

УДК 541.1+530.14

В.П. МАЛЫШЕВ, А.М. ТУРДУКОЖАЕВА

О СВОБОДНЫХ (НЕАССОЦИИРОВАННЫХ) ЧАСТИЦАХ В ЖИДКОСТИ

(Представлена академиком НАН РК С.М. Коожахметовым)

В статье на примере металлов в соответствии с концепцией хаотизированных частиц рассмотрена возможность объяснения парадокса квазикристаллического состояния вещества вблизи точки кристаллизации с сохранением его жидкотекучести.

Состояние жидкости с точки зрения концепции хаотизированных частиц определяется соотношением их трех разновидностей – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных, присутствующих в каждом из агрегатных состояний вещества (твердом, жидком и газообразном), но в жидком представленных наиболее соразмерно вплоть до практического равенства их долей в точке кипения [1-4]. С этим связана особая сложность, многогранность свойств жидкости.

Например, некоторое доминирование кристаллоподвижных частиц в точке кристаллизации объясняет предрасположенность и переход к твердому состоянию именно благодаря критическому уровню их доминирования, близкому к пропорции золотого сечения ($\sim 62:38$). Убыль доли этих частиц по мере повышения температуры вполне коррелирует с таким же изменением вязкости жидкости [5]. Самое главное то, что кристаллоподвижные частицы, будучи наименее энергоемкими по сравнению с другими разновидностями хаотизированных частиц, способствуют формированию виртуальных кластеров твердой фазы в жидкости, группирующихся по вероятностному закону [6].

Этот закон выражается уравнением

$$P_{crm,n} = P_{crm}^n (1 - P_{crm}), \quad (1)$$

где $P_{crm,n}$ – доля кластеров, сгруппированных из n кристаллоподвижных частиц; P_{crm} – общая доля кристаллоподвижных частиц среди жидкок- и пароподвижных.

Для определенного значения P_{crm} содержание n -частичных кластеров находится в сильной убывающей показательной зависимости от n , из которой следует также, что доля одночастичных

кластеров всегда оказывается наибольшей и выражается равенством

$$P_{crm,1} = P_{crm} (1 - P_{crm}). \quad (2)$$

Одночастичные кластеры отличаются от остальных тем, что они в составе кристаллоподвижных частиц, являющихся по определению подбарьерными по отношению к теплоте плавления ΔH_m [1]

$$P_{crm} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right), \quad (3)$$

оказываются наиболее устойчивыми и энергоемкими. Они служат как бы переходным звеном к надбарьерным по теплоте плавления частицам – жидкоподвижным и пароподвижным, являющимися a priori также неассоциированными в жидкости с общей их долей

$$P_{lqm+vm} = 1 - P_{crm} = \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right). \quad (4)$$

Таким образом, в жидкости содержится определенное множество одиночных частиц, которые ввиду своей неассоциированности должны определять собственно свободное поведение жидкости – ее растекаемость и способность принимать форму вмещающего сосуда. Назовем эти частицы свободными (free) и долю их выразим как

$$\begin{aligned} P_{fr} &= P_{crm,1} + P_{lqm+vm} = P_{crm} (1 - P_{crm}) + \\ &+ 1 - P_{crm} = 1 - P_{crm}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Соответственно, температурная зависимость этой доли с учетом (3) будет равна

$$P_{fr} = 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \right]^2. \quad (6)$$

Интересно проанализировать эту зависимость для точки кристаллизации, т.е. при температуре плавления, для которой имеются справочные данные по ΔH_m и T_m .

В этом случае зависимости (3) и (6) выражаются через энтропию плавления с учетом равенства $\Delta S_m = \Delta H_m/T_m$ как

$$P_{crm,m} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT_m}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} P_{fr} &= 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT_m}\right) \right]^2 = \\ &= 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right) \right]^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Ранее при анализе зависимости (7) с использованием для наиболее однотипных простых веществ – металлов – известного постоянства $\Delta S_m \approx const$, а с учетом только позиционной составляющей энтропии с ее вкладом в общую энтропию плавления более 90 % – выражения $\Delta S_m \approx R$ [7], была получена инвариантная доля идеально хаотизированных кристаллоподвижных частиц, равная

$$P_{crm,m,id} = 1 - \exp(-R/R) = 1 - e^{-1} \approx 0,63. \quad (9)$$

Близость полученной величины к пропорции золотого сечения по отношению к другим хаотизированным частицам по преимуществу кристаллоподвижных частиц по-новому объясняла квазикристаллическое состояние жидкости в точке кристаллизации, но как-то не увязывалась с сохранением при этом и текучего состояния.

Разрешение этого парадокса нашлось в анализе равенства (8) для свободных частиц также для идеального условия хаотизации при плавлении, т.е. $\Delta S_m \approx R$:

$$\begin{aligned} P_{fr,m,id} &= 1 - [1 - \exp(-R/R)]^2 = \\ &= 1 - (1 - e^{-1})^2 \approx 0,600! \end{aligned} \quad (10)$$

Этот инвариант также близок к пропорции золотого сечения, но в данном случае по соотношению со всеми ассоциированными частицами.

Выходит, в точке кристаллизации жидкость при всей своей кристаллоподобности должна по тем же основаниям ввиду преобладания неассоциированных частиц сохранять и текучесть!

Конечно, пропорция золотого сечения – не фетиш, и в ней содержится вполне понятный здравый смысл по неподавляющему преимуществу одной из сторон, обеспечивающей то или иное качественное состояние системы. Видимо, эта пропорция и определяет то самое количество, которое отделяет одно качественное состояние системы от другого. Разумеется, в общем случае нужно учитывать и уровень организации, сложность системы, в связи с чем значения инвариантов будут закономерно изменяться, образуя, так сказать, соответствующее пространство золотых сечений [8, 9], но для простых систем вполне достаточно оперировать классическим «золотом».

Обнаруженное перекрытие зон кристаллоподобных и свободных частиц, как оказалось, в свою очередь может быть подчинено пропорции золотого сечения, причем с абсолютной строгостью. Так, если задать долю свободных частиц равной доле кристаллоподвижных частиц, $P_{fr} = P_{crm}$, то с учетом (5) получим уравнение

$$1 - P_{crm}^2 = P_{crm}, \quad (11)$$

которое в форме

$$P_{crm}^2 + P_{crm} - 1 = 0 \quad (12)$$

имеет положительный корень, строго равный пропорции золотого сечения (golden section) по доминирующей составляющей, P_{gs} :

$$P_{crm} = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} = 0,6180... = P_{gs}. \quad (13)$$

Важно, что этот результат непосредственно следует из закона распределения кластеров по размерам (1), который выведен двумя независимыми путями – по вероятности соударений частиц и по разложению функции $(1-x)^{-1}$ в ряд [10], и из представлений о существовании определенной доли подбарьерных частиц на основе распределения Больцмана, без обязательной привязки к какому-либо единственному барьера. Другими словами, если в качестве энергетического барьера деструкции кристалла брать не теплоту плавления ΔH_m , а, например, запас тепловой энергии в точке плавления, RT_m , или энергию кристаллической решетки, то все вышеприведенные вык-

ладки и результаты останутся неизменными относительно энергетического барьера «плавление-кристаллизация». Подобная инвариантность преобразований свидетельствует о существовании какого-то закона сохранения жидкого состояния. Во всяком случае, доля свободных частиц в этом законе должна иметь определяющее значение.

Пока же вновь обратимся к точке кристаллизации, для которой доля свободных частиц в идеальном случае должна быть близка к значению $P_{fr,m,id} \approx 0,600$. Результаты расчетов для 64 типичных металлов по их надежным значениям ΔH_m и T_m из справочника [11] с дополнением данными и для точки кипения T_b приведены в таблице 1.

Среднее значение $P_{fr,m}$ составило 0,590 со среднеквадратической ошибкой $\pm 0,109$. Практическое совпадение с идеальной величиной $P_{fr,m,id} \approx 0,600$ вполне объяснимо тем, что, как отмечалось выше, типичные металлы по энтропии плавления в наибольшей мере близки к «чистой хаотизации» в процессе разупорядочения при плавлении без существенных помех за счет вкладов в ΔS_m электронной и позиционной составляющих, которые вызываются изменением характера связи и структуры кристалла в сравнении с расплавом [12].

Тем не менее найденная средняя величина получена с заметным разбросом, в некоторых случаях довольно существенным. Например, для галлия (помечен звездочкой) $P_{fr,m} = 0,205$. Поэтому необходимо оценить статистическую однородность рассматриваемого множества, а вместе с тем и представительность среднего значения. Для этого можно использовать критерий Налимова [13, 14]:

$$r_{\max_{\min}} = \frac{|\bar{x} - x_{\max_{\min}}|}{S(x) \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \leq r_{cr}, \quad (14)$$

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (15)$$

где $x_{\max_{\min}}$ – минимаксная величина множества, \bar{x} – среднее значение, $S(x)$ – среднеквадратическая ошибка, n – объем множества. Нормативные табличные значения критерия Налимова r_{cr}

для 5 % уровня значимости приведены в работе [14], которые нами аппроксимированы с точностью до 5 % к уравнению

$$r_{cr} = 1,483(n-2)^{0,187}, \quad (16)$$

где $n-2$ – число степеней свободы критерия Налимова.

Для множества из 64 типичных металлов с $x_{\max_{\min}} = 0,205$ (для галлия) оказалось, что

$$r_{\max_{\min}} = 3,550 > r_{cr} = 3,209.$$

Следовательно, множество не однородно и требуется исключение «выскакивающего» значения, т.е. данных по галлию. Это указывает на принадлежность галлия скорее к полуметаллам, чем к типичным металлам, и согласуется с его особыми свойствами. Так, например, он способен при охлаждении оставаться в жидком состоянии до -40°C при равновесной точке плавления 30°C и является в интерметаллических соединениях проводником, образуя также со щелочными металлами высокотемпературные соединения [11].

Исключение галлия и сокращение множества до $n=63$ приводит к среднему значению $P_{fr,m} = 0,596$, т.е. еще ближе к идеальному показателю (0,600) с соответствующим уменьшением среднеквадратической ошибки до $\pm 0,099$. В этом множестве минимаксной величиной оказывается доля свободных частиц для олова с $P_{fr,m} = 0,337$. По этим данным нашли

$$r_{\max_{\min}} = 2,648 < r_{cr} = 3,189.$$

Соблюдение критерия однородности указывает на представительность среднего значения и на неслучайность близости его к идеальной норме. Тем самым получает подтверждение плодотворность концепции хаотизированных частиц для объяснения парадокса квазикристаллического состояния вещества вблизи точки кристаллизации с сохранением его жидкотекучести.

Что касается доли свободных частиц в расплаве вблизи точки кипения, то эта доля становится подавляющей, составляя в среднем 0,835. На практике выплавка металлов производится с небольшим перегревом против точки плавления, т.е. в области квазикристаллического состояния, ничуть не препятствуя розливу их в формы любой сложности вплоть до художественных скульптур.

Таблица 1. Термогравиметрические характеристики металлов
 доля кристаллоподвижных частиц в точках плавления ($P_{crm,m}$) и кипения ($P_{crm,b}$)
 и соответствующие им доли свободных частиц ($P_{fr,m}$ и $P_{fr,b}$) в расплавах типичных металлов

Элемент	DH_m	T_m	$P_{crm,m}$	$P_{fr,m}$	T_b	$P_{crm,b}$	$P_{fr,b}$
<i>Li</i>	2887	454	0,535	0,714	1611	0,194	0,962
<i>Be</i>	14646	1560	0,677	0,542	2723	0,476	0,773
<i>Na</i>	2690	371	0,582	0,662	1166	0,242	0,941
<i>Mg</i>	8682	922	0,678	0,541	1380	0,531	0,718
<i>Al</i>	10506	933	0,742	0,450	2793	0,364	0,868
<i>K</i>	2325	337	0,564	0,682	1033	0,237	0,944
<i>Ca</i>	8673	1125	0,604	0,635	1757	0,448	0,800
<i>Sc</i>	16118	1817	0,656	0,570	3109	0,464	0,785
<i>Ti</i>	17155	1943	0,654	0,572	3442	0,451	0,797
<i>V</i>	17596	2190	0,620	0,616	3665	0,439	0,808
<i>Mn</i>	14668	1517	0,687	0,527	2392	0,522	0,728
<i>Fe</i>	15190	1811	0,635	0,596	3145	0,441	0,806
<i>Co</i>	15509	1767	0,652	0,575	3230	0,439	0,808
<i>Ni</i>	17727	1728	0,709	0,498	3187	0,488	0,762
<i>Cu</i>	15186	1356	0,740	0,453	2846	0,474	0,776
<i>Zn</i>	7193	693	0,713	0,491	1180	0,520	0,730
<i>Ga*</i>	5590	303	0,891	0,205	2478	0,238	0,944
<i>Rb</i>	2344	313	0,594	0,647	959	0,255	0,935
<i>Sr</i>	10042	1043	0,686	0,530	1655	0,518	0,732
<i>Y</i>	11397	1793	0,534	0,714	3610	0,316	0,900
<i>Zr</i>	20920	2125	0,694	0,518	3121	0,553	0,694
<i>Nb</i>	27555	2742	0,701	0,508	5115	0,477	0,773
<i>Mo</i>	36649	2893	0,782	0,388	4903	0,593	0,648
<i>Tc</i>	22793	2473	0,670	0,551	4647	0,446	0,801
<i>Ru</i>	22518	2523	0,658	0,567	4350	0,463	0,785
<i>Rh</i>	22598	2239	0,703	0,506	3900	0,502	0,748
<i>Pd</i>	16703	1827	0,667	0,555	3150	0,471	0,778
<i>Ag</i>	11283	1235	0,667	0,555	2443	0,426	0,818
<i>Cd</i>	6407	594	0,727	0,472	1039	0,524	0,726
<i>In</i>	3269	429	0,600	0,640	2241	0,161	0,974
<i>Sn</i>	7070	505	0,814	0,337	2543	0,284	0,919
<i>Cs</i>	2133	302	0,573	0,672	943	0,238	0,943
<i>Ba</i>	7657	983	0,608	0,630	1913	0,382	0,854
<i>La</i>	6209	1193	0,465	0,784	3727	0,182	0,967
<i>Ce</i>	5184	1077	0,440	0,807	3723	0,154	0,976
<i>Pr</i>	6921	1205	0,499	0,751	3783	0,198	0,961
<i>Nd</i>	7143	1297	0,484	0,765	3303	0,229	0,948
<i>Pm</i>	12552	1443	0,649	0,579	3273	0,370	0,863
<i>Sm</i>	8634	1346	0,538	0,711	2051	0,397	0,842
<i>Eu</i>	9235	1099	0,636	0,595	1713	0,477	0,772
<i>Gd</i>	10215	1585	0,539	0,709	3553	0,292	0,915
<i>Tb</i>	10306	1626	0,533	0,715	3314	0,312	0,903
<i>Dy</i>	10433	1682	0,526	0,724	2860	0,355	0,874
<i>Ho</i>	14161	1743	0,624	0,611	2980	0,435	0,810
<i>Er</i>	10977	1795	0,521	0,729	3130	0,344	0,882
<i>Tm</i>	17681	1818	0,690	0,525	2220	0,616	0,620
<i>Yb</i>	7666	1094	0,569	0,676	1484	0,463	0,786
<i>Lu</i>	11941	1936	0,524	0,726	3588	0,330	0,891
<i>Hf</i>	24058	2503	0,685	0,530	5498	0,409	0,833
<i>Ta</i>	31425	3270	0,685	0,531	5560	0,493	0,757
<i>W</i>	35360	3653	0,688	0,527	6173	0,498	0,752
<i>Re</i>	33145	3463	0,684	0,533	5873	0,493	0,757
<i>Os</i>	26803	3320	0,621	0,614	5273	0,457	0,791
<i>Ir</i>	26359	2720	0,688	0,526	4850	0,480	0,770
<i>Pt</i>	19697	2045	0,686	0,529	4100	0,439	0,807
<i>Au</i>	12685	1338	0,680	0,537	3220	0,377	0,858
<i>Hg</i>	2343	234	0,700	0,510	630	0,360	0,870
<i>Tl</i>	4313	576	0,594	0,648	1730	0,259	0,933
<i>Pb</i>	4777	601	0,616	0,621	2018	0,248	0,939
<i>Fr</i>	2093	300	0,568	0,678	950	0,233	0,946
<i>Ac</i>	14309	1470	0,690	0,524	3570	0,383	0,854
<i>Pa</i>	14648	1848	0,615	0,622	4503	0,324	0,895
<i>Np</i>	5190	917	0,494	0,756	4360	0,133	0,982
<i>Cm</i>	14600	1613	0,663	0,560	3465	0,398	0,842
			ср. зн.:	0,596	ср. зн.:	0,835	

ЛИТЕРАТУРА

1. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества // Вестник КазНУ, сер. хим. 2004. № 3(35). С. 53-67.
2. Malyshев V.P., Nurmagambetova A.M. United interpretation of aggregate substance conditions by degree of its chaotization // Eurasian Physical technical journal. 2004. Vol. 1. № 2. P. 10-14.
3. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Энтропийно-информационные инварианты устойчивости в точках плавления и кипения металлов // Автоматика-Информатика. 2004. № 1-2(14-15). С. 14-20.
4. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Единая трактовка агрегатных состояний вещества по степени их хаотизации // Тяжелое машиностроение. 2005. № 9. С. 38-40.
5. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Вязкость жидких металлов в отображении концепцией хаотизированных частиц // Комплексное использование минерального сырья. 2004. № 6. С. 81-90.
6. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукоожаева А.М., Сулейменов Т. Основные понятия и зависимости в концепции хаотизированных частиц // Вестник инженерной академии. 2009. № 1. С. 71-85.
7. Малышев В.П., Абдрахманов Б.Т., Нурмагамбетова А.М. Плавкость и пластичность металлов. М.: Научный мир, 2004. 148 с.
8. Сороко Э.М. Структурная гармония систем. Минск: Наука и техника, 1984. 264 с.
9. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. Алматы: Фылым, 1994. 376 с.
10. Малышев В.П., Турдукоожаева А.М. Равновесная самоорганизация наноразмерных кластеров твердой фазы в жидкости // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 4: С. 4-7; № 5: С. 3-6.
11. Свойства элементов: Справ. изд. В 2-х кн. // Под ред. Дрица М.Е. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2003. 904 с.
12. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 309 с.
13. Налимов В.В. Теория эксперимента. М.: Наука, 1971. 207 с.
14. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. М.: Химия, 1972. 486 с.

Резюме

Макалада бейберекет бөлшектер тұжырымдамасы бойынша кристалдану нұктесіне жақын жерде заттың сүйікағымдылығын сактай отырып квазикристалды күйде болу оғаш көрінісін түсіндіру мүмкіндігі металдар мысалында карастырылған.

Summary

In the article on an example of metals according to the concept chaotical particles the opportunity an explanation of paradox quasi-crystalline state of substance near to a point of crystallization with maintenance of its fluidity is viewed.