

УДК 669.046

Особенности симметрии пространства жидкого состояния вещества

А.М. Бакин^{*а}, В.П. Жереб^а, Л.А. Оборин^б

^а Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б Сибирский аэрокосмический университет
им. академика М.Ф. Решетнева,
Россия 660014, Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 31 ¹

Received 09.11.2012, received in revised form 16.11.2012, accepted 23.11.2012

В статье представлены результаты анализа связи геометрии пространства жидкого состояния вещества для случая плоской пятигранной сетки с его свободной энергией. Показано, что в растворе димеров с изменением температуры может иметь место фазовый переход первого рода.

Ключевые слова: жидкое состояние, двумерная жидкость, свободная энергия жидкости, компьютерное моделирование жидкого состояния.

Введение

Исследования многокомпонентных металлических и оксидных расплавов, проводившиеся во второй половине XX в. как в России [1, 2], так и за рубежом [3], показали наличие комплекса особенностей в поведении этих систем. К таким особенностям следует отнести:

- аномальное поведение макроскопических характеристик расплава, например, локальный максимум температурной зависимости вязкости; наличие гистерезиса свойств при нагревании и охлаждении;
- изменение оптических свойств расплава при нагревании;
- наличие особенностей в радиальном распределении молекул расплава по результатам рентгено- и нейтронографии;
- метастабильное фазообразование при перегревании и последующем охлаждении расплава.

Рассмотрение фазовых диаграмм стабильных и метастабильных равновесий в оксидных системах с точки зрения принципа соответствия – одного из важнейших методологических принципов физико-химического анализа – позволяет предположить, что метастабильное фазообразование может быть связано с некоторым мезоморфизмом в бинарном и многокомпонентном расплаве аналогично мезоморфизму в жидких кристаллах [2].

^{*} Corresponding author E-mail address: skywatcher@rambler.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Результаты и их обсуждение

Одним из хорошо зарекомендовавших себя способов описания мезоморфизма в жидких кристаллах является решеточная модель. Для описания плоской жидкости используется, как правило, регулярная прямоугольная или треугольная решетка. Однако, предполагая некоторую аналогию с мезоморфным состоянием, мы должны учитывать, что особенности бинарных жидких систем выражены слабо, что означает (в рамках нашего предположения) много меньший коэффициент упорядочения, чем у жидких кристаллов. Некоторые специфические свойства бинарных оксидных расплавов можно наблюдать и в других бинарных системах, например водных растворах олигомеров [4]. Это позволяет предположить, что в основе особенностей поведения бинарных жидких систем лежит сама геометрия распределения молекул. В 70-х годах были опубликованы работы Г.З. Пинскера [5], в которых он убедительно показал, что в жидкости при упорядочении (имея в виду ближний порядок) могут устойчиво существовать лишь некристаллографические группы симметрии. В плоском случае элементарной ячейкой является правильный пятиугольник, в трехмерном – дипирамида. Особенностью использованного в [5] описания структуры жидкого состояния был чисто геометрический подход, не позволявший проводить энергетическое рассмотрение. В нашей работе необходимо было получить исходя из этих симметричных представлений выражение для свободной энергии жидкости.

Для моделирования плоской двухкомпонентной жидкости нами была выбрана пятиугольная решетка, покрывающая плоскость с зазорами. Вторым компонентом бинарной жидкой системы является димер, образовавшийся в результате полимеризации в расплаве. По определению димер – это объект, занимающий два узла, соединенных связью. Будем рассматривать ситуацию, когда в одном узле графа может находиться только одна компонента димера. Пусть все димеры разбиты на классы $C_1, C_2, \dots, C_n$, что в нашей задаче будет означать их ориентацию. Каждому классу сопоставим вес $x_1, x_2, \dots, x_n$, имеющий смысл вероятности подобной ориентации димера. Тогда статсумма данной системы по определению равна

$$Z = \sum_L x_1^{g_1(L)} \cdot x_2^{g_2(L)} \dots x_n^{g_n(L)}, \quad (1)$$

где g – количество димеров данного типа в конфигурации L . Известно, что существует зависимость между димерной конфигурацией и членами разложения пфаффиана матрицы, описывающей решетку [6]. Весовые коэффициенты для элементов определим из общефизических соображений как

$$x_i = \zeta \cdot (\overline{W}, \overline{n}_i), \quad (2)$$

где $\overline{W}$ – вектор среднего поля (аналогично теории Вейсса или Мейера-Заупе), а ζ – константа взаимодействия.

Конфигурация расположения димеров на решетке описывается некоторой матрицей A . Эта матрица является циклической и может быть приведена к такому виду, чтобы на главной диагонали были расположены матрицы M размерности 5×5 , а вне главной диагонали – нули. Матрицы M отвечают возможностям расположения димера – внутри одной ячейки или на стыке двух ячеек. Пфаффиан этой матрицы удобно найти через соотношение

$$\|A\| = Pfaff(A^2). \quad (3)$$

Определитель A получим из соотношения с использованием вспомогательной матрицы λ :

$$\lambda = \sum_{s=1}^n A(s) \cdot e^{i \cdot s \cdot \varphi} \quad (4)$$

$$2 \cdot c(T) \cdot \ln(\|A\|) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln(\|\lambda\|) d\varphi_1 d\varphi_2$$

Пфаффиан будет пропорционален

$$P \sim (-x_1 \cdot (3 \cdot x_1^2 \cdot x_4^2 - 2 \cdot x_3 \cdot x_4^2 \cdot x_2 - 9x_1 \cdot x_3 \cdot x_5^2 +$$

$$+ 9 \cdot x_1^2 \cdot x_5^2 + x_4^2 \cdot x_2^2 + 3 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4^2 - 3 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4^2)) \cdot e^{\frac{C_1}{c(T)}}, \quad (5)$$

где $c(T)$ – температурная зависимость концентрации димеров в системе (в данном случае предполагаем, что количество полимеризованных молекул имеет квадратичную зависимость от температуры).

Решив численно самосогласованное уравнение для среднего поля, получим весовые коэффициенты $x_1, \dots, x_5$ и перейдем через статсумму [6] к свободной энергии системы.

$$F = T \cdot C_2 - \frac{C_3}{T - T_c}, \quad (6)$$

где C_1, C_2, C_3 – константы, зависящие от размера ячеек, дипольного момента димера, коэффициента взаимодействия и т.д.

Зависимость свободной энергии от температуры (6) имеет ярко выраженную особенность, которая позволяет предположить наличие фазового перехода первого рода.

Компьютерное моделирование методом Монте-Карло подтверждает образование заметных кластеров ориентационного упорядочения для димеров на решетке из пятиугольников. При этом на прямоугольных ячейках при тех же граничных условиях кластерообразование много менее выражено (коэффициенты ориентационного упорядочения $s = 0,21-0,35$ на пятиугольной решетке, $s = 0,05-0,12$ на прямоугольной).

Заключение

Мы предполагаем, что некоторые особенности поведения бинарных жидких систем могут быть хорошо описаны в рамках решеточной модели с некристаллографической симметрией. По нашему мнению, развитие идей Г.З. Пинскера может быть весьма плодотворным для понимания особенностей жидкого состояния в целом, а также для количественного описания структурного и энергетического состояния металлических, оксидных и сульфидных расплавов.

Список литературы

- [1] Баум Б. А. Металлические жидкости. М. : Наука. 120 с.
- [2] Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. Москва : МАКС Пресс, 2003. 162 с.

[3] *Roberts C.J., Debenedetti P.G.* Polyamorphism and Density Anomalies in Network-Forming Fluids: Zeroth- and First-Order Approximations // *J. Chem. Phys.*, 1996. V. 105. P. 658.

[4] *Бакин А.М., Жереб В.П.* Моделирование природы мезоморфизма в жидкостях // Сб. Решетневские чтения: материалы XIII международной научной конференции // Красноярск : СибГАУ, 2009. Ч. 1. С. 310-312.

[5] *Пинскер Г.З.* Двумерная жидкость. Сообщение I // *Журнал структурной химии*. 1974. Т. 15. № 6. С. 1055-1062.

[6] *Applied combinatorial mathematics*. Editor E. Beckenbach. New York : John Wiley and Sons, 1964. 628 p.

Special Features Symmetry of the Space of Liquid State

**Andrey M. Bakin^a,
Vladimir P. Zhereb^a and Lev A. Oborin^b**

^a *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, Russia 660041*

^b *Siberian State Aerospace University
named after academician M.F. Reshetnev
31 Krasnoyarsky Rabochy, Krasnoyarsk, Russia 660014*

In the article the results of the analysis of the connection of the geometry of the space of the liquid state of substance for the case of flat pentahedral grid with its free energy are represented. It is shown that in the solution of dimers with a change in the temperature the first-order transition can occur.

Keywords: liquid state; two-dimensional liquid; free energy of liquid; the computer simulation of the liquid state.
