.* Лиофильность природных дисперсных систем и образование новых технологических материалов // Вестн. АН УССР.— 1987.— Вып. 8.— С. 26—39.
178. *Олдер Б., Хувер У.* Численные методы в статистической механике // Физика простых жидкостей, статистическая теория.— М. : Мир, 1971.— С. 81—115.
179. *Онзагер Л., Дюпои М.* Электрические свойства льда // Термодинамика необратимых процессов.— М. : Изд-во иностр. лит., 1962.— С. 67—74.
180. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях.— М. : Изд-во иностр. лит., 1963.— 291 с.
181. *Оскотский В. С.* К теории квазиупругого рассеяния нейтронов в жидкостях // ФТТ.— 1963.— 5, № 4.— С. 1082—1085.
182. *Паелов В. А., Воронцов-Вельяминое П. Н.* Фазовые равновесия микрокапля — газ в малой системе. Исследование методом молекулярной динамики // ТВТ.— 1977.— 15, № 6.— С. 1165—1172.
183. *Пак В. Н., Вентов Н. Т.* О влиянии предварительного прокаливания кварцевого стекла на его поверхностную проводимость во влажной атмосфере // Физика и химия стекла.— 1980.— 6, № 3.— С. 317—320.
184. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов.— М. : Наука, 1975.— 252 с.
185. *Петрина Д. Я.* Исследование функций распределения пространственно-неоднородной системы заряженных частиц методом теории пограничного слоя // Физика молекул.— 1980.— Вып. 9.— С. 50—66.
186. *Петрина Д. Я., Герасименко В. И., Малышев П. В., Пилявский А. И.* О процессе обратного осмоса как краевой задаче в областях с мелкозернистой структурой // ДАН УССР.— Сер. А.— 1980.— № 9.— С. 75—78.
187. *Петров Э. Г., Тесленко В. И., Харкянен В. Н.* Природа носителей воротного тока натриевых каналов. Электронная модель // ДАН СССР.— 1978.— 238, № 4.— С. 967—970.
188. *Петров Э. Г., Украинский И. И., Харкянен В. Н.* Среда — медиатор переноса электрона на большие расстояния в биологических системах // Там же.— 1981.— 241, № 4.— С. 966—969.
189. *Пикаев А. К.* Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей.— М. : Наука, 1986.— 440 с.
190. *Пикин С. А.* Структурные превращения в жидких кристаллах.— М. : Наука, 1981.— 336 с.

191. *Пингс С.* Исследования структуры простых жидкостей методом дифракции рентгеновских лучей // Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования.— М. : Мир, 1973.— С. 9—66.
192. *Пинчуков Ю. Е.* Межмолекулярный перенос протона по водородной связи и диэлектрические свойства кристаллов льда // ЖСХ. — 1970.— 11, № 3.— С. 415—420.
193. *Платонов В. В., Третьяков Н. Е., Филимонов В. Н.* Инфракрасные спектры ОН-групп поверхности окислов // Успехи фотоники.— Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1971.— 2.— С. 92—120.
194. *Поверхностные* силы в тонких пленках и дисперсных системах // Докл. 4 конф. по поверхностным силам.— М. : Наука, 1972.— 318 с.
195. *Полинг Л.* Общая химия.— М. : Мир, 1974.— 846 с.
196. *Полухин В. А., Ухов В. Ф., Дзугутов М. М.* Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов.— М. : Наука, 1981.— 321 с.
197. *Привалов П. Л.* К вопросу о состоянии и роли воды в биологических системах // Биофизика.— 1958.— 3, вып. 6.— С. 738—744.
198. *Протопопов Х. В.* Экситоны в жидкой фазе и структура жидкостей // Элементарные процессы химии высоких энергий.— М. : Наука, 1965.— С. 100—110.
199. *Рассеяние* тепловых нейтронов.— М. : Атомиздат, 1970.— 453 с.
200. *Рашбрук Дж.* Равновесные теории жидкого состояния // Физика простых жидкостей, статистическая теория.— М. : Мир, 1971.— С. 63—80.
201. *Рейслейд Дж.* Физика фононов.— М. : Мир, 1975.— 365 с.
202. *Ривьер Н., Даффи Д.* Линейные дефекты и стеклование // Синергетика.— М. : Мир, 1984.— С. 81—84.
203. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл — газ.— М. : Мир, 1981.— 539 с.
204. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности.— М. : Мир, 1986.— 376 с.
205. *Самарский А. А.* Теория разностных схем.— М. : Физматгиз.— 1977.— 656 с.
206. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.— М. : Изд-во АН СССР, 1957.— 202 с.
207. *Саркисов Г. Н., Дашевский В. Г.* Расчет термодинамических свойств воды методом Монте-Карло // ЖСХ.— 1972.— 13, № 2.— С. 199—204.
208. *Саркисов Г. Н., Маленков Г. Г., Дашевский В. Г.* Исследование структуры методом Монте-Карло // ЖСХ.— 1973.— 14, № 1.— С. 6—10.
209. *Сарымсаков Т. А.* Основы теории процессов Маркова.— М. : Гостехтеоретиздат, 1954.— 208 с.
210. *Семяновский В. Н.* Транспортные характеристики ионов и молекулы воды в порах атомных размеров // Труды I республ. конф. по мембранной технологии.— Киев, 1987.— С. 18—21.
211. *Сент-Дьердьи А.* Биоэнергетика.— М. : Физматгиз, 1960.— 156 с.
212. *Сергиенко А. И.* Солитонный механизм движения ориентационных дефектов в цепях молекул воды // УФЖ.— 1986.— 31, № 11.— С. 1637—1642.
213. *Сергиенко А. И.* Динамика дефектов Бьеррума и протонная проводимость в одномерной модели льда // ФТТ.— 1988.— 30, № 3.— С. 860—864.
214. *Сергиенко А. И.* Захват и перенос зарядов дефектами Бьеррума в водородносвязанных молекулярных цепях // Киев, 1989.— 20 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; № 25Р).
215. *Сизова О. В., Барановский В. И.* Квантовохимическое исследование структуры димера воды, координированного к катиону M^{n+} —OH_2...OH_2 (M^{n+} =Na^+, Mg^{2+}, Be^{2+}, Al^{3+}) // ЖСХ.— 1988.— 29, № 1.— С. 168—170.
216. *Синюков В. В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов.— М. : Наука, 1976.— 256 с.
217. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков.— М. : Л. : Гостехтеоретиздат, 1949.— 500 с.
218. *Скрипов В. П., Колпаков Ю. Д.* Рассеяние света в окрестности критической точки жидкость — пар // ОС.— 1965.— 19, № 3.— С. 392—402.

219. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел.— М. : Высш. шк., 1980.— 326 с.
220. *Слэтэр Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел.— М. : Мир, 1978.— 663 с.
221. *Смирнов Е. П.* Влияние координации поверхностных атомов на колебательные и электронные спектры адсорбентов // Успехи фотоники.— 1987.— Вып. 9.— С. 9—27.
222. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов.— Л. : Химия, 1987.— 336 с.
223. *Смитт Р.* Полупроводники.— М. : Изд-во иностр. лит., 1962.— 400 с.
224. *Собянин А. А.* Общие свойства систем с «двойной» критической точкой // УФН.— 1986.— 2.— С. 323—328.
225. *Соколов Н. Д.* Водородная связь // УФН.— 1955.— 57, № 2.— С. 205—278.
226. *Соколов Н. Д.* Некоторые вопросы теории водородной связи // Водородная связь.— М. : Наука, 1964.— С. 7—49.
227. *Сорокина З. А.* Состояние калия, натрия и воды в цитоплазме клеток.— Киев : Наук. думка, 1978.— 214 с.
228. *Степухович А. Д., Улицкий В. А.* Лекции по статистической физике.— М. : Высш. шк., 1978.— 149 с.
229. *Сохань В. П.* Исследование характеристик воды в изотермически изобарическом ансамбле // ФМС.— 1987.— Вып. 11.— С. 64—72.
230. *Строение* и свойства адсорбентов и катализаторов.— М. : Мир, 1973.— 655 с.
231. *Сугаков В. И., Шияновский С. В.* Фазовые превращения в ограниченных жидких кристаллах // УФЖ.— 1977.— 22, № 9.— С. 1441—1449.
232. *Сырников Ю. П.* Применение топологических методов для описания структуры воды и водных растворов // ЖСХ.— 1966.— 7, № 6.— С. 659—665.
233. *Сырников Ю. П.* О топологических методах описания структуры воды и растворов // Тепловое движение молекул и межмолекулярные взаимодействия в жидкостях и растворах.— Самарканд : Изд-во Самарканд. ун-та, 1969.— С. 445—450.
234. *Сырников Ю. П.* Применение теории графов для описания структуры воды в живом организме.— Л. : Изд-во Ленингр. ун-та.— 1970.— 3.— С. 50—61.
235. *Сырников Ю. П.* Применение методов теории графов для вычисления статистической суммы воды // Физика жидкого состояния.— 1973.— 1.— С. 122—132.
236. *Сырников Ю. П.* Применение методов теории графов для описания систем с направленными связями // МФБВС.— 1973.— 1.— С. 10—17.
237. *Сырников Ю. П.* Применение методов теории графов для описания влияния растворенного вещества на структуру растворителя // МФБВС.— 1976.— 3.— С. 15—19.
238. *Сырников Ю. П.* Топология структуры и молекулярная динамика жидкости // ФМС.— 1987.— Вып. 11.— С. 83—90.
239. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах.— Киев : Наук. думка, 1975.— 351 с.
240. *Третьяк В. М.* Квантовомеханические характеристики взаимодействия молекул воды и гидроксид иона с катионами I—III группы периодической системы элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1987.— 16 с.
241. *Третьяк В. М., Барановский В. И., Сизова О. В., Кожевникова Г. В.* Рассмотрение взаимодействий М—ОН, М—ОН —ОН на основе полуэмпирических расчетов электронной структуры частично гидратированных катионов // ЖСХ.— 1978.— 19, № 4.— С. 594—599.
242. *Третьяк В. М., Тулуб А. В.* Влияние катионов щелочноземельных металлов на водородные связи между молекулами воды // Тез. докл. III Советско-польского семинара по водородной связи.— М., 1985.— С. 41—42.
243. *Третьяков Н. Е., Филимонов В. Н.* Исследование центров адсорбции BeO, MgO и CaO методом ИК-спектроскопии // Кинетика и катализ.— 1970.— 11.— С. 989—992.
244. *Туннельные* явления в твердых телах.— М. : Мир, 1973.— 422 с.

245. *Фабелинский И. Л., Кривохита С. В., Чайков Л. А.* Экспериментальные исследования растворов с двойной критической точкой // УФН.— 1986.— 149, № 2.— С. 328—331.
246. *Федякин Н. И.* О температурном расширении воды в микрокапиллярах // ДАН СССР.— 1961.— 138, № 2.— С. 1389—1391.
247. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения.— М. : Мир, 1967.— 43 с.
248. *Физика* простых жидкостей: В 2 т.— М. : Мир, 1971.
249. *Фишер И. З.* О периодических граничных условиях в статистической физике // ДАН СССР.— 1960.— 4, № 4.— С. 148—151.
250. *Фишер И. З.* Статистическая теория жидкостей.— М. : Физматгиз, 1961.— 280 с.
251. *Фишер И. З.* Гидродинамическая асимптотика автокорреляционной функции скорости молекулы в классической жидкости // ЖЭТФ.— 1971.— 51, № 4.— С. 1647—1659.
252. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы.— М. : Наука, 1986.— 205 с.
253. *Форстер Д.* Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции.— М. : Атомиздат, 1980.— 288 с.
254. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей.— М. : Изд-во АН СССР, 1945.— 530 с.
255. *Фромм Е., Гебхарт Е.* Газы и углерод в металлах.— М. : Металлургия, 1980.— 400 с.
256. *Харари Ф.* Теория графов.— М. : Мир, 1978.— 300 с.
257. *Харрисон У.* Псевдопотенциал в теории металлов.— М. : Мир, 1968.— 368 с.
258. *Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е.* Физика жидких металлов.— Киев : Вища шк., 1980.— С. 20—29.
259. *Хилл Т.* Статистическая механика.— М. : Изд-во иностр. лит., 1960.— 485 с.
260. *Хир К.* Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы.— М. : Мир, 1976.— 600 с.
261. *Хомутов Н. Е.* О состоянии протонов в водных растворах // ЖФХ.— 1960.— 34, № 2.— С. 380—386.
262. *Цветкович Д., Дуб М., Захс Х.* Спектры графов. Теория и применение.— Киев : Наук. думка, 1984.— 383 с.
263. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие.— М. : Мир, 1972.— 406 с.
264. *Цыганенко А. А., Филимонов В. Н.* Инфракрасные спектры гидроксильного покрова окислов со структурой типа вюрцита // ДАН СССР.— 1972.— 203, № 3.— С. 636—639.
265. *Цыганенко А. А., Филимонов В. Н.* Влияние кристаллической структуры окислов на ИК-спектры поверхности ОН-групп // Успехи фотоники.— 1974.— 4.— С. 51—74.
266. *Чалый А. В.* Разложение по обратному радиусу корреляций и сингулярность прямолинейного диаметра // УФЖ.— 1976.— 21, № 3.— С. 474—476.
267. *Чалый А. В., Фахретдинов И. А.* Применение гипотезы гуоморлиуса критических явлений для расчета корреляционных функций бинарной смеси в гравитационном поле // Изв. вузов СССР. Физика.— 1976.— 1.— С. 89—93.
268. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы.— М. : Мир, 1980.—344 с.
269. *Часовских В. П., Воронцов-Вельяминов П. Н., Ельяшевич А. М.* Исследование температурной зависимости радиальных функций распределения кулоновской энергии твердых сфер методом Монте-Карло в *NVT*-ансамбле // ДАН ТаджССР.— 1973.— 16, № 5.— С. 30—34.
270. *Шапиро В. А.* Верен ли прогноз магнитных бурь? // Земля и Вселенная.— 1988.— 5.— С. 64—68.
271. *Шахпаронов М. И.* Вещества с межмолекулярной водородной связью как протонные полупроводники // ЖФХ.— 1964.— 38, № 2.— С. 252—265.
272. *Шелудко А. Д.* Коллоидная химия.— М. : Мир, 1984.— 319 с.

273. *Шелудко А. Д., Тонев Б. В., Платиканов Д.* О механизме и термодинамике систем с линией трехфазного контакта // Соврем. теория капиллярности.— Л. : Химия, 1980.— С. 274—299.
274. *Шиманская Е. Т., Голик А. З.* Исследование критического состояния жидкость — пар растворов методом Теплера // Критические явления и флуктуации в растворах.— М. : Изд-во АН СССР, 1960.— С. 10—25.
275. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах.— М. : Мир, 1979.— 280 с.
276. *Эйзенберг Д., Кауэман В.* Структура и свойства воды.— Л. : Гидрометеоиздат, 1975.— 280 с.
277. *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных системах.— М. : Мир, 1976.— 529 с.
278. *Юрьев А. А., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф.* Численная оценка свойств, связанных с динамикой атомов в жидких металлах // Металлофизика. — 1982.— 4, № 1.— С. 108—110.
279. *Юхновский И. Р., Головко М. Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем.— Киев . Наук. думка, 1980.— 350 с.
280. *Юхновский И. Р., Курыляк И. И.* Электролиты.— Киев : Наук. думка, 1988.— 168 с.
281. *Abarenkov I. V., Antonova I. M.* The electronic structure of MgO. I. Calculation method // Phys. status solidi B.— 1979.— 92, N 2.— P. 389—396.
282. *Abraham F. F.* Monte Carlo simulation of physical clusters water molecules // J. Chem. Phys.— 1974.— 61, N 3.— P. 1221—1225.
283. *Adams D. J.* Monte Carlo calculations for the ice-rules model, with and without Bjerrum defects // J. Phys. C. : Solid State Phys.— 1984.— 17, N 23.— P. 4063—4070.
284. *Auty R. P., Cole R. H.* Dielectric properties of ice and solid D_2O // J. Chem. Phys.— 1952.— 20, N 5.— P. 1309—1314.
285. *Alder B. J., Wainwright T. E.* Studies in molecular dynamics. I. General method // Ibid.— 1959.— 31, N 2.— P. 459—467.
286. *Alder B. J., Wainwright T. E.* Phase transition for a hard sphere system // Ibid.— 1975.— 27, N 5.— P. 1208—1209.
287. *Alder B. J., Wainwright T. E.* Transport processes in statistical mechanics / Ed. by I. Prigogine.— New York, 1958.— 296 p.
288. *Alder B. J., Wainwright T. E.* Velocity autocorrelations for hard spheres // Phys. Rev. Lett.— 1967.— 18, N 23.— P. 989—990.
289. *Anderson P. J., Horlock R. L., Oliver J. F.* Interaction of water with magnesium oxide surface // Trans. Faraday Soc.— 1965.— 61. — P. 2754—2762.
290. *Antonchenko V. Ya., Davydov A. S., Zolotaryuk A. V.* Solitons and proton motion in ice-like structures // Phys. status solidi B.— 1983.— 115, N 2.— P. 631—640.
291. *Antonchenko V. Ya., Ilyin V. V., Makovsky N. N.* The molecular-statistical characteristics of interface water // II Soviet-Italian symp. of the mathematical problems of statistical physics 9 (abstracts of contributions).— Kiev, 1985.— 6 p.
292. *Anway A. R.* Field ionization of water // J. Chem. Phys.— 1969.— 50, N 5.— P. 2012—2021.
293. *Ayynh P.* Evidence for transient superconductivity near 260 K // Phys. Chem.— 1987.— 20.— P. L673—L676.
294. *Barnes P.* Mashine simulations of water // Progress in liquid physics.— New York : Wiley, 1978.— P. 391—428.
295. *Barnes P., Finney J. Z., Nicholas J. D., Quinn J. E.* Cooperative effects in simulated water // Nature.— 1979.— 282.— P. 1—6.
296. *Barker J. A., Henderson D.* What is «liquid?» // Rev. Mod. Phys.— 1976.— 48, N 4.— P. 587—671.
297. *Barker J. A., Watts R. O.* Structure of water, a Monte Carlo calculation // Chem. Phys. Lett.— 1969.— 3.— P. 144—145.
298. *Barker J. A., Watts R. O.* Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models // Mol. Phys.— 1973.— 25, N 3.— P. 798—792.

299. *Barsotti R., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. XIV Coordination numbers for selected ion pairs in water // Theor. Chim. acta.— 1977.— 43, N 2.— P. 101—120.
300. *Ben-Naim A.* Statistical mechanics of aqueous fluids // Ibid.— 1967.— 36.— P. 429—453.
301. *Bergmann E.* Scaled particle theory for nonadditive hard spheres. General theory and solution of the Widom.— Rowlinson model // Mol. Phys.— 1976.— 32, N 1.— P. 237—256.
302. *Bernal J. D., Fowler R. H.* A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // J. Chem. Phys.— 1933.— 1, N 2.— P. 515—548.
303. *Berendsen H. J. C., Ostma J. P. H., van Gunsteren V. F., Hermans J.* Interaction models for water in relation to protein hydration // Intermolecular forces // Reidel.— 1981.— P. 331—342.
304. *Berendsen H. J. C., van der Velde G. A.* Molecular dynamics on 216 polarizable water molecules // CECAM report of workshop on molecular dynamics and Monte Carlo calculations on water (19 Jyne — 11 August 1972).— Orsay, 1972.— P. 63—76.
305. *Bevan S., Kilberg R., Rice J.* An analyses of cell membrane noise // Ann. Statist.— 1979.— 7, N 2.— P. 237—257.
306. *Bishop A. R., Schneider T.* Solitons and condensed matter physics.— New York : Springer, 1978.— 345 p.
307. *Bjerrum N. K.* Structure and properties of the ice // Dan. Vid. Selsk. Math.— Fys. Medd.— 1951.— 27, N 1.— P. 3—56; Sci.— 1952.— 115, N 2989.— P. 385—390.
308. *Babcock R. V., Longint R. L.* Equilibrium structure of polarized ice // Ibid.— 1972.— 56, N 1.— P. 344—353.
309. *Bass R.* Theorie der mechanischen Relazation des Eises // Z. Phys.— 1958.— 153, N 1.— P. 16—37.
310. *Bass R.* A theoretical analysis of the mechanical relaxation of the single-crystalline ice // Proc. Roy. Soc. London. A.— 1958.— 24, N 1251.— P. 462—464.
311. *Bernal J. D., Fowler R. H.* A theory of water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // J. Chem. Phys.— 1933.— 1, N 2.— P. 515—548.
312. *Bilgram J. H., Granicher H.* Defect equilibria and conduction mechanism in ice // Phys. Condens. Matter.— 1974.— 18, N 4.— P. 275—291.
313. *Bishop P. J., Glen J. W.* Electrical polarization effects in pure and doped ice at low temperatures // Physics of ice / Eds N. Riehl, B. Bullemer, H. Engelgart. New York : Plenum, 1969.— P. 492—501.
314. *Boublik T.* Statistical thermodynamics of convex molecular fluids // Mol. Phys.— 1974.— 27, N 5.— P. 1415—1427.
315. *Boublik T.* Two-dimensional convex particle liquid // Mol. Phys.— 1975.— 29, N 2.— P. 421—428.
316. *Bhargova R. N.* Improved High-Tc Superconductors // Phys. Rev. Lett.— 1987.— 59, N 13.— P. 1468—1470.
317. *Bone S., Pethig R.* Cyclodextrins as model system for the study of proton transport // Int. J. Quant. Chem. : Quant. Biol. Symp.— 1983.— 10.— P. 133—141.
318. *Boys S. F., Bernandi F.* The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors // Mol. Phys.— 1970.— 79, N 4.— P. 553—566.
319. *Briant C. L., Burton J. J.* Molecular dynamics study of the effects of ions on water microclusters // J. Chem. Phys.— 1976.— 64, N 7.— P. 2888—2895.
320. *Brush S. G., Sahlin H. L., Teller E.* Monte-Carlo study of an one-component plasma I // Ibid.— 1974.— 61, N 2.— P. 2102—2118.
321. *Buffey I., Byers B. W.* Structure of water clusters computed with the aid of molecular graphics // Chem. Phys. Lett.— 1984.— 109, N 1.— P. 59—65.
322. *Busch J. H., De la Vega J. R.* Simultaneous proton transfer along a linear water polimers // Ibid.— 1974.— 26, N 1.— P. 61—63.

323. *Belch A. C., Rice S. A.* The OH stretcing spectrum of liquid water: A random network model interpretation // J. Chem. Phys.— 1959.— 78, N 8.— P. 4817—4823.
324. *Bergren M. S., Rice S. A.* An improve analysis of the OH stretcing region of the vibrational spectrum of ice I_h // Ibid.— 1982.— 72, N 2.— P. 583—602.
325. *Belch A. C., Rice S. A., Sceats M. G. A.* A test of random network model of water using molecular dynamics simulation data // Chem. Phys. Zet.— 1981.— 77, N 3.— P. 455—459.
326. *Bansil R., Berger T., Toukan K.* A molecular dynamics study of the OH stretcening vibrational spectrum of liquid water // Ibid.— 1986.— 132, N 2.— P. 165—172.
327. *Berne B. J.* An advanced treatise // Phys. Chem. B.— 1971.— 8.
328. *Campbell E. S., Mesei H.* Use of non-pair-additive intermolecular potential function to fit quantum-mechanical data on water molecule interactions // J. Chem. Phys.— 1977.— 67, N 5.— P. 2338—2344.
329. *Camplin G. C., Glen J. W., Paren J. G.* Theoretical models for interpreting the dielectric behaviour of HF-droped ice // J. Glaciol.— 1978.— 21, N 85.— P. 123—142.
330. *Carnie S. L., Patey G. N.* Fluids of polarizable hard spheres with dipoles and tetrahedral quadrupoles. Integral eguation results with application to liquid water // Mol. Phys.— 1982.— 47, N 5.— P. 1129—1151.
331. *Carnahan N. F., Starling K. E.* Thermodynamic properties of a rigid-sphere fluids // J. Chem. Phys.— 1970.— 53, N 2.— P. 600—603.
332. *Causa M., Dovesi R., Pisani C., Roetti C.* Electronic structure and stability of magnesium oxide // Phys. Rev. B.— 1986.— 33, N 2.— P. 1308—1316.
333. *Chandler D.* Derivation of an integral equation for pair correlation functions in molecular fluids // J. Chem. Phys.— 1973.— 59, N 5.— P. 2742—2746.
334. *Chestnut D. A., Salsburg Z. M.* Monte-Carlo procedure for statistical mechanical calculations in a grand canonical ensemble of lattice systems // Ibid.— 1963.— 38, N 12.— P. 2861—2875.
335. *Chen S. H., Toukan K., Zoong C. K. et al.* Hydrogen bound spectroscopy of water by nuetron scattering // Phys. Rev. Lett.— 1984.— 53, N 14.— P. 1360—1363.
336. *Churaev N. N.* Wetting films and wetting // Rev. Phys. Appl.— 1988.— 23.— P. 975—987.
337. *Clementi E., Coronjiu G.* Monte-Carlo study of liquid water with two-and three-body ab initio potentials // (Res. Rep. / IBM. Corporat.; POK — 20).— Ponghkeepsie, 1983.
338. *Clementi E.* Determination of liquid water structure coordination numbers for ions and solvatior for biological molecules: Lecture notes in chemistry.— Berlin : Springer.— 1976.— 2.— 107 p.
339. *Clementi E., David D. R.* Coordination number for the Li — F ion pair in water // J. Chem. Phys.— 1967.— 2, N 4.— P. 223—229.
340. *Clementi E., Popkie H.* Study of the structure of molecular complexes. I. Energy surface of a water molecule in the field of a lithium positive ion // Ibid.— 1972.— 57, N 3.— P. 1077—1094.
341. *Clementi E., Romano S.* Monte-Carlo simulation between solvent water and biomolecules: glicine and the corresponding Zwitter-ion // Gazz. Chim. Ital.— 1978.— 108, N 6.— P. 319—328.
342. *Clementi E., Barsotti R.* Study of the structure of molecular complexes. Coordination numbers for Li^+, Na^+, K^+, F^- and Cl^- in water // Chem. Phys. Lett.— 1978.— 59, N 1.— P. 21—26.
343. *Conway B. E., Bockris J. O. M., Linton H.* Proton conductance and the existence of the H_3O^+ ion // J. Chem. Phys.— 1956.— 24, N 4.— P. 834—850.
344. *Coker D. F., Reimers J. F., Watts R. O.* An adsorption spectrum of water // Austral. J. Phys.— 1982.— 35.— P. 623—628.
345. *Cotter M. A.* Hard-rod fluid : Scaled particle theory revisited // Phys. Rev. A.— 1974.— 10, N 2.— P. 625—636.

346. *Cohan N. V., Cotti M., Iribarne J. V., Weissmann M.* Electrostatic energies in ice and the formation of defects // Trans. Faraday Soc.— 1962.— 58, N 471.— P. 490—498.
347. *Collier W. B., Ritzhaupt C., Devlin J. P.* Spectroscopically evaluated rates and energies for proton transfer and Bjerrum defect migration in cubic ice // J. Phys. Chem.— 1984.— 88, N 3.— P. 363—368.
348. *Coluccia S., Lavangnino S., Marchess L.* The hydroxylated surface of MgO powders and the formation of surface siles // Mat. Chem. Phys.— 1988.— 18.— P. 445—464.
349. *Coluccia S., Marchess L., Lavagnino S., Anpo M.* Hydroxyles on the surface MgO powders // Spectrochim. acta. A.— 1987.— 43, N 12.— P. 1573—1576.
350. *Dashevsky V. G., Sarkisov G. N.* The solvatation and hyrophobic interaction of non-polar molecules in water in the approximation of interatomic potentials; the Monte-Carlo method // Mol. Phys.— 1974.— 27, N 5.— P. 1271—1290.
351. *Desai R. C., Kapral R.* Self-diffusions in a Lennard-Jones fluids // Phys. Rev. A.— 1978.— 17, N 1.— P. 477—479.
352. *Dowachi E., Nakata M., Kaneko M.* Coexistence cuwe of polystyrene in methylcyclohexane // J. Chem. Phys.— 1980.— N 12.— P. 6685—6691.
353. *David C. W.* Dipole moments of water agregates according to the polarization model // Chem. Phys.— 1979.— 40, N 1—2.— P. 229—235.
354. *David C. W.* Solvation of glycyl Zwitterion with water // Ibid.— 1976.— N 2.— P. 337—340.
355. *David C. W.* Electric field assisted proton transfer in the water dimer // Chem. Lett.— 1981.— 78, N 3.— P. 488—490.
356. *David C. W.* Phase transition in octomers of ice // J. Chem. Phys.—1980.— 73, N 10.— P. 5395—5396.
357. *David C. W., David E. E.* Li — F in aqueous solution // J. Comput. Chem.— 1981.— 2, N 4.— P. 414—415.
358. *David C. W.* HF in aqueous solution // Chem. Phys.— 1980.— 53.— P. 105.
359. *Deitz W., Riede W. V., Heinzinger K.* Molecular dynamics simulation of aqueous MgCl solution. Structural results // Z. Naturforsch. A.— 1982.— 37, N 9.— P. 1038—1042.
360. *Del Bene J., Pople J. A.* Theory of molecular interactions. I. Molecular orbital studies of water polymers using a minimal statertype basis // J. Chem. Phys.— 1970.— 52, N 12.— P. 4858—4867.
361. *Dandra B., Greer S. C.* Density gradients in mixtures nithroethane 3-methylpentane near the critical point of solution liquid-liquid // Phys. Rev. Lett.— 1975.— 34, N 5.— P. 250—253.
362. *Dickinson E., Knobler C. M., Dehumaker V., Scott R . L.* Gravitation induced by density gradient near the critical point of solution liquid-liquid // Ibid.— N 4.— P. 180—183.
363. *Derjaguin B. V., Churaev N. V.* Structure of the boundary layers of liquids and its influence on the mass transfer in fine pores // Progr. Surface Sci.— 1981.— 114, N 1.— P. 69—130.
364. *Del Bene J. E., Pople J. A.* Theory of molecular interactions. III. A comparison of studies of HO polymers using different molecular orbital basis sets // Ibid.— 1973.— 58, N 9.— P. 3605—3608.
365. *Demetros G., David C. W.* Polarization model for high temperature and high density water droplets // Ibid.— 1982.— 77, N 12.— P. 6340—6341.
366. *Diercksen G. H. F., Kraemer W. P., Roos B. O.* SCF—CI studies of correlation effects on hydrogen bonding and ion hydration. The systems: H_2O, $H^+ \cdot H_2O$, $Li^+ \cdot H_2O$, $F^- \cdot H_2O$ and $H_2O \cdot H_2O$ // Ibid.— 1975.— 36, N 4.— P. 249—274.
367. *Diercksen G. H. F., Kraemer W. P.* SCF MO LCAD studies on the hydration of ions : the systems $H^+ \cdot H_2O$, $Li^+ \cdot H_2O$ and $Na^+ \cdot H_2O$ // Theor. Chim. acta.— 1972.— 23.— P. 387—392.
368. *Diercksen G. H. F.* SCF — MO — LCAD studies on hydrogen bonding. The water dimer // Ibid.— 1971.— 21, N 4.— P. 335—367.

369. *Dunits J. D.* Nature of orientational effects in ice // Nature.— 1963.— 197. N 4870.— P. 860—862.
370. *Eegles T. E., McClung R. E. D.* Rotational diffusions of spherical-top molecules in liquid and gases // J. Chem. Phys.— 1974.— 61, N 1.— P. 4070—4080.
371. *Eisenbarg D., Coulson C. A.* Energy formation of D—effects in ice // Ibid.— 199, N 4891.— P. 368—369.
372. *Eigen M.* The protonic charge transfer in hydrogen bonded systems // Hydrogen bonding / Ed. by D. Hadzi.— London : Pergamon, 1959.— P. 429—432.
373. *Eigen M., De Mayer L.* Self-dissociation and protonic charge transport in water and ice // Proc. Roy. Soc. A.— 1958.— 247, N 1251.— P. 505—553.
374. *Eigen M., De Mayer L.* In water and aqueous solutions / Ed. by R. A. Horne.— New York : Wiley — Intersci, 1972.— 10 p.
375. *Eldrup M.* Vacancy migration and void formation in irradiated ice // J. Chem. Phys.— 1976.— 64, N 12.— P. 5283—5290.
376. *Eldpup M., Mogensen O. E., Bilgram J. H.* Vacancies in HF-doped and in irradiated ice by positron annihilation techniques // J. Glaciol.— 1978.— 21, N 85.— P. 101—113.
377. *Evans D. I.* On the representation of orientation space // Mol. Phys. — 1977.— 34, N 2.— P. 317—325.
378. *Evans D. I., Murad S.* Singularity free algorythm for molecular dynamics simulation of rigid polyatomics // Ibid.— P. 327—331.
379. *Evans J. V., Whateley T. L.* Infrared study of adsorption of carbon dioxide and water on magnesium oxide // Trans. Faraday Soc.— 1967.— 63.— P. 2769—2773.
380. *Flapper S. D. P., Vertogen G.* Equation of state for nematics having a cylindrical hard core // Phys. Rev. A.— 1981.— 24, N 4.— P. 2089—2092.
381. *Furrow G. P., Greer S. C.* Critical behavior of the density, heat capacity refractive index for triethylamine-water // J. Chem. Phys.— 1983.— 79, N 7.— P. 3474—3481.
382. *Fretcher N. H.* The chemical physics of ice.— London : Cambrige Univ., 1981.— 571 p.
383. *Frank H. S., Evans M. W.* Free volume and entrope in condensed system (111) // J. Chem. Phys.— 1945.— 13.— P. 507.
384. *Frank H. S.* General discussion // Discuss. Faraday Soc.— 1957.— 23.— P. 81—82.
385. *Frank H. S.* Covalency in the hydrogen bond and properties of water and ice // Proc. Roy. Soc. London. A.— 1958.— 247, N 1251.— P. 481—492.
386. *Frish H. L., Roth J., Krawchuk B. D. et al.* Molecular dynamics of nonergodic hard parallel squares with a Maxwellian velocity distribution // Phys. Rev. A.— 1980.— 22, N 2.— P. 740—744.
387. *Franigan M. C., De la Vega J. R.* Tunnelling in the proton transfer between two water molecules // Chem. Phys. Lett.— 1973.— 21, N 3.— P. 521—524.
388. *Fromm J., Clementi E., Watts R. O.* Coordination numbers for the $Li^+ — F —$ ion pair in the water // J. Chem. Phys.— 1975.— 62, N 4.— P. 1388—1398.
389. *Geiger A., Rahman A., Stillinger F. H.* Molecular dynamics study of the hydrations of Lennard-Jones solutes // Ibid.— 1979.— 70, N 1.— P. 263—277.
390. *Geiger A., Stillinger F. H., Rahman A.* Aspects of the percolation process for hydrogen — bond networks in water // Ibid.— N 9.— P. 4185—4193.
391. *Gellatly B. J., Quinn J. E., Barnes P., Finney J. L.* Two, three and four body interaction in model water interactions // Mol. Phys.— 1983.— 59, N 5.— P. 949—970.
392. *Giguere P. A.* The great falacy of the ion // J. Chem. Educ.— 1979. — 56, N 9.— P. 571—575.
393. *Goodfellow G. H., Finney J. L., Barnes P.* Monte Carlo computer simulation of water amino acid interaction // Proc. Roy. Soc. London. B.— 1982.— 214.— P. 213—228.
394. *Gopal F. S. R., Chandrasekhar P., Ananthakrishna G.* Two-phase asymetry in the phase diagram of critical binary liquid systems : carbon disulphide +

+ nitpomethane and cyclohexane — acetic anhydride // Ibid. A.— 1976.— N 350.— P. 91—106.
395. *Gosar P.* Proton-proton and proton-lattice interactions in ice // Ref. [27].— 1983.— P. 401—415.
396. *Gosar P.* Theory of the anelastic relaxation of cubic and hexagonal ice // Phil. Mag.— 1974.— 29, N 2.— P. 221—240.
397. *Granicher H.* Lattice disorder and physical properties connected with the hydrogen arrangement in ice crystals // Proc. Roy. Soc. London. A.— 1958.— 247, N 1251.— P. 453—461.
398. *Green M. S.* Markoff random processes and statistical mechanics of time-dependent phenomena // J. Chem. Phys.— 1954.— 22, N 2.— P. 398—445.
399. *Griffiths R. B., Wheeler J. C.* Critical point in milticomponent systens // Phys. Rev. A.— 1970.— 2, N 3.— P. 1047—1064.
400. *Granicher H.* Gitterfehlordnung und Phyzikalische Eigenshaftien Hexagonaler und Kubischer Eiskristalle // Z. Kristallogr.— 1958.— 110, N 5/6.— P. 432—471.
401. *Granicher H.* Properties and lattice imperfections of ice crystals and the behaviour of H_2O HF solid solutions // Phys. Kondens. Mater.— 1963.— 1, N 1.— P. 1—12.
402. *Granicher H.* Review on problems of the physics of ice // Ref [27].— P. 1—18.
403. *Granicher H., Jaccard C., Scherrer P., Steinemann A.* Dielectric relaxation and the electrical conductivity of ice crystals // Discuss. Faraday Soc.— 1957.— 23.— P. 50—62.
404. *Grigor A. F., Stelle W. A.* Critical properties of argon // Phys. Chem. Liquid.— 1968.— 1, N 2.— P. 129—132.
405. *Gruen D V. R., Marcelja S.* Spatially varying polarization in ice // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1983.— 79, N 2.— P. 211—233.
406. *Haas C.* On diffusion, relaxation and defects in ice // Phys. Lett.— 1962.— 3, N 3.— P. 126—128.
407. *Haas M. P., Kunst M., Warman J. M., Verberche J. B.* Nanosecond time-resolved conductivity studies of pulse-ionized ice. I. The mobillity and trapping of conduction-band electrons in H_2O and D_2O ice // J. Phys. Chem.— 1983.— 87, N 21.— P. 4089—4092.
408. *Hayri E. A.* Superconductivity in the La — Ba — Cu — O systems (La=Y, Ho, En) // Solid State Communs.— 1978.— 64, N 24.— P. 217—226.
409. *Hippel A. von.* Transfer of protons through «pure» ice I_h single crystals. 2. Molecular models for polarization and conduction // J. Chem. Phys.— 1971.— 54, N 1.— P. 145—149.
410. *Hobbs P. V.* Ice Physics.— Oxford : Clarendon, 1974.— 352 p.
411. *Hofacker G. L., Marechal Y., Rather M. A.* Dynamic properties og hydrogen bonded systems // The hydrogen bond. Recent developments in theory and experiments. 1. Theory / Eds P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy.— Amsterdam : North-Holland, 1976.— Ch. 6.— P. 296—375.
412. *Hollins G. T.* Configurational statistics and the dielectric constant of ice // Proc. Phys. Soc. London A.— 1964.— 84, N 542.— P. 1001—1016.
413. *Hubmann M. Z.* Polarization processes in the ice lattice. 1. Approach by thermodynamics of irreversible process. New experimental verification by means of a universal relation // Z. Phys.— 1979.— 1332, N 2.— P. 127—139.
414. *Huckel E.* Theorie der Beweglichkeiten des Wasseratoff — und Wasseriger Losung // Z. Electrochem.— 1928.— 34, N 9.— P. 546—562.
415. *Huang C. J.* Observation of possible superconductivity at 230 K // Nature.— 1987.— 328.— P. 403—405.
416. *Halding J., Lomdahl P. S.* Two-component soliton model for proton transport in hydrogen-bonded molecular chains // Phys. Rev. A.— 1988.— 37.— P. 2608—2611.
417. *Hankins D., Moskowitz J. W., Stillinger F. H.* Water molecule interactions // J. Chem. Phys.— 1970.— 53, N 11.— P. 4544—4554.
418. *Helfand N., Frish H. L., Leborvitz J. L.* Theory of the two and one-dimensional figid spheres fluids // Ibid.— 1961.— 34, N 3.— P. 1037—1042.
419. *Henderson D. A.* Simple equation of state for hard discs // Mol. Phys. — 1975.— 30, N 3.— P. 971—972.

420. *Hill T. L.* Thermodynamics of small systems // J. Chem. Phys.— 1962.— 36, N 12.— P. 3182—3197.
421. *Hoover W. G., Ross M., Johnson K. W. et al.* Soft-sphere equation of state // Ibid.— 1970.— 52, N 11.— P. 4931—4937.
422. *Hoover V. G., De Rocco A. G.* Sixth and seventh virial coefficients for the parallel hard-cube model // Ibid.— 1962.— 36, N 12.— P. 3141—3162.
423. *Hughes D. J., Palevsky H., Kley W., Tunkello E.* Atomic motions in water by scattering of cold neutrons // Phys. Rev.— 1960.— 119, N 3.— P. 872—881.
424. *Hewish N. A., Enderby J. E., Howells W. S.* The dynamics of water molecules in ionic solutions // J. Phys. C.— 1983.— 16, N 5.— P. 1777—1791.
425. *Horn R. G., Israelachvili J. N.* Direct measurement of structural forces between two surfaces in a nonpolar liquid // J. Chem. Phys.— 1981.— 75, N 3.— P. 1400—1411.
426. *Holland D. M., Castleman A. W.* A model for the formation and stabilization of charged water clathrates // Ibid.— 1980.— 72, N 61.— P. 5984—5990.
427. *Hopkins A. C., Holbrook N. K., Yates K. et al.* Theoretical study on the proton affimty of small molecules using Gaussian basis sets in the LCAO—MO—SCF framework // Ibid.— 1968.— 49, N 8.— P. 3596—3601.
428. *Hydrogen* bonding / Ed. by D. Hadzi.— London : Pergamon, 1959.— 571 p.
429. *The hydrogen* bond. Recent development in theory and experiments / Eds. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy.— Amsterdam : North-Holland.— 1976.— 1.— P. 1—111.
430. *Israelachvili J. N., Pashley R. M.* Molecular layering of water at surface and origin of repulsive hydration forces // Nature.— 1983.— 306.— P. 249—250.
431. *Israelachvili J. N.* Intermolecular and surface forces. With application to collogual and biological systems.— London : Acad. press, 1985.— 296 p.
432. *Jaccard C.* Etude theorique et experimentale des proprietés de la glace // Helv. phys. acta.— 1959.— 32, N 1.— P. 89—128.
433. *Jaccard C.* Mechanism of the electrical conductivity in ice // Ann. N. Y. Acad. Sci.— 1965.— 125, N 2.— P. 390—400.
434. *Jaccard C.* Structure of Water and Egneous Solitons // Proc. Intern. Simp. in Murbury, 1973 // Verl. Chem. Weinheim (Germany).— 1974.— P. 409—424.
435. *Janoschek R., Preuss H., Diercksen G.* Wellenmecbanische Absolutrechningen an Molekiilen Atomsystemen Mit der SCF—MO—LC (LCGO) Methade. XI. Das Hydroxylanion (OH) // Intern. J. Quant. Chem.— 1967.— 1, N 5.— P. 649—652.
436. *Janoschek R., Weidemann E. G., Preiffer H. et al.* Extremely high polarizability of hydrogen bonds // J. Amer. Chem. Soc.— 1972.— 94, N 6.— P. 2387—2396.
437. *Janoschek R., Weidemann E. G., Zundel G.* Calculated frequencies and intensities associated with coupling of the proton motion with the hydrogen bond stretching vibration in a double minimum potential surface // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1973.— 69, N 4.— P. 505—520.
438. *Jellinek H. H. G.* The ice interface. In water and aqueous solutions / Ed. by R. A. Horne.— New York : Wiley-Intersci. 1972.— 65 p.
439. *Johari G. P., Lavergue A., Whalley E.* Dielectric properties of ice VII and the phase boundary between ice VI and VII // J. Chem. Phys.— 1974.— 61, N 10.— P. 4292—4300.
440. *Jorgensen W. L.* Monte-Carlo simulations in liquid hydrogen fluoride // J. Amer. Chem. Soc.— 1978.— 100, N 25.— P. 7824—7831.
441. *Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D. et al.* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // J. Chem. Phys.— 1983.— 79, N 2.— P. 926—935.
442. *Kaatze U., Woerman D.* Dielectric study of a binary aqueous mixtures with a lower critical point // J. Phys. Chem.— 1984.— 88, N 2.— P. 284—288.
443. *Kahn L., Hay P., Shavitt J.* Theoretical study of curve crossing ab initio calculation of the four lowest state of Li—F // J. Chem. Phys.— 1974.— 61, N 9.— P. 3530—3546.

44. *Kalman E., Palinkas G., Kovacs P.* Liquid water. I. Electron scattering // Mol. Phys.— 1977.— 34, N 2.— P. 505—524.
445. *Kawasaki K.* Kinetic equations and time correlation functions of critical fluctuations // Appl. Phys.— 1970.— 61, N 1.— P. 1—56.
446. *Keifer J., Hale B. N.* The water monomer on the basal plane of ice // J. Chem. Phys.— 1977.— 67, N 7.— P. 3206—3213.
447. *Kistenmacher H., Lie G. C., Popkie H. et al.* Study of the structure of molecular complexes. VI. Dimers and small clusters of water molecules in the Hartree-Fock approximation // J. Chem. Phys.— 1974.— 61, N 2.— P. 546—561.
448. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. II. Energy surfaces for a water molecule in the field of a sodium or potassium cation // Ibid.— 1973.— 58, N 4.— P. 1689—1699.
449. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. III. Energy surfaces of a water molecule in the field of a fluorine or chlorine anion // Ibid.— 1973.— 58, N 12.— P. 5627—5638.
450. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. V. Heat of formation for Li, Na, K, F, and Cl ion complexes with a single water molecule // Ibid.— 1973.— 59, N 11.— P. 5842—5848.
451. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. VII. Effects of correlation energy correlations to the Hartree-Fock water potential on Monte-Carlo simulations of liquid water // Ibid.— 1974.— 60, N 11.— P. 4455—4465.
452. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. VIII. Small clusters of water molecules surrounding Li, Na, K, F, and Cl ions // Chem. Phys. 1974.— 61, N 3.— P. 799—815.
453. *Kitazawa K.* Resistivity Anomaly Near Room Temperature of J—Ba—Cu —O— and Related Oxides as Created by the Surface Effect of Water // Jap. J. Appl. Phys.— 1987.— 26, N 12.— P. L1979—L1981.
454. *Kollman P. A., Allen L. C.* A theory of the strong hydrogen bond.— Ab initio calculations on HF and H_2O // J. Amer. Chem. Soc.— 1970.— 92, N 21.— P. 6101—6107.
455. *Kollman P. A., Allen L. C.* The theory of the hydrogen bond. // Chem. Rev.— 1972.— 72, N 3.— P. 283—303.
456. *Korteweg D. J., de Vries G.* On the change of form of long waves advancing in a restangular channel and a new type of long stationary waves // Phil. Mag.— 1985.— 39.— P. 422—443.
457. *Kraemer W. P., Diercksen H. C. F.* SCF MO LCGO studies on hydrogen bonding. The system $(H_2OHOH)+$ // Chem. Phys. Lett.— 1970.— 5, N 8.— P. 463—465.
458. *Krasnogolovets V. V., Tomchuk P. M.* On the proton conductivity mechanism in systems containing hydrogen-bonded chains // Phys. status solidi. B.— 1984.— 123, N 1.— P. 365—376; The anharmonicity influence on the proton conductivity of an hydrogen-bonded chain // Mol. Phys.— 1985.— 131, N 2.— P. K177 — K179.
459. *Krasnogolovets V. V., Tomchuk P. M.* On the proton conductivity mechanism in systems containing hydrogen-bonded chains // Phys. status solidi. B.— 123, N 1.— P. 365—376.
460. *Kress J. W., Clementi E., Kozak J. J. et al.* Study of the structure of molecular complexes. IX. The Hartree-Fock energy surface of the H_2O—Li —F complex // J. Chem. Phys.— 1975.— 63, N 9.— P. 3907—3928.
461. *Khristiforov L. N., Zolotaryuk A. V.* Dynamics of ionic and bonding defects in quasi-one-dimensional hydrogen-bonded chains // Phys. status solidi. B.— 1988.— 146.— P. 487—501.
462. *Kumar A., Krishnamurthy H. M., Gopal E. S. R.* Equilibrium critical phenomena in binary liquid mixtures // Phys. Repts.— 1983.— 98, N 2.— P. 57—143.
463. *Kunst M., Warman J. M.* Proton mobility in ice // Nature.—1980.— 288, N 5790.— P. 465—467.

464. *Kunst M., Warman J. M.* Nanosecond time-resolved conductivity studies of pulse-ionized ice. 2. The mobility and trapping of protons // J. Phys. Chem.— 1983.— 87, N 21.— P. 4093—4095.
465. *Kunst M., Warman J. M., de Haas M. P., Verberne J. B.* Nanosecond time-resolved conductivity studies of pulse-ionized ice. 3. The electron as a probe of defects in doped ice // Ibid.— 1960.— P. 4096—4098.
466. *Ladd A. J. C.* Monte-Carlo simulation of water // Mol. Phys.— 1977.— 33, N 4.— P. 1039—1050.
467. *Ladd A. J. C.* Long-range dipolar interactions in computer simulation of polar liquids // Ibid.— 1978.— 36, N 2.— P. 463—464.
468. *Laedke E. W., Spatschek K. H., Wilkens M., Zolotaryuk A. V.* Two-component solitons and their stability in hydrogenbonded chains // Phys. Rev. A.— 1985.— 32.— P. 1161—1179.
469. *Langlet J., Giessner-Prettre C., Pullman B. et al.* Purine-water interactions in base stacking // Intern. J. Quant. Chem.— 1980.— 18, N 2.— P. 421—437.
470. *Lebowitz J. L., Helfand E., Praetsgard E.* Scaled particle theory of fluid mixtures // J. Chem. Phys.— 1965.— 43, N 3.— P. 774—779.
471. *Lemberg H. L., Stillinger F. H.* Central-force model for liquid water // Ibid.— 1975.— 62, N 5.— P. 1677—1690.
472. *Lentz B. R., Sheraga H. A.* Water molecule interactions. Stability of cyclic polimers // Ibid.— 1973.— 58, N 11.— P. 5296—5308.
473. *Levelt-Sengers J. M. H., Staub J., Vincentini-Missoni M.* Coexistance surve of CO, H_2O and ClF in the critical region // J. Chem. Phys.— 1971.— 54, N 12.— P. 5034—5036.
474. *Levesque D., Ashurts W. T.* Long-time behaviour of the velocity autocorrelation function for a fluid of soft repulsive particles // Phys. Rev. Lett.— 1974.— 33, N 5.— P. 277—280.
475. *Levesque D., Patey C. N., Weis J. J.* A Monte-Carlo study of dipolar hard spheres. The pair distribution function and the dielectric constant // Mol. Phys.— 1977.— 34, N 4.— P. 1077—1091.
476. *Levesque D., Weis J. J., Hansen J. P.* Recent developments in the simulation of classical fluids // Appl. of the Monte-Carlo method in statistical physics.— Berlin : Springer, 1984.— 37 p.
477. *Lie G. C., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. XII. Structure of liquid water by Monte-Carlo sumulation with the Hartree-Fock potential corrected by induction forces // J. Chem. Phys.— 1975.— 62, N 6.— P. 2195—2199.
478. *Lie G. C., Clementi E., Yoshimine M.* Study of the structure of the molecular complexes. XIII. Monte-Carlo simulation of liquid water with a configuration interaction pair potential // Ibid.— 1976.— 64, N 6.— P. 2314—2324.
479. *Lie G. C., Clementi E.* Calculation of the second virial coefficient for water using a recent «ab initio» potential // Ibid.— 1976.— 64, N 12.— P. 5308—5309.
480. *Liu K. S., Kalos M. H., Chester G. V.* Quantum hard spheres in a channel // Phys. Rev. A.— 1974.— 10, N 1.— P. 303—308.
481. *Longuet-Higgins H. C., Pople J. A.* Transport properties of a dense fluid of hard spheres // J. Chem. Phys.— 1956.— 25, N 5.— P. 884—889.
482. *Maccabee B. S., White S. A.* A non-symmetric rerimetric equation of state for the extended critical region of carbon dioxide // Phys. Lett. A.— 1977.— 60, N 3.— P. 179—181.
483. *McDonald J. R.* Molecular dynamics. Prinsiples and applications // Microscopic structure and dynamics of liquids.— London : Plenum Press, 1977.— P. 69—106.
484. *McDonald J. R.* Time correlation functions and their relationships with experiments // Microscopic structure and dinamics of liquids.— New York: Plenum, 1978.— P. 107—159.
485. *McDonald J. R., Klein M. L.* Intermolecular potentials and the simulation of liquid water // J. Chem. Phys.— 1978.— 68, N 11.— P. 4875—4877.
486. *Maddox J.* One-dimensional ice made clear? // Nature.— 1988.— 332.— P. 677—688.

487. *Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E. et al.* Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of the hard spheres // J. Chem. Phys.— 1971.— 54, N 4.— P. 1523—1525.
488. *Martynov G. A.* Exact equations and the theory of liquids // Mol. Phys.— 1981.— 42, N 2.— P. 329—345.
489. *Mascarenhas S.* Charge and polarization storage in ice crystals // Ref. [27].— P. 483—491.
490. *Matsuoka O., Clementi E., Yoshimine M.* Cl study of the water dimer potential surface // J. Quant. Chem. : Quant. Biol. Symp.— 1976.— 64, N 4.— P. 1351—1361.
491. *Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N. et al.* Equation of state calculation by fast computating machines // Phys. Lett. A.— 1953.— 21.— P 1087—1091.
492. *Meyer W., Jakubetz W., Shuster P.* Correlation effects on energy curves for proton transfer : The cation H_3O.— Chem. Phys. Lett.— 1973.— 21, N 1.— P. 97—102.
493. *Mezei M., Swaminathan S., Beveridge D. L.* Ab initio calculation of the free energy of liquid water // J. Amer. Chem. Soc.— 1978.— 100, N 10.— P. 3255—3256.
494. *Miller C., Clerke E. A., Greer S. C.* Thermal expansion and pressure dependence of the critical temperature near the critical solution point of benzol-nitrite-isootyane // J. Chem. Phys.— 1986.— 87, N 6.— P. 1063—1066.
495. *Mistura L.* Effect of gravity near a critical point in binary liquid mixtures // Ibid.— 1971.— 55, N 5.— P. 2375—2376.
496. *Mogensen O., Eldrup M.* Positronium interaction with defects and impurities in ice // Physics and chemistry of ice / Eds E. Whalley, S. J. Jones, L. W. Gold.— Toronto : Roy. Soc. (Canada).— Univ. Toronto, 1973.— P. 165—169.
497. *Mogensen O. E., Eldrup M.* Positronium Bloch function and trapping of positronium in vacancies.— Roscilde, 1977.— 72 p.— (Preprint / Ris. Nat. Lab.; N 366).
498. *Mogensen O. E., Eldrup M.* On the vacancy concentration in ice // Phys. Lett. A.— 1977.— 60, N 4.— P. 325—326.
499. *Mogensen O. E., Eldrup M.* Vacancies in pure ice studied by positron annihilation techniques // J. Glaciol.— 1978.— 21, N 85.— P. 85—98.
500. *Moldover M. R., Gammon R. W., Sengers J. W., Hochen R. G.* Gravital effects in fluids near the quasi — liquid critical point // Rev. Mod. Phys.—1979.— 51, N 1.— P. 79—99.
501. *Morgan H., Pethig R.* Experimental studies of proton transport in hydrated lysozyme and cyclodextrine // J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.— 1984.— 11.— P. 209—216.
502. *Morrison G.* Effect of water upon the critical points of carbon dioxide and ethane // J. Phys. Chem.— 1981.— 85, N 7.— P. 759—761.
503. *Mruzik M. R., Abraham F. F. Scheiber D. E., et al.* A Monte-Carlo study of ion-water clusters // J. Chem. Phys.— 1976.— 64, N 2.— P. 481—491.
504. *Murray F. E., Mason S. G.* Coexistance phenomena in the critical region // Can. J. Chem.— 1965.— 35, N 9.— P. 1399—1407.
505. *Nagarayan N., Kumar A., Topal F. S. K., Grell S. C.* Liquid-liquid critical phenomena // J. Chem. Phys.— 1980.— 84, N 22.— P. 2883—2887.
506. *Nagle J. F., Morowitz H. J.* Molecular mechanisms for proton transport in membrane // Proc. Nat. Acad. Sci. USA.— 1978.— 75, N 1.— P. 298—302.
507. *Narten A. H., Levy H. A.* Liquil water : molecular correlation functions from X-ray difraction // Ibid.— 1972.— 55, N 3.— P. 2263—2269.
508. *Narten A. H.* Liquid water : atom pair correlation functions from neutron and X-ray difraction // Ibid.— 56, N 11.— P. 5681—5687.
509. *Navasques G., Berry M. V.* The statistical mechanics of wetting // Mol. Phys.— 1977.— 34, N 3.— P. 649—664.
510. *Neher E., Sakman B.* Single-channel currents recorder from membrane denervated frog muscle fibers // J. Phys.— 1976.— 256, N 3.— P. 705—729.
511. *Nelson P. A.* Molecular dynamics study of a square-well fluid // Princton Univ. thesis, 1966.— Diss. Abstrs., 1967.— 27.— P. 2338—2344.

512. *Newton M. D.* Ab initio studies of the hydrated H_2O ion. II. The energetics of proton motion in higher hydrates H_n (H_2O) $(n = 3 - 5)$// J. Chem. Phys.— 1977.— 67, N 12.— P. 5535—5546.
513. *Newton M. D.* Small water clusters as theoretical models for structural and kinetics properties of ice // J. Phys. Chem.— 1983.— 87, N 21.— P. 4288—4292.
514. *Newton M. D., Ehrenson S.* Ab initio studies on the structure and energetics of inner and outer-shell hydrates of the proton and hydroxide ion // J. Amer. Soc.— 1971.— 93, N 20.— P. 4971—4990.
515. *Ninham B. W.* Longe-range vs. short-range forces. The present state of play // J. Phys. Chem.— 1980.— 84, N 12.— P. 1423—1430.
516. *Onsager L.* Ferroelectricity in ice? Ferroelectricity // Ed by E. F. Weller.— Amsterdam : Elsevier, 1967.— P. 16—19.
517. *Onsager L.* Protonic semiconductors // Ref. [27].— P. 363—368.
518. *Onsager L.* Introductory lecture // Ref. [66].— P. 7—12.
519. *Onsager L., Dupuis M.* The electrical properties of ice // Renda scuola Intern fis. «Enrico Fermi» : X corso.— Bologna, 1960.— P. 294—315.
520. *Onsager L., Dupuis M.* The electrical properties of ice // Electrolytes / Ed B. Pesce.— Oxford : Pergamon, 1962.— P. 27—46.
521. *Onsager L., Runnels L. K.* Mechanism for self — diffusion in ice // Proc. Nat. Acad. Sci. USA.— 1963.— 50, N 2.— P. 208—210.
522. *Onsager L., Runnels L. K.* Diffusion and relaxation phenomena in ice // J. Chem. Phys.— 1969.— 50, N 3.— P. 1089—1103.
523. *Oppenheim I., Mazur P.* Density expansions of distribution functions. I. Virtal expansion for finite closed systems, canonical ensemble // Physica.— 1957.— 23, N 3.— P. 197—215.
524. *Ovshinsky S. R.* Superconductivity at 155 K // Phys. Rev. Lett.— 1987.— 58, N 24.— P. 2579—2581.
525. *Owicki J. C., Scheraga H. A.* Preferential sampling near solutes in Monte-Carlo calculations on dilute solutions // Chem. Phys. Lett.— 1977.— 47, N 3.— P. 600—602.
526. *Owicki J. C., Scheraga H. A.* Monte-Carlo calculations in the isothermal-isobaric ensemble. I. Liquid water // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.— 99, N 3.— P. 7403—7412.
527. *Palinkas G., Kalman E., Kovacs P.* Liquid water. II. Experimental atom pair-correlation functions of liquid D_2O // Mol. Phys.— 1977.— 34, N 2.— P. 525—537.
528. *Pangali C., Rao M., Berne B. J.* On a novel Monte-Carlo scheme for simulating water and aqueous solutions // Chem. Phys. Lett.— 1977.— 55, N 3.— P. 413—417.
529. *Patey G. N., Torrie G. H., Valleau J. F.* A Monte-Carlo study of the dence polarizable dipolar hard sphere fluid // J. Chem. Phys.— 1979.— 71, N 1.— P. 96—103.
530. *Pauling L.* The structure and entropy of ice and other crystalls with some randomness of atomic arrangement // J. Amer. Chem. Soc.— 1935.— 57, N 7.— P. 2680—2684.
531. *Paz M., Ehrenson S., Fridman L.* Study of the H and OH hydrated ions by the CNDO/2 method // J. Chem. Phys.— 1970.— 52, N 7.— P. 3362—3368.
532. *Percus J. K.* Shielded distribution approximation for a wall-bounded classical fluid // J. Stat. Phys.— 1980.— 23, N 6.— P. 657—699.
533. *Peyrard M., Pnevmatikos St., Flytzanis N.* Dynamics of two-component solitary waves in hydrogen-bonded chains // Phys. Rev. A.— 1987. — 36.— P. 903—914.
534. *Pnevmatikos St.* Collective nonlinear dynamics of hydrogen-bonded like chains // Phys. Lett. A.— 1987.— 122, N 5.— P. 249—252.
535. *Pnevmatikos St.* Soliton dynamics of hydrogen-bonded networks: a mechanism for proton conductivity // Phys. Rev. Lett.— 1988. — 60, N 15.— P. 1534—1537.
536. *Popkie H., Kistenmacher H., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. IV. The Hartree-Fock potential for the water dimer and its appli-

cation to the liquid state // J. Chem. Phys.— 1973.— 59, N 3.— P. 1325—1336.
537. *Pople J. A.* The statistical mechanics of assemblies of axially symmetric molecules. I. General theory // Proc. Roy. Soc. London. A.— 1954.— 221, N 1147.— P. 498—507.
538. *Rahman A.* Correlation in the motions of atoms in liquid argon // Phys. Rev. A.— 1964.— 136, N 2.— P. A405—A412.
539. *Rahman A., Singwi K. S., Sjolander A.* A theory of slow neutron scattering by liquids // Phys. Rev.— 1962.— 126, N 3.— P. 986—996.
540. *Rahman A., Stillinger F. H.* Molecular dynamics study of liquid water // J. Chem. Phys.— 1971.— 55, N 7.— P. 3336—3359.
541. *Rahman A., Stillinger F. H.* Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics // Ibid.— 1972.— 57, N 3.— P. 1281—1292.
542. *Rahman A., Stillinger F. H.* Hydrogen-bond patterns in liquid water // J. Amer. Chem. Soc.— 1973.— 95, N 24.— P. 7943—7948.
543. *Rahman A., Stillinger F. H., Lemberg H. L.* Study of a central force model for liquid water by molecular dynamics // J. Chem. Phys.— 1975.— 63, N 12.— P. 5223—5230.
544. *Rao M., Berne B. J.* On the force base Monte-Carlo simulation of simple liquids // Ibid.— 1979.— 71, N 1.— P. 129—132.
545. *Reddy A. D., Sathynarayan S. G., Sastry G. S.* Proton Conduction in (NH) H (SO) single crystals // Solid State Communs.— 1982.— 43.— P. 937—947.
546. *Reid R. C., Pransnitz J. M., Sherwood T. K.* The properties of gases and liquids.— McGraw-Hill, 1977.— N 4.— 688 p.
547. *Reimers J. R., Watts R. O.* Analysis of the OH bend stretch region of the vibrational spectrim of water // Chem. Phys. Zet.— 1983.— 94, N 2.— P. 222—226.
548. *Reiss H., Frisch H. L., Lebowitz J. L.* Statistical mechanics of rigid spheres // J. Chem. Phys.— 1959.— 31, N 2.— P. 369—380.
549. *Rittner E. S.* Binding energy and dipole moment of alcali halide molecules // Ibid.— 1951.— 19, N 8.— P. 1030—1035.
550. *Ritzhaupt G., Devlin J. P.* Direct spectroscopic observation of proton exchange and Bjerrum defect migration in cubic ice // Ibid.— 1980.— 72, N 12.— P. 6807—6808.
551. *Roos B., Siegbahn P.* Gaussian basis sets for the first and second row atoms // Theor. Chim. Acta.— 1970.— 17.— P. 209—215.
552. *Rossky P. J., Doll J. D., Friedman P.* Brownian dynamics as smart Monte-Carlo, simulation // J. Chem. Phys.— 1978.— 69, N 10.— P. 4628—4633.
553. *Rowley L. A., Nicholson D., Parsonage N. G.* Grand ensemble Monte-Carlo studies of physical adsorption. II. Results for multilayers adsorption of 12—6 argon in the field of a plain homogeneous solid // Mol. Phys.— 1976.— 31, N 2.— P. 365—387.
554. *Rowlinson J. S.* The lattice energy of ice and second virial coefficient of water vapour // Trans. Faraday Soc.— 1951.— 47, N 2.— P. 120—129.
555. *Rowlinson J. S.* An equation of gases at high temperatures and densities // Mol. Phys.— 1964.— 7, N 4.— P. 349—361.
556. *Rowlinson J. S.* The statistical mechanics of systems with steep intermolecular potentials // Ibid.— 8, N 2.— P. 107—115.
557. *Runnels L. K., Colvin C.* Nature of the rigid-rod mesophase // J. Chem. Phys.— 1970.— 53, N 11.— P. 4219—4226.
558. *Samm W. F.* Thermodynamic of binary systems near the liquid—gas critical point // Phys. Rev. A.— 1970.— 2.— P. 1461—1466.
559. *Sarkisov G. N., Dashevsky V. G., Malenkov G. G.* The thermodynamic and structure of liquid water : The Monte-Carlo method // Mol. Phys.— 1974.— 27, N 5.— P. 1249—1269.
560. *Scarey J. N., Fenn J. N.* Clastering of water on hydrated protons in a supersonic free jet expansion // J. Chem. Phys.— 1974.— 60, N 12.— P. 5282—5288.
561. *Sceats M. G., Rice S. A.* The intermolecular potential of water molecules engaged in hydrogen bonding from the analysis of the overton spectrum of ice. I // Ibid.— 1979.— 71, N 2.— P. 973—982.

562. *Scheiner S., Nagle J. F.* Ab initio molecular orbital estimates of charge partitioning between Bjerrum and ionic defects in ice // J. Phys. Chem.— 1983.— 87, N 21.— P. 4267—4272.
563. *Schofild P.* Parametric representation of the equation of state near critical point // Phys. Rev. Lett.— 1969.— 22, N 12.— P. 606—610.
564. *Schuster P.* Intermolecular interactions // From diatomics to biopolymers / Ed by B. Pullman.— New York : Willey, 1978.— P. 363—432.
565. *Schweizer R. S., Stillinger F.* Phase transitions induced by proton tunneling in hydrogen-bonded crystals. Ground-state theory // Phys. Rev. B.— 1984.— 29, N 1.— P. 350—360.
566. *Scott-Russel J.* Report on waves // Proc. Roy. Soc. Edinburg.— 1844.— P. 319—320.
567. *Scott A. C., Chu F. Y. E., McLaughlin D. W.* The soliton : A new concept in Applied Science // Proc. IEEE.— 1973.— 61, N 10.— P. 1443—1483.
568. *Seidentieker R. G., Longini R. L.* Impurity effects in ice // Ref. [27].— P. 471—482.
569. *Shelton J., Balzarini D.* Coexistence curve of the binary fluid nitrobenzene-heptane // Can. J. Phys.— 1981.— 59, N 7.— P. 17—22.
570. *Sheng P.* Phase transition in surface-aligned nematic films // Phys. Rev. Lett.— 1976.— 37, N 16.— P. 1059—1062.
571. *Simon M., Fannin A. A., Knobler C. M.* Thermodynamic properties of the system CH — CF in the neighbourhood of the upper critical solution temperature // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. b.— 1972.— 7, N 3/4.— P. 321—324.
572. *Sinanoglu O.* Three types of potential needed in predicting conformations of molecules in solution their use // The world of quantum chemistry.— Dordrecht — Holland : Reidel, 1974.— P. 265—276.
573. *Singh Y., Abraham F. F.* Statistical mechanical theory for nonuniform fluids : Properties of the hard-sphere system and a perturbation theory for nonuniform simple fluids // J. Chem. Phys.— 1977.— 67, N 2.— P. 537—547.
574. *Skulachev V. P.* Integrating functions of biomembranes Problems of lateral transport of energy, metabolites and electrons // Biochem. Biophys. acta.— 1980.— 604, N 2.— P. 297—320.
575. *Snir J., Nemenoff R. A., Scheraga H. A.* A revised empirical potential for conformational, intermolecular and solvation studies. I. Evaluation of problem and description of model // J. Phys. Chem.— 1978.— 82, N 23.— P. 2497—2503.
576. *Snook K., Henderson D.* Monte-Carlo study of a hard-sphere fluid near a hard wall // Ibid.— 68, N 5.— P. 2124—2139.
577. *Soderstom O., Copley J. R. D., Suck J. B., Dorner B.* Collective excitations in liquid lead // J. Phys.— 1980.— 10, N 6.— P. 151—158.
578. *Sonnenschein R., Heinzinger K.* A molecular dynamics study of water between Lennard-Jones walls // Chem. Phys. Lett.— 1983.— 102, N 6.— P. 550—554.
579. *Spears K. G.* Repulsive potentials of atomic ions, atoms and molecules // J. Chem. Phys.— 1972.— 57, N 5.— P. 1842—1849.
580. *Stearn A. E., Eyring H.* The deduction of reaction mechanisms from the theory of absolute rates // J. Chem. Phys.— 1931.— 5, N 2.— P. 113—124.
581. *Steinemann A.* Dielectrische Eigenschaften von Eiskristallen. Teil 2. Dielectrische Untersuchugen an Eiskristallen mit eigelagerten Fremdatomen // Helv. Phys. acta.— 1957.— 30, N 7.— S. 581—610.
582. *Steinemann A., Granicher H.* Dielectrische Eigenschaften von Eiskristallen. Teil 1. Dynamische Theorie der Dielectriz tatskonstanten // Ibid.— S. 553—580.
583. *Stillinger F. H.* Theory and molecular for water // Adv. Chem. Phys.— 1975.— 31, N 1.— P. 1—101.
584. *Stillinger F. H.* Theoretical approaches to the intermolecular nature of water // Phil. Trans. Soc. London. B.— 1977.— 278, N 1.— P. 97—112.
585. *Stillinger F. H.* Proton transfer reactions and kinetics in water Theoretical chemistry: Advances and Perspectives, 1978.— New York : Acad. Press, 1978.— 3.— P. 177—234.

586. *Stillinger F. H.* Dynamics and ensemble averages for the polarization models of molecular interactions // J. Chem. Phys.— 1979.— 71, N 4.—P. 1647—1651.
587. *Stillinger F. H.* Low frequency dielectric properties of liquid and solid water // The liquid state of matter: Fluids, simple and complex.— Amsterdam: North Holland, 1982.— P. 341—431.
588. *Stillinger F. H., David C. W.* Polarization model for water and its ionic dissociation products // J. Chem. Phys.— 1978.— 69, N 4.— P. 1473—1484.
589. *Stillinger F. H., David C. W.* Study of the water octamer using the polarization model of molecular interactions // Ibid.— 1980.— 73, N 7.— P. 3384—3389.
590. *Stillinger F. H., Rahman A.* Molecular dynamics study of liquid water // Ibid.— 1971.— 55, N 7.— P. 3336—3359.
591. *Stillinger F. H., Rahman A.* Molecular dynamics study of temperature effects of water structure and kinetics // Ibid.— 1972.— 57, N 3.— P. 1281—1292.
592. *Stillimger F. H., Rahman A.* Molecular dynamics study of liquid water under high compression // Ibid.— 1974.— 61, N 12.— P. 4973—4980.
593. *Stillinger F. H., Rahman A.* Improved simulation of liquid water by molecular dynamics // Ibid.— 1974.— 60, N 4.— P. 1545—1557.
594. *Stillinger F. H., Rahman A.* Revised central force potentials for water // Ibid.— 1978.— 68, N 2.— P. 666—670.
595. *Stillinger F. H., Weber T. A.* Polarization model study of isotope effects in the gas phase hydronium-oxide neutralization reaction // Ibid.— 1981.— 76, N 8.— P. 4028—4036.
596. *Stillinger F. H., Weber T. A.* Computer simulation of proton hydration dynamics // Chem. Phys. Lett.— 1981.— 79, N 2.— P. 259—260.
597. *Stillinger F. H., Weber T. A., David C. W.* Application of the polarization model to the study of phosphoric acid media // J. Chem. Phys.— 1982.— 76, N 6.— P. 3131—3143.
598. *Subramanian G., Davis H. T.* Molecular dynamics of a hard sphere fluid in small pores // Mol. Phys.— 1979.— 38, N 4.— P. 1061—1066.
599. *Sullivan O. E., Levesque O., Weis J. J.* Structure of a simple fluid near a wall. II. Comparison with Monte-Carlo // J. Chem. Phys.— 1980.— 72, N 2.— P. 1170—1175.
600. *Swaminathan S., Beveridge D. L.* A theoretical study of the structure of liquid water based on quasi-component distribution function // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.— 99, N 26.— P. 8392—8398.
601. *Swaminathan S., Harrison S. W., Beveradge D. L.* Monte-Carlo studies of the structure of a dilute aqueous solution of methane // Ibid.— 1978.— 100, N 8.— P. 5705—5712.
602. *Tapia O., Poulain E.* Environmental effects on hydrogen bonded systems: a quantum chemical study of proton relay model systems // Int. J. Quant. Chem.— 1977.— 11, N 3.— P. 473—484.
603. *Tiexeira J., Bellisent-Funel, Chen S. H., Dianoux A. J.* Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures // Phys. Rev. A.— 1985.— 31, N 3.— P. 1913—1917.
604. *Torrie G., Valleau J. P.* Monte-Carlo free energy estimates using non-Boltzman sampling // Chem. Phys. Lett.— 1974.— 28, N 3.— P. 578—581.
605. *Torrie G., Valleau J. P.* Non-physical sampling distribution energy estimation: umbrella sampling // J. Camp. Phys.— 1977.— 23, N 2.— P. 187—200.
606. *Toukan K., Rahman A.* Molecular dynamics study of atomic motions in water // Phys. Rev. B.— 1985.— 31, N 5.— P. 2643—2648.
607. *Tully-Smitt D. M., Reiss H.* Further development of scaled particle theory of rigid sphere fluids // J. Chem. Phys.— 1970.— 53, N 10.— P. 4015—4025.
608. *Tunkelo E., Kuoppamaki R.* Phonons in liquid bithmuth // Neutron inelastic scattering / Proc. Symp., IAEA.— Vienna, 1968.— 1.— P. 431—437.
609. *Turner P. J., David C. W.* NH in aqueous solution // J. Chem. Phys.— 1981.— 74.— P. 512—517.
610. *Valleau J. P., Whittington S. G.* Monte-Carlo in statistical mechanics choosing between alternative transition matrices // Ibid.— 1977.— 24, N 2.— P. 150—158.

611. *Valleau J. P., Whtttington S. G.* A guide to Monte-Carlo for statistical mechanics : 1. Highiways // Statist. Mech.— New York : Plenum, 1977.— Pt. A.— P. 137—168.
612. *Valeau J. P., Torrie G. M.* A guide to Monte-Carlo for statistical mechanics. 2. Byways // Ibid.— 1984.— P. 169—194.
613. *Vanderkooy J., Cuthbert J. D., Peteh H. E.* Proton conduction in lithinum hydrasinium sulphate, Li (N_2H_2) SO // Can. J. Phys.— 1964.— 42.— P. 1871—1878.
614. *Verlet L.* Computer «Experiments» on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // Phys. Rev.— 1967.— **1**, N 1.— P. 98—103.
615. *Vtellard-Baron J.* The equation of state of a system of hard spherocylindres // Mol. Phys.— 1974.— 28, N 3.— P. 809—818.
616. *Vorontsov-Veliaminov P. N., Eliashevich A. M., Baraian J. C. et al.* Comparison of hypernetted chain equation and Monte-Carlo results for a system of charged hard spheres // J. Chem. Phys.— 1970.— 52, N 2.— P. 1013—1014.
617. *Wainwright T., Alder B. J.* Molecular dynamics computations for the hard sphere system // Nuovo Cim. Suppl. V.— 1958.— **9**, N 1.— P. 116—132.
618. *Waisman E., Henderson O., Lebovitz J. L.* Solution of the mean spherical approximation for the density profile hard sphere fluid near a wall // Mol. Phys.— 1976.— 32, N 5.— P. 1375—1381.
619. *Wallace B., Meyer J. H.* Critical isoterm of the He // Phys. Rev. A.— 1970.— 2, N 4.— P. 1610—1612.
620. *Walnajen G. E.* // Water: a comprehensive treatise / Ed. by J. Francs.— New York : Plenum, 1971.— Vol. 1, ch. 5.
621. *Watts R. O.* Monte-Carlo studies of liquid water // Mol. Phys.— 1974.— **28**, N 4.— P. 1069—1083.
622. *Watts R. O., Clementi E., Fromm J.* A theoretical study of the lithium fluoride molecule in water // J. Chem. Phys.— 1974.— **61**, N 7.— P. 2550—2555.
623. *Watts R. O.* The effect of ion pairs on water structure // Mol. Phys.— 1976.— 32, N 3.— P. 659—668.
624. *Watts R. O.* An accurate potential for deformable water molecules // Chem. Phys.— 1977.— 26, N 3.— P. 367—378.
625. *Watts R. O.* Polarization of water : Monte-Carlo studies // Ibid.— 1981.— 57.— P. 185—195.
626. *Weber T. A.* Dencity and compressibility of oxygen in the critical region // Phys. Rev. A.— 1970.— 2, N 6.— P. 2379—2388.
627. *Weber L. A., Stilllnger F. H.* Dynamical study of the $H_2O + H_2O$ neutralization reaction using the polarization model // Ibid.— 1978.— 77, N 7.— P. 4150—4155.
628. *Weberpals H., Spatschek K. H.* Dynamics of solitary waves in hydrogen-bonded chains // Ibid.— 1987.— 36.— P. 2946—2952.
629. *Wegner F. J.* Corrections to scalling laws // Phys. Rev. B.— 1972.— 5, N 11.— P. 111—123.
630. *Weiner J., Langley K. H., Ford H. G.* Experimental evidence for a departure from the law of the rectilinear diameter // Phys. Rev. Lett.— 1974.— 32, N 16.— P. 879—881.
631. *Wertheim M. S.* Integral equations in the theory of classical fluids // J. Math. Phys.— 1967.— 8, N 4.— P. 927—938.
632. *Whalley E. A.* A relation between infrared absorption of the O — H streching vibrations of ice // Chem. Phys. Lett.— 1978.— 53, N 3.— P. 449—451.
633. *Widom B., Rowlinson J. S.* New model for the study of liquidvapor phase transitions // J. Chem. Phys.— 1970.— 52, N 4.— P. 1670—1684.
634. *Wilson G. J., Chan R. K., Davidson D. W., Whalley E.* Dielectric properties of ices II, III, V and VI // Ibid.— 1965.— 43, N 7.— P. 2384—2391.
635. *Wilson K., Fisher M. E.* Critical exponents in 3,99 dimensions // Phys. Rev. Lett.— 1972.— 28, N 5.— P. 240—243.
636. *Wood D. W.* Computer simulation of water and aqueous solutions // Water. A. comprehensive treatise.— New York : Plenum, 1979.— P. 279—409.
637. *Wood D. W.* Computer studies on fluid system of hard-core particles //

Fundamental problems : Statist. mech. III.— Amsterdam : North-Holland, 1975.— P. 333—388.
638. *Wors O., Cole R. H.* Dielectric properties of ice. I // Ibid.— J. Chem. Phys.— 1969.— 51, N 4.— P. 1546—1551.
639. *Zabusky N. J., Kruskal M. D.* Interaction of solitons in a collisionless plasma and the ressurente of initial states // Phys. Rev. Lett.— 1965.— 15, N 6.— P. 240—243.
640. *Zemberg H. L., Stillinger F. H.* Central Force model of liquid water // J. Chem. Phys.— 1975.— 62, N 5.— P. 1677—1690.
641. *Zimmerman G. O., Chase C. E.* Ortobaric of He in the critical region // Phys. Rev. Lett.— 1967.— 19, N 4.— P. 151—154.
642. *Zolotaryuk A. V.* Kink models in biophysics // Biophysical aspects of cancer / Eds. J. Fiala, J. Pokorny.— Prague : Charles Univ., 1987.— P. 179—188.
643. *Zolotaryuk A. V., Spatschek K. H., Laedke E. W.* Stability of activation-barrier-lowring solitons // Phys. Lett. A.— 1984.— 101.— P. 517—520.
644. *Zundel G.* The Hydrogen Bonding : Recent developements in theory and experiments / Eds P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy.— Amsterdam : North-Holland, 1976.— P. 678—766.
645. *Zwanzig R. W.* High-temperature equation of by a perturbation method. I. Nonpolar gases // J. Chem. Phys.— 1954.— 22, N 8.— P. 1420—1426.
646. *Zwanzig R. W.* First-order phase transition in a gas of long thin rods // Ibid.— 1963.— 39, N 7.— P. 1714—1721.
647. *Zwanzig R. W.* Method for finding the density expansion of transport coefficients in gases // Phys. Rev.— 1963.— 129, N 1.— P. 486—494.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Антонченко Виктор Яковлевич
Давыдов Александр Сергеевич
Ильин Валерий Владимирович

ОСНОВЫ ФИЗИКИ ВОДЫ

Оформление художника *В. Г. Самсонова*
Художественный редактор *И. П. Антонюк*
Технический редактор *Б. М. Кричевская*
Корректоры *Л. Н. Лембак, Л. Г. Бузиашвили,*

ИБ № 295

Сдано в набор 12.07.90. Подп. в печ. 22.01.91.
Формат 60x90 1/16. Бум. тип. № 2. Обыкн. нов. гарн. Выс. печ.
Усл. печ. л. 42.0. Усл: кр.-отт. 44,0. Уч.-изд. л. 44,63,
Тираж 1000 экз. Заказ. 0—2470 Цена 10 р. 40 к.

Издательство «Наукова думка» 252601, Киев, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения
«Полиграфкнига» 252057, Киев, ул. Довженко, 3. в Нестеровской городской типографии. 292310,
Нестеров, Львовской обл., ул. Горького, 8. Зак. 417.