

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Я. САМОЙЛОВ

**О ПРИРОДЕ ПОБОЧНЫХ МАКСИМУМОВ НА КРИВЫХ
РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ЖИДКОСТЕЙ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 31 V 1948)

Согласно современным представлениям тепловое движение атомов в одноатомных жидкостях может быть разложено на два вида движений⁽¹⁾. С одной стороны, атомы колеблются около временных положений равновесия в ближних порядках жидкости. С другой стороны, время от времени они скачкообразно перемещаются из одного положения равновесия в другое. Последний вид движений может быть назван трансляционным движением.

Строение одноатомных жидкостей наиболее непосредственным образом описывается кривыми радиального распределения атомов, вычисляемыми из экспериментальных кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей⁽²⁾. Как известно, площадь под кривой распределения в любом интервале расстояний определяет среднее число атомов, находящихся от выбранного атома на расстояниях из этого интервала. Максимумы кривых распределения соответствуют равновесным расстояниям между атомами и поэтому определяют радиусы координационных сфер в жидкости. Как уже отмечалось⁽³⁾, с трансляционным движением атомов связано существование в структуре жидкости локальных разрежений или так называемых „дырок“, т. е. мест, откуда атом ушел, но на его место еще не пришел другой атом. На кривых радиального распределения существование локальных разрежений приводит к уменьшению площади под первым максимумом. С ростом температуры трансляционное движение усиливается*, в связи с чем растет число локальных разрежений в жидкости. Поэтому площадь под первым максимумом кривых распределения уменьшается с ростом температуры⁽³⁾. Вместе с тем максимум размывается.

В настоящей заметке будет показано, что картина трансляционного движения атомов в одноатомных жидкостях может быть существенно уточнена в связи с рассмотрением побочных максимумов на кривых распределения. Так могут быть названы, в отличие от главных **, максимумы, которые по своим размерам меньше главных и часто целиком лежат ниже параболы, отвечающей вполне беспорядочному распределению атомов. На кривых распределения побочные максимумы располагаются между первым и вторым главными максимумами. На кривых для аргона, полученных Эйзенштейном и Гингричем⁽²⁾, побочный максимум расположен около 5 Å; на

* Атомы чаще совершают скачки из одного положения равновесия в другое, и, соответственно, растет среднее число атомов жидкости, перемещающихся между положениями равновесия.

** Терминология Кэмпбелла и Гильдебранда⁽⁴⁾.

кривых для ксенона, полученных Кэмпбеллом и Гильдебрандом ⁽²⁾ — около 6 Å, для ртути ⁽⁴⁾ — около 4 Å. Эти максимумы, повидимому, представляют достаточно общее явление, свойственное кривым распределения для многих одноатомных жидкостей. Выделять и особо рассматривать побочные максимумы целесообразно, конечно, не в связи с их малыми размерами, а в связи с их особым поведением с изменением температуры и давления, отличным от поведения соседних максимумов. Сам термин „побочный“ максимум, как будет видно из дальнейшего, оправдывается происхождением этих максимумов.

В 1943 г. Кэмпбеллом и Гильдебрандом ⁽⁴⁾ было высказано предположение о происхождении побочных максимумов, связывающее их с трансляционным движением атомов. Атом, перемещаясь из положения равновесия в первой координационной сфере в положение равновесия во второй координационной сфере, преодолевает известный потенциальный барьер. Где-то между сферами (на вершине потенциального барьера) скорость атома наименьшая. Атом в этом положении как бы задерживается, чему и соответствует появление побочного максимума.

Такая интерпретация побочных максимумов не может считаться удовлетворительной. Не говоря уже об ее схематичности, с ней не вяжется тот факт, что в случае веществ, обладающих в твердом состоянии и, следовательно, в жидкости структурой плотнейшей упаковки (Ag, Xe), положение побочного максимума соответствует второй координационной сфере, а следующий, главный максимум соответствует уже третьей сфере ⁽²⁾ *. Примерно такое же соотношение наблюдается в случае ртути ⁽⁴⁾ **. По Кэмпбеллу и Гильдебранду второй, главный максимум должен был бы соответствовать второй равновесной сфере.

Можно было бы думать, что максимумы, выделяемые как побочные, просто связаны со второй координационной сферой. Ведь координационной сфере совсем не обязательно должен соответствовать максимум, лежащий выше параболы вполне беспорядочного распределения: по сравнению с беспорядочным распределением координационная сфера может характеризоваться как избытком, так и недостатком атомной плотности. Однако особое поведение побочных максимумов с изменением температуры и давления говорит о том, что связывать их обычным образом со второй координационной сферой нельзя. Дело в том, что с ростом температуры побочные максимумы не только не размываются, но становятся более резко выраженными. Это обнаруживается в тех случаях, когда их изменение с температурой может быть прослежено достаточно подробно (Ag, Hg). Побочный максимум в случае аргона при низшей температуре лежит целиком ниже параболы беспорядочного распределения, тогда как с ростом температуры поднимается выше ее. То же наблюдается в случае ртути. В случае ксенона можно видеть влияние давления на побочный максимум. При переходе от кривой для -90°C и 2,5 атм. к кривой для -90°C и 130 атм. побочный максимум обращается в почти горизонтальный участок кривой ⁽²⁾ ***. Если бы побочный максимум был связан главным образом со второй, равновесной, координационной сферой, то рост давления, который в случае плотнейшей упаковки может вести, очевидно, только к боль-

* Координационные сферы в твердом аргоне расположены при 3,84 Å (12 атомов), 5,43 Å (6 атомов), 6,64 Å (24 атома), 7,68 Å (12 атомов) и т. д.

** Здесь, правда, побочному максимуму, так же как и главному, соответствует в твердом теле не одна, а две близко расположенные координационные сферы.

*** Площадь под первым максимумом с ростом давления увеличивается.

шей упорядоченности, повел бы к увеличению максимума. Таким образом следует, как это делают Кэмпбелл и Гильдебранд, связывать побочные максимумы именно с перемещающимися атомами. Тем не менее кажется, что в настоящее время можно предложить более вероятную интерпретацию этих максимумов.

Атом, сошедший с положения равновесия, рано или поздно снова попадает в положение равновесия. Однако такой, начавший перемещаться атом может оказаться по отношению к своим соседям в одной из пустот, неизбежно имеющих при любом равновесном расположении окружающих его атомов*.

Возможность попадания частиц жидкости в пустоты, образованные расположением окружающих частиц, была указана впервые Д. И. Менделеевым (5). В настоящей заметке точка зрения Менделеева распространяется на движение атомов в одноатомной жидкости.

Размеры пустот в одноатомных жидкостях, как правило, меньше размеров атомов. Поэтому атом, попавший в пустоту, раздвигает атомы, которые ее окружают. Это раздвигание, очевидно, ведет к появлению новых междоатомных расстояний, которых при равновесной укладке атомов могло и не быть. Однако, находясь в положении, соответствующем пустоте, атом нарушает равновесное расположение соседних атомов в меньшей степени, чем если бы он находился по отношению к ним в любом другом положении. Пустотам отвечают как бы относительные минимумы потенциальной энергии атомов. Соответственно перемещающийся атом, попав в пустоту, может в ней некоторое время задержаться. Нетрудно убедиться, что появление побочных максимумов на кривых распределения может быть связано именно с задержками атомов в пустотах. Для этого надо установить, что среди расстояний, возникающих при раздвигании пустот, есть расстояния, соответствующие положениям этих максимумов, т. е. в частности, что в случае структуры плотнейшей упаковки появляются расстояния, равные радиусу второй координационной сферы.

Последнее обнаруживается сразу, если принять, что весьма вероятно, в структуре плотнейшей упаковки за пустоты, в которых задерживаются перемещающиеся атомы, октаэдрические пустоты (6). Расстояние от центра такой пустоты до центров окружающих ее атомов равно $a\sqrt{2}/2$, где a — ближайшее расстояние между атомами. Атом, попав в пустоту, чтобы в ней поместиться, т. е. чтобы указанное расстояние стало равным a , должен раздвинуть ее в $\sqrt{2}$ раз. При этом атомы, окружающие пустоту, бывшие раньше ближайшими соседями, теперь окажутся раздвинутыми на расстояние $a\sqrt{2}$ (расстояние, появляющееся при раздвигании). Но это как раз и есть радиус второй координационной сферы. Таким образом, с попаданием атома в октаэдрическую пустоту связано появление расстояния, равного радиусу второй координационной сферы. Но кроме того, при этом пропадает часть таких расстояний: расстояний между атомами, окружающими пустоту, по диагонали октаэдра (это расстояние становится равным $2a$, т. е. выходит за пределы даже третьей координационной сферы). Однако вновь появляется больше расстояний $a\sqrt{2}$, чем их пропадает: до попадания атома в пустоту, при равновесном расположении, на 6 атомов было 3 расстояния $a\sqrt{2}$ (по диагоналям октаэдра), тогда как после попадания на 7 атомов становится 12 таких расстояний (по ребрам октаэдра). Поэтому с ростом температуры, когда растет число перемещающихся атомов и соответственно число атомов, попавших в пустоты, побочные максимумы должны расти. Наоборот,

* Здесь имеется в виду, понятно, только среднее расположение атомов жидкости, постоянно перемещающихся друг относительно друга.

с ростом давления, когда затрудняется раздвигание атомами пустот, согласно приведенной интерпретации, побочные максимумы должны уменьшаться. Такие изменения на самом деле и наблюдаются.

Приведенные соображения относятся к происхождению побочных максимумов на кривых распределения жидкостей, обладающих структурой плотнейшей упаковки. Можно думать, что некоторые одноатомные жидкости имеют структуру, отличную от плотнейшей. Так например, в случае щелочных металлов можно предполагать объемно-центрированную кубическую структуру. Однако на кривых распределения для щелочных металлов (Li, Na) имеются максимумы, положение которых соответствует приблизительно $a\sqrt{2}$. В твердом теле им не отвечает ни одна координационная сфера. Эти максимумы можно интерпретировать как появление у указанных металлов сразу после плавления структуры плотнейшей упаковки.

На основании сказанного в настоящей заметке может быть уточнена картина трансляционного движения атомов в одноатомных жидкостях. Перемещение атомов из одного положения равновесия в другое происходит с задержками в пустотах, образованных равновесным расположением атомов, окружающих перемещающийся атом*.

Вместе с тем углубляется аналогия между жидкостями и кристаллами, поскольку оказывается, что и в случае жидкостей можно говорить о пребывании атомов как в положениях равновесия, так и в пустотах структуры.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
19 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945.
² Н. С. Гингрич, Усп хим., **15**, 297 (1946). ³ О. Я. Самойлов, ЖФХ, **20**, 1411 (1946). ⁴ J. A. Campbell and J. H. Hildebrand, J. Chem. Phys., **11**, 330 (1943). ⁵ Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, СПб, 1887, стр. 181—83 (§ 55). ⁶ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, изд. АН СССР, 1947, гл. II; А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, изд. АН СССР, 1940, стр. 225.

* Это не значит, что не могут происходить перемещения непосредственно из одного положения равновесия в другое, однако задержки в пустотах, повидимому, весьма вероятны.