

На правах рукописи

Куц Дмитрий Анатольевич

**СТАТИСТИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ
ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Специальность 01.04.07 — "Физика конденсированного состояния"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2014

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет" (НИУ).

Научный руководитель – Воронцов Александр Геннадьевич,
кандидат физико-математических наук.

Официальные оппоненты: Попель Петр Станиславович,
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики и математического
моделирования ФГБОУ ВПО "Уральский госу-
дарственный педагогический университет".

Юрьев Анатолий Аркадьевич,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник ФГБУН "Институт
металлургии" УрО РАН.

Ведущая организация – ФГБОУ ВПО "Челябинский государственный
университет".

Защита состоится 19 ноября 2014 года, в 14.00, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет" (НИУ) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С текстом диссертации можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет" (НИУ), а также по адресу: <http://www.susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/kuc-dmitriy-anatolevich>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря.

Автореферат разослан " ____ " октября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д. т. н., профессор

Роцин В.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Объект исследования и актуальность работы.

Изучение структуры неупорядоченных систем является важной задачей физики конденсированного состояния. Простые жидкости (межчастичный потенциал взаимодействия в которых можно считать парным, сферически симметричным и ненасыщаемым) образуют широкий класс таких систем. К простым жидкостям относят сжиженные инертные газы и некоторые молекулярные жидкости, например, жидкие O_2 , N_2 , CO_2 , а также расплавы металлов. Подобные вещества используются в промышленности как высокотемпературные теплоносители, в технологиях суперкритической экстракции, применяются как активные среды в технологиях синтеза и модифицирования полимеров и т.д. Возможность варьирования их физико-химических свойств путем изменения термодинамических параметров используется как дополнительный способ воздействия на ход технологических процессов. Обычно считается, что свойства неупорядоченной фазы должны монотонно зависеть от внешних условий, но в жидкой фазе простых систем наблюдаются аномалии температурных зависимостей различных физических свойств, при этом вопрос описания структурных изменений остается нерешенным.

Экспериментальное изучение структуры жидкого состояния основано на данных дифракционных экспериментов и затруднено несовершенством методик измерений, которые не позволяют найти закономерности взаимного расположения более двух частиц. Дополнить результаты эксперимента можно данными, полученными методами компьютерного моделирования, т.к. компьютерные модели содержат информацию о положении всех частиц системы. При этом анализ такой информации в случае неупорядоченных систем остается нетривиальной задачей. К настоящему моменту разработано множество способов анализа структуры компьютерных моделей неупорядоченных веществ, но подобные методы являются малочувствительными к изменениям структуры, происходящим в жидкой фазе вдали от точки плавления. Цель настоящей работы заключается в установлении статистико-геометрических закономерностей в структуре однокомпонентных простых жидкостей, находящихся при разных термодинамических условиях, охватывающих весь диапазон существования жидкой фазы.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1) разработать метод анализа атомной структуры простых жидкостей, основанный на разбиении Вороного – Делоне и пригодный для изучения систем любой плотности;

2) исследовать структуры жидкой фазы простых систем с разным характером межчастичного взаимодействия (модель твердых сфер, модель Леннард-Джонса, модели металлических расплавов) в широком диапазоне температур и плотностей;

3) проследить связь между изменениями свойств простых жидкостей и изменениями их структуры.

Научная новизна:

1) впервые предложен метод анализа структуры однокомпонентных простых жидкостей, пригодный для количественного сравнения их структур во всем диапазоне существования жидкой фазы;

2) для простых жидкостей вдали от точки плавления впервые обнаружена связь между изменением атомной структуры и поведением динамических характеристик системы;

3) для расплавов металлов вдали от точки плавления впервые обнаружена связь между статистико-геометрическими параметрами, характеризующими структуру, и особенностями температурных зависимостей их физических свойств.

Практическая и научная ценность работы состоит в том, что в ней развит новый метод анализа структуры однокомпонентных простых жидкостей, обладающий количественной точностью и общностью для систем с разными потенциалами межчастичного взаимодействия. Использование предложенного в работе метода позволило обнаружить, что в простых жидкостях происходит качественное изменение структуры, которое проявляется в нетипичном поведении некоторых атомных и электронных свойств. Это должно учитываться при разработке теоретических основ технологий, использующих жидкую фазу при таких условиях.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1) метод анализа и сравнения структуры однокомпонентных простых жидкостей, пригодный для использования во всем диапазоне существования жидкой фазы;

2) положение о том, что однокомпонентные простые жидкости в относительно узкой области на фазовой диаграмме претерпевают качественные изменения структуры: переход от плотных систем к разреженным;

3) соответствие между структурными свойствами простых жидкостей и их динамическими свойствами: переход к разреженным системам сопровождается исчезновением аномальной дисперсии звука и изменением характера автокорреляционной функции скорости;

4) положение о том, что выявленное изменение атомной структуры простых жидкостей согласуется с особенностями на температурных зависимостях физических свойств.

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается использованием апробированных методов компьютерного моделирования: метод Монте-Карло, метод молекулярной динамики (МД) для системы твердых сфер и гладких межчастичных потенциалов. Было проведено достаточное число тестовых расчетов, в работе использовались статистические оценки качества полученных результатов. Полученные результаты подтверждаются теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

Личный вклад автора. Личный вклад состоит в разработке моделей, методов расчета, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных научных выводов. Постановка задач исследований, обработка и интерпретация полученных результатов осуществлялась совместно с научным руководителем к.ф.-м.н. Воронцовым А.Г., в обсуждении результатов помощь оказывал д.ф.-м.н. Бескачко В.П.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Российский семинар "Компьютерное моделирование физико–химических свойств стекол и расплавов" (Курган, Россия, 2006 г.).
2. 13-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Ростов-на-Дону – Таганрог, Россия, 2007 г.).
3. 13-я Международная конференция по жидким и аморфным металлам "LAM–13" (Екатеринбург, Россия, 2007 г.).

4. Первый Международный симпозиум "Плавление и кристаллизация металлов и оксидов" (Ростов-на-Дону, п. Лоо, Россия, 2007 г.).
5. XXXII Международная зимняя школа физиков-теоретиков "Коуровка" (Екатеринбург, Россия, 2008 г.).
6. X Российский семинар "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов" (Курган, Россия, 2010 г.).
7. 14-я международная конференция по жидким и аморфным металлам "LAM-14" (Рим, Италия, 2010 г.).
8. XIII Российская конференция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (Екатеринбург, Россия, 2011 г.).
9. XXVIII Международная конференция "Interaction of Intense energy flu es with matter" (Эльбрус, Россия, 2013 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, включая 6 статей в журналах рекомендованных ВАК, список приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. В главе 1 выполнен обзор литературы, посвященный становлению современных представлений о структуре жидкого состояния вещества и исследованию его структуры экспериментальными методами и методами моделирования. Приведен обзор методов анализа структуры модельных систем. В главе 2 описана методика анализа структуры однокомпонентных простых жидкостей, основанная на статистико-геометрическом описании структуры системы в терминах межчастичного пространства. В главе 3 приведены результаты исследования структуры наиболее распространенных и хорошо изученных моделей простых жидкостей: модели твердых сфер и модели Леннард-Джонса. В главе 4 выполнен анализ структуры моделей металлических расплавов Cs, Rb, Hg, Fe, Ga, Au, приведено сопоставление результатов анализа атомной структуры Cs и Hg с экспериментальными данными о их свойствах. Общий объем диссертации составляет 119 машинописных страниц, включая 49 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, определена их научная новизна и практическая значимость, а также описана структура диссертации.

В первой главе выполнен обзор литературы, посвященный становлению современных представлений о структуре жидкого состояния вещества и исследованию его структуры экспериментальными методами и методами моделирования.

Во взаимном расположении частиц в жидкой фазе на масштабах длины порядка нескольких межатомных расстояний присутствуют определенные закономерности – ближний порядок. Для жидкостей, чей эффективный межчастичный потенциал взаимодействия не обладает сферической симметрией (жидкие S, P, Se, Te) при высоких давлениях были обнаружены значительные изменения структуры: фазовые переходы жидкость – жидкость [1, 2]. Для простых жидкостей считается, что в однофазной области не происходит существенных изменений структуры, однако обнаруженные в таких системах аномалии температурных и плотностных зависимостей различных свойств [3, 4, 5, 6] позволяют предположить существование структурных изменений.

В главе рассмотрены различные экспериментальные методы исследования структуры жидкого состояния. Отмечено, что изучение особенностей взаимного расположения частиц в жидкости требует привлечения методов компьютерного моделирования, координаты частиц в которых известны. В главе приведен обзор методов анализа структуры модельных систем; показано, что для систем, находящихся вдали от точки плавления, существующие методы малочувствительны к происходящим изменениям структуры.

Это позволило определить цель и направление исследований: анализ структуры простых жидкостей в широком диапазоне существования жидкой фазы на основе статистико-геометрического подхода.

Во второй главе описана методика анализа структуры однокомпонентных простых жидкостей, основанная на разбиении Вороного – Делоне [7]. С помощью данного подхода в работе исследованы геометрические свойства межчастичного пространства – области системы, не занятой атомами. Характеристики такого про-

странства являются альтернативной формой описания атомной структуры. Разбиение Вороного – Делоне широко используется при анализе структуры неупорядоченных веществ, т.к. является строгим математическим методом. В работе дается описание данного разбиения, перечисляются его свойства. Метод Вороного – Делоне заключается в разделении пространства модели на простые геометрические фигуры и статистическом описании их формы и взаимного расположения.

Форма межчастичного пространства в работе изучалась посредством анализа симплициальных полостей (сфер). Симплициальная полость – это наибольший элемент межчастичного пространства сферической формы в данной точке. Она определяется четверкой атомов, образующих симплекс Делоне (СД), при условии, что размеры атомов известны. Форму атомов в работе считали сферической; соответствующие сферы называются атомными. Симплексом Делоне называют тетраэдр с вершинами в центрах четырех атомных сферах таких, что сфера, внешне касающаяся каждую из них, не пересекает и не содержит в себе других атомных сфер. Сферу, внешне касающуюся всех атомных сфер симплекса, называют симплициальной. В работе была использована следующая процедура задания радиусов атомных сфер. Атомные радиусы всех частиц в начальный момент времени задавались равными нулю, а затем их начинали равномерно увеличивать, коснувшиеся атомные сферы прекращали свой рост. Подобный способ построения позволяет сравнивать структуры систем, обладающих различной атомной плотностью.

Взаимное расположение симплициальных сфер в системе описывалось с помощью параметров, предложенных в работе [8]. Для каждой симплициальной сферы (и, следовательно, для каждого симплекса) определялся параметр n , показывающий количество пересечений выбранной сферы со сферами, находящимися в соседних симплексах (рис. 1). Симплексы с большими значениями параметра n имеют форму, наиболее далекую от правильной.

Для описания межатомного пространства всей модели, использовались параметры n_i – доли симплексов со значением параметра $n = i$, взятой от полного числа симплексов. В табл. 1 приведены значения параметров n_i для различных кристаллических структур. Можно видеть, что симплексы с $n = 0$ и $n = 2$ характерны для плотных упаковок.

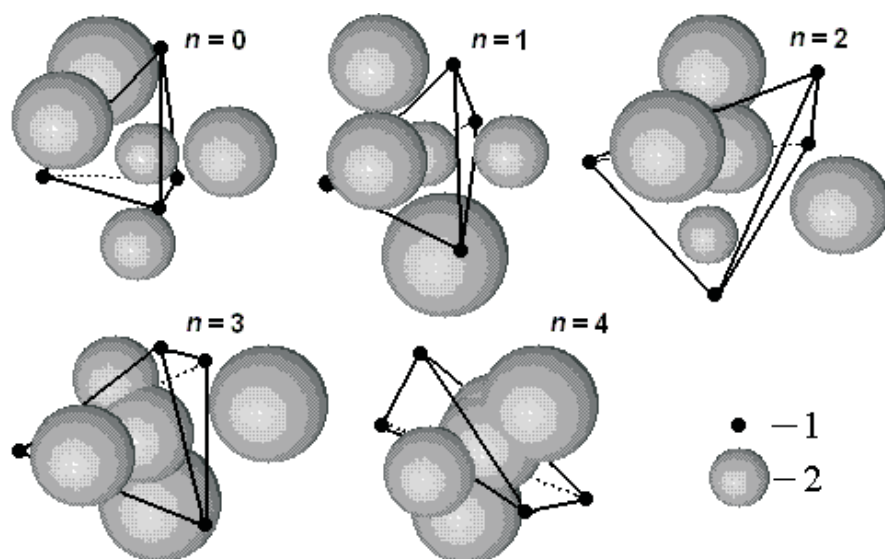


Рис. 1. Симплексы Делоне, соответствующие различным значениям параметра n : 1 – центры атомных сфер, 2 – симплициальные сферы, жирные линии – ребра симплексов Делоне

Таблица 1. Значения параметров n_i , построенных для кристаллических структур различного вида

Структура	Плотность упаковки	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4
ГЦК	0,74	0,33	0	0,67	0	0
ОЦК	0,68	1	0	0	0	0
ПК	0,52	0	0,18	0,43	0,26	0,13
Структура алмаза	0,34	0	0	0	0	1

Исследование, проведенное в данной работе, показало, что:

1) для получения статистически достоверных значений параметров n_i достаточно использовать модели размером порядка 1000 частиц; это объясняется тем, что число симплексов в системе в среднем в шесть раз больше числа частиц;

2) большинство симплексов с $n = 0$ и $n = 1$ близки по форме к правильным тетраэдрам по критерию, предложенному Н. Медведевым [7], а большинство симплексов с низкими значениями меры октаэдричности (их форма близка к четверти октаэдра) соответствует значению параметра n , равному двум;

3) использование параметра n позволяет выделять в системе кроме участков кристаллического упорядочения ($n = 0, 1, 2$) неупорядоченные фрагменты ($n = 3, 4$).

В третьей главе приведены результаты исследования структуры моделей простых жидкостей: модель твердых сфер (ТС), модель Леннард-Джонса.

Модель твердых сфер является наиболее простой и хорошо изученной моделью жидкости. Результаты, полученные для модели твердых сфер, можно использовать в качестве первого приближения для всех простых жидкостей. Модели твердых сфер были построены методами молекулярной динамики (4000 частиц) и Монте-Карло (9826 частиц) с периодическими граничными условиями. В работе выполнено исследование структуры таких моделей с помощью параметров n_i (рис. 2). Было обнаружено, что в жидкой фазе преобладают симплексы со значением параметра

$n = 2, 3$ и 4 . Доли симплексов n_0 и n_1 с увеличением плотности упаковки растут, но, тем не менее, при $f < 0,4$ не превышают 10 %. При низких плотностях преобладают симплексы с $n = 4$. С ростом плотности упаковки их доля монотонно уменьшается, а доля симплексов с $n = 2$ монотонно увеличивается и они становятся преобладающими. По типу преобладающего в системе симплекса было выделено три области:

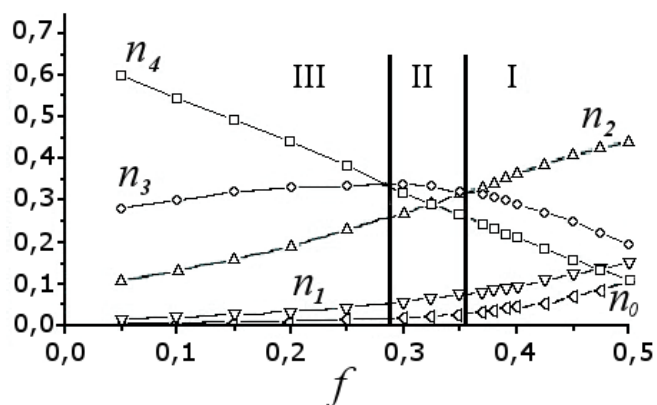


Рис. 2. Зависимость параметров n_i от плотности упаковки f для системы твердых сфер (количество частиц – 9826)

I – область плотной жидкости, в структуре преобладают симплексы с $n = 2$ ($n_2 > n_3, n_4$);

II – переходная область, преобладают симплексы с $n = 3$ ($n_3 > n_2, n_4$);

III – область разреженной жидкости, преобладают симплексы с $n = 4$ ($n_4 > n_2, n_3$).

Для системы ТС плотности упаковки, соответствующие границам III – II и II – I, равны 0,288 и 0,354 соответственно.

Характеристики межчастичного пространства в системе твердых сфер напрямую связаны с ее термодинамическими свойствами. Межчастичное пространство системы ТС при высоких плотностях упаковки разбито на отдельные фрагменты. При уменьшении плотности упаковки данные фрагменты объединяются и при не-

котором значении плотности происходит их перколяция. Перколяция межчастичного пространства приводит к изменению вида зависимости термодинамических потенциалов от плотности, что может расцениваться как фазовый переход высокого рода [9, 10].

Точка перколяции соответствует максимуму числа отдельных фрагментов межчастичного пространства (рис. 3). Плотность упаковки, при которой она происходит, равна $f_{pa} = 0,287 \pm 0,016$, что согласуется с результатами других исследований [9].

Сравнивая границы области II с точной перколяции, можно заключить, что перколяция межчастичного пространства в системе твердых сфер сопровождается изменением структуры: переходом к разреженной системе (согласно предложенной методике анализа).

При той же плотности упаковки в модели твердых сфер происходит изменение характера движения частиц: при увеличении плотности упаковки на временной корреляционной функции скоростей появляется минимум, а затем и отрицательные значения. Таким образом, при переходе к разреженным системам изменяются структурные, динамические и термодинамические характеристики.

Во второй части главы рассмотрены модели, построенные с помощью потенциала Леннарда-Джонса (Л-Дж.), который хорошо описывает межчастичное взаимодействие в Ar, Ne, N₂, O₂ и других веществах. Модели были построены методом молекулярной динамики в NVT ансамбле с периодическими граничными условиями, применялся термостат Нозе – Гувера, количество частиц в моделях – 4096.

Для модели Леннарда-Джонса на фазовой диаграмме в координатах плотность – температура было определено положение границ между областями плотной, переходной и разреженной структуры.

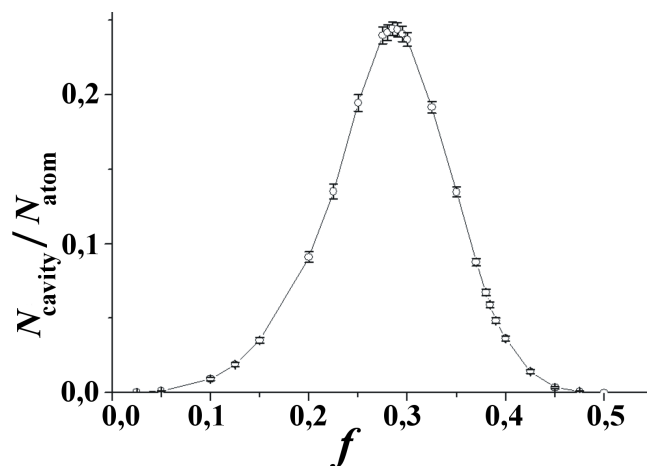


Рис. 3. Отношение числа отдельных фрагментов межчастичного пространства к числу частиц в зависимости от плотности упаковки f для системы ТС

Сопоставление данных о положении границ областей различной структуры вблизи бинодали с данными для Ar, N₂, O₂ о значении молярной теплоемкости при постоянном объеме, показало, что в жидкой фазе вблизи бинодали зависимость C_V от плотности имеет минимум в области переходной структуры (рис. 4). Такое поведение C_V вдоль бинодали можно объяснить ростом флуктуаций в системе:

подводимая к системе энергия тратится на изменение потенциальной энергии – образование дополнительных полостей.

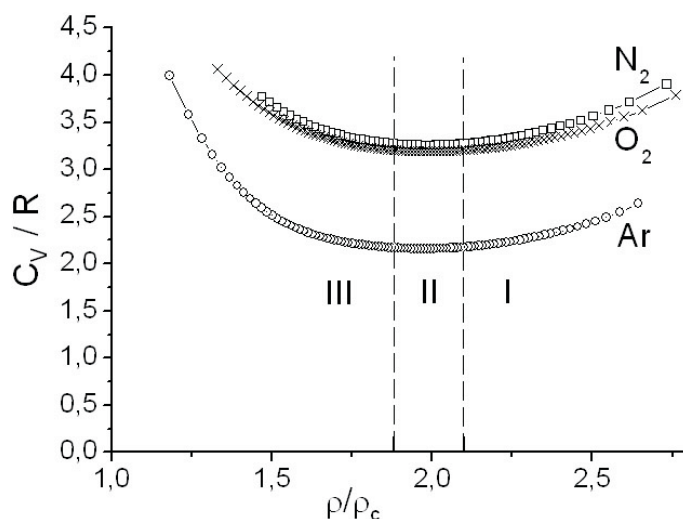


Рис. 4. Зависимость значений молярной C_V от приведенной плотности на бинодали для Леннард-Джонсовских веществ по данным NIST [11]

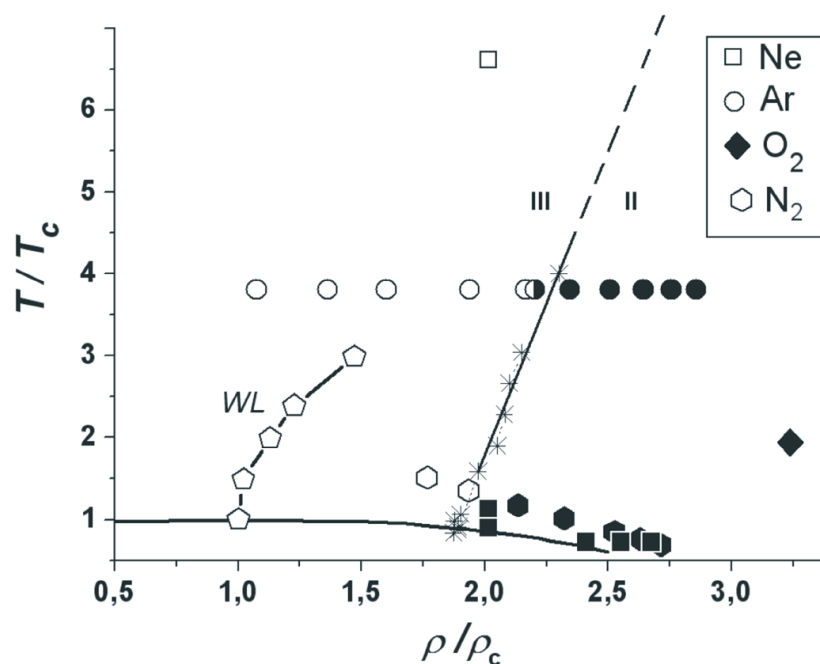


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы Леннард-Джонса. Закрашенные знаки – состояния с АПДЗ [12]. WL – состояния, соответствующие линии Уидома, построены в данной работе по данным NIST [11] для Ar. Показана только граница между областями II и III (звездами отмечены состояния на границах данных областей)

Сопоставление данных о положении границы области разреженных систем для модели Л-Дж. с экспериментальными данными об аномальной положительной дисперсии звука (АПДЗ) (рис. 5) показало, что при переходе в область разреженных структур исчезает АПДЗ, т.е. система становится газоподобной (т.к. в газах АПДЗ отсутствует). Закрашенными знаками на рис. 5 показаны состояния, в которых с помощью неупругого рассеяния рентгеновского излучения обнаружена положительная аномальная дисперсия звука. Ранее считалось [12], что состояния с наличием и отсутствием АПДЗ разделяет линия Уидома, выходящая из критической точки (состояния WL на рис. 5). Полученные в данной работе результаты хорошо согласуются с результатами работы Бражкина [13], использующей динамический критерий разделения однофазной области на "газоподобную" и "жидкоподобную".

Таким образом, в области разреженных состояний Леннард-Джонсовские жидкости имеют структуру, схожую со структурой систем твердых сфер с перколирующим свободным объемом. Движение частиц в таких системах становится "газоподобным".

В четвертой главе приведены результаты исследования структуры металлических расплавов. Модели были построены различными авторами по данным дифракционных экспериментов (табл. 2) методами молекулярной динамики Шоммерса [14] и обратного Монте-Карло (ОМК). Они представляли собой список координат частиц (от 1000 до 4000 атомов), заключенных в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Все исследованные модели соответствуют жидкой фазе вблизи линии равновесия жидкость – газ.

Таблица 2. Модели расплавов, используемые в работе

Вещество	Метод моделирования	Интервал температур, К	Число состояний
Cs	МД Шоммерса	323 – 1923	9
Rb	МД Шоммерса	373 – 1873	9
Hg	МД Шоммерса	293 – 1723	5
Fe	МД Шоммерса	1823 – 2033	4
Ga	МД Шоммерса	293 – 1273	6
Au	ОМК	1353 – 1853	4

Анализ структуры металлических расплавов показал сходное изменение атомной структуры при приближении к критической точке вблизи линии равновесия жидкость – газ (рис. 6, рис. 7): с увеличением температуры доля симплексов с $n = 4$ растет, а доля симплексов с $n = 2$ уменьшается. По типу преобладающего симплекса также как и для систем твердых сфер и Леннард-Джонса были выделены три области с различной структурой.

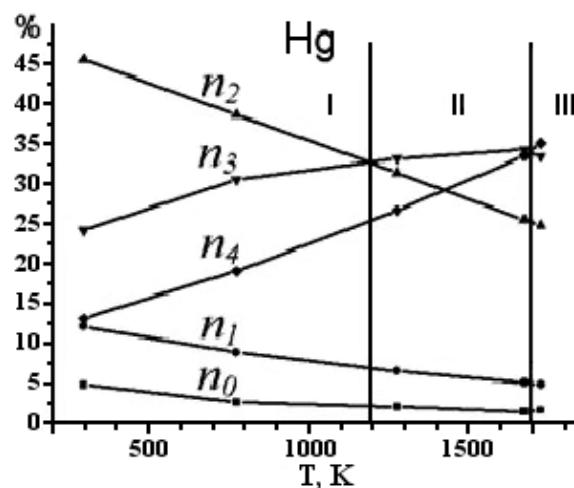


Рис. 6. Зависимость параметров n_i от температуры для ртути

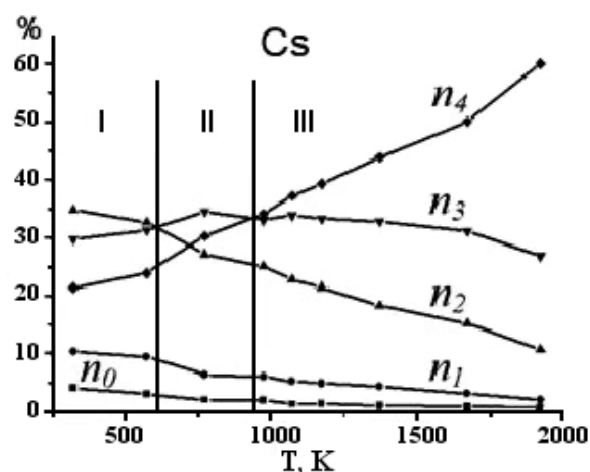


Рис. 7. Зависимость параметров n_i от температуры для цезия

Положение границ этих областей вблизи кривой равновесия жидкость – газ было определено для металлических расплавов Cs, Rb, Hg, Fe, Ga, Au. Соответствующие значения температур и плотностей приведены в таблице 3.

Таблица 3. Границы областей I, II и III для металлических расплавов, определенные с помощью компьютерных моделей. Одинарные звезды – температуры, полученные в данной работе экстраполяцией. Двойные звезды – оценка критических температур из работ: Fe [15], Ga и Au [16]

Вещество	Критическая точка		I – II		II – III	
	T_c , К	ρ_c , г/см ³	T , К	ρ , г/см ³	T , К	ρ , г/см ³
Cs	1924	0,38	590	1,66	950	1,46
Rb	2017	0,29	820	1,32	1235	1,12
Hg	1751	5,8	1185	11,21	1680	9,17
Fe	8787**	–	2150*	–	2400*	–
Ga	7620**	–	1300	–	1700*	–
Au	9600**	–	1945*	–	2100*	–

Для Fe, Ga, Au экспериментальные данные о физических свойствах относятся к температурам более низким чем температуры, соответствующие положению переходной области II.

Для ртути положения указанных границ хорошо соотносятся со сменой режима проводимости [5]: в области плотных структур I имеет место режим "распространения", области переходных структур II отвечает диффузный режим проводимости. Переход к разреженным системам (область III) сопровождается резким падением сдвига Найта [3] (рис. 8), ростом величины структурного фактора $S(0)$ [17]. В области плотных структур можно наблюдать линейные зависимости сдвига Найта, скорости звука [18] и координационного числа от плотности. Кроме того, для ртути согласуются с положением указанных областей и данные об аномальной положительной дисперсии звука: аномальная дисперсия звука наблюдается вплоть до температур 1600 К [19].

Для цезия граница I – II находится в окрестности температуры необычного изменения адиабатического коэффициента давления (590 К [6]), переход от плотных систем к разреженным сопровождается изменением поведения сдвига Найта [4] (рис. 8). Начало резкого роста парамагнитной восприимчивости и изменение электропроводности [20] Cs при температуре около 1000 К соответствует границе II – III.

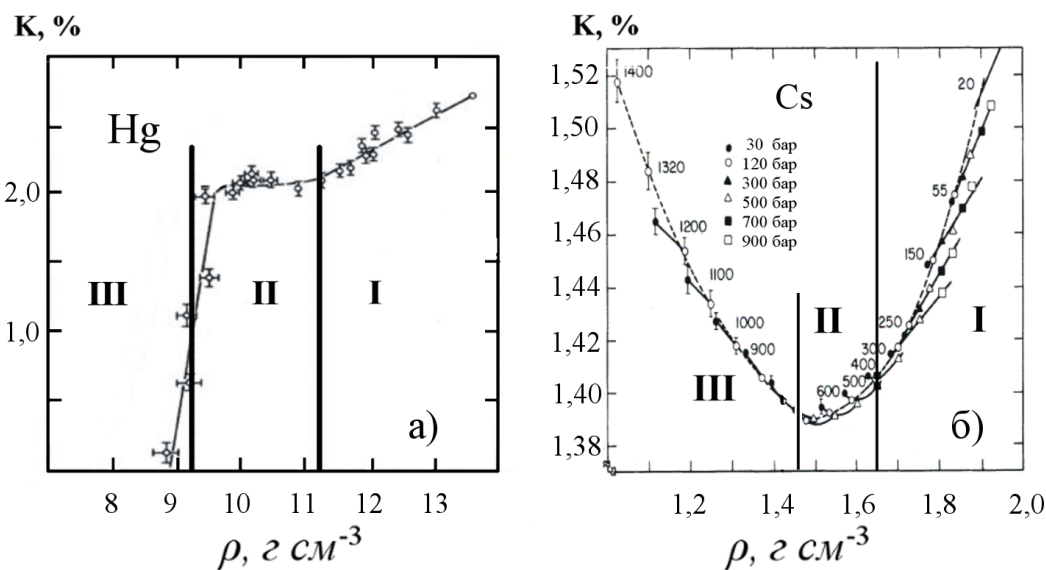


Рис. 8. Сдвиг Найта K для ртути (а) и цезия (б) по данным работ [3, 4]

В приведенных координатах границы переходной области II на бинодали для моделей Cs, Hg и модели Леннард-Джонса показаны на рис. 9. Можно видеть, что ее положение существенно различается: у ртути данная область подходит наиболее близко к критической точке, а для Cs – соответствует более низким температурам.

Работы [21, 22] по термодинамическим свойствам жидких ртути и цезия показывают, что вблизи бинодали для жидкой ртути и цезия наблюдается минимум молярной C_V , который приходится на переходную область II данных веществ. Исследования по дифракции излучений в жидкой ртути и цезии показывают, что в области разреженных систем (область III) у ртути и цезия начинают расти флуктуации плотности, что объясняет рост теплоемкости при низких плотностях. Поскольку минимум C_V соответствует также и переходной области для систем Леннард-Джонса (см. главу 3), то вслед за Шпильрайном и Каганом [23] можно заключить, что наличие вблизи бинодали минимума молярной теплоемкости является универсальным феноменом. Таким образом, вблизи бинодали можно прогнозировать существование минимума молярных значений C_V и в других жидких металлах: для железа – в интервале температур 2150–2400 К, галлия – в интервале температур 1300–1700 К, золота – в интервале температур 1945–2100 К.

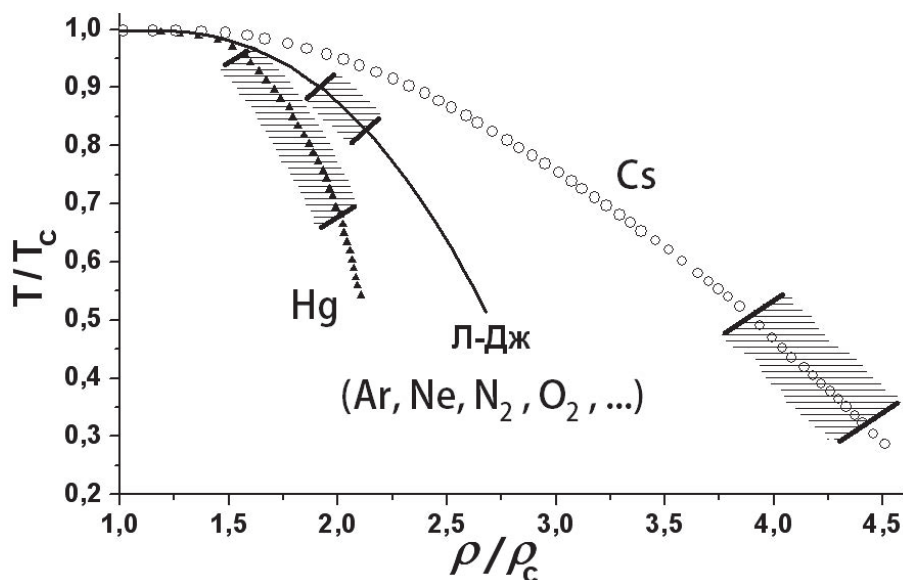


Рис. 9. Область переходной структуры на линиях равновесия жидкость – газ в приведенных координатах для Cs, Hg и модели Леннард-Джонса

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод анализа и сравнения структуры однокомпонентных простых жидкостей, пригодный для использования во всем диапазоне существования жидкой фазы. При помощи данного метода изучается только форма симплексов и не учитываются их размеры. Это позволяет проводить статистическое сравнение структур систем разной природы. Метод позволяет выделять в системе кроме упорядоченных фрагментов структуры и неупорядоченные фрагменты.

2. Однокомпонентные простые жидкости в относительно узкой области на фазовой диаграмме претерпевают качественные изменения структуры: переход от плотных систем к разреженным. По типу преобладающих в системе структурных элементов было выделено три области: I – область плотных жидкостей, III – область разреженных систем, II – переходная область.

3. В системе твердых сфер переход к области разреженных структур сопровождается перколяцией межчастичного пространства и изменением характера автокорреляционной функции скоростей.

4. Для системы Леннард-Джонса изменения структуры межчастичного пространства начинаются в конденсированном состоянии при температурах ниже критической и распространяются в область сверхкритических флюидов. В области разреженных состояний Леннард-Джонсовские жидкости имеют структуру схожую со структурой систем твердых сфер с перколирующим свободным объемом, движение частиц в системе Л-Дж. является "газоподобным", аномальная положительная дисперсия звука отсутствует. Для Леннард-Джонсовских веществ в область переходной структуры жидкости вблизи бинодали наблюдается минимум молярной теплоемкости C_V .

5. Для жидких щелочных (Cs, Rb), переходных (Fe, Hg), благородных (Au) и легкоплавких (Ga) металлов исследование структуры показало одинаковый характер изменения атомной структуры при движении вдоль кривой равновесия жидкость – газ.

6. Для Cs и Hg положения на фазовой диаграмме границ областей, отвечающих различной атомной структуре, согласуется с особенностями на температурных зависимостях физических свойств.

7. Для Fe, Ga, Au можно прогнозировать существование минимума молярных значений C_V вблизи бинодали в интервалах температур 2150–2400 К, 1300–1700 К, 1945–2100 К соответственно.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus [Text] / Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi [et al.] // Nature. – 2000. – Vol.403, no. 6766. – P. 170–173.
2. Yarger, J. Polymorphism in liquids [Text] / J.L. Yarger, H. Wolf // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 820–821.
3. Warren, W. Knight shift and dielectric anomaly in fluid mercury [Text] / W.W. Warren, F. Hensel // Physical Review B. – 1982. – Vol. 26, no. 10. – P. 5980–5982.
4. Warren, W. NMR investigation of the electronic structure of expanded liquid cesium [Text] / W.W. Warren, Jr., G. F. Brennert, U. El-Hanany // Physical Review B. – 1989. – Vol. 39, no. 7. – P. 4038–4050.
5. Cohen, M. H. Comment on electronic structure and transport in expanded liquid Hg [Text] / Morrel H. Cohen, Joshua Jortner // Physical Review B. – 1977. – Vol. 15, no. 2. – P. 1227–1230.
6. Phase transition in liquid cesium near 590 K [Text] / L.A. Blagonravov, S.N. Skovorod'ko, A.S. Krylov [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – Vol. 277. – P. 182–187.
7. Медведев, Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем [Текст] / Н.Н. Медведев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – С. 216.
8. Воронцов, А. Статистико-геометрическое исследование структуры расплавов цезия и ртути [Текст] / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский // Труды XI Всероссийской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". – 2004. – Т. 1. – С. 204–208.
9. Woodcock, L. Percolation transitions in the hard-sphere fluid [Text] / L.V. Woodcock // AIChE Journal. – 2012. – Vol. 58, no. 5. – P. 1610–1618.
10. Kratky, K. Is the percolation of hard spheres a thermodynamic phase transition? [Text] / K.W. Kratky // Journal of statistical physics. – 1988. – Vol. 52, no. 5–6. – P. 1413–1421.
11. NIST Chemistry Webbook. – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

12. The widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behavior in supercritical fluid [Text] / G.G. Simeoni, T. Bryk, F.A. Gorelli [et al.] // Nature Physics. – 2010. – Vol. 6, no. 7. – P. 503–507.
13. Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram [Text] / V.V. Brazhkin, Yu.D. Fomin, A.G. Lyapun [et al.] // Physical Review E. – 2012. – Vol. 85. – P. 031203.
14. Schommers, W. Pair potentials in disordered many-particle systems: A study for liquid gallium [Text] / W. Schommers // Physical Review A. – 1983. – Vol. 28, no. 6. – P. 3599–3605.
15. Fortov, V. Shock waves and equations of state of matter [Text] / V.E. Fortov, I.V. Lomonosov / The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 20, no. 1. – P. 53–71.
16. Horvath, A. Critical temperature of elements and the periodic system [Text] / A. Horvath // Journal of Chemical Education. – 1973. – Vol. 50, no. 5. – P. 335–336.
17. Medium-range fluctuation accompanying the metal–nonmetal transition in expanded fluid Hg [Text] / M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa [et al.] // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 98. – P. 185504.
18. Munejiri, S. The density dependence of the velocity of sound in expanded liquid mercury studied by means of a large-scale molecular-dynamics simulation [Text] / S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – Vol. 10, no. 23. – P. 4963–4974.
19. Fast sound in expanded fluid Hg accompanying the metal–nonmetal transition [Text] / D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda [et al.] // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 93. – P. 097801.
20. Franz, G. Thermodynamic and electric transport properties of fluid cesium and rubidium in the M–NM transition region [Text] / G. Franz, W. Freyland, F. Hensel // Journal de Physique Colloques. – 1980. – Vol. 41, no. C8. – P. 70–73.
21. Endo, H. Metal-nonmetal transitions in liquids under pressure [Text] / H. Endo // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1984. – Vol. 61–62. – P. 1–12.
22. Теплофизические свойства щелочных металлов [Текст] / Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович, Е.Е. Тоцкий и др. – М.: Изд-во стандартов, 1970. – С. 487.
23. Шпильрайн, Э. Об особенностях теплоемкости жидких щелочных металлов [Текст] / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган // Теплофизика высоких температур. – 1970. – Т. 8, №4. – С. 916–917.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

1. Воронцов, А. Использование геометрических характеристик межатомного пространства для анализа моделей структуры жидкостей [Текст] / А.Г. Воронцов, Д.А. Куц // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика, физика, химия". – 2005. – Вып. 6. – №6(46). – С. 77–84.
2. Vorontsov, A. Structural changes of simple expanded liquids at high temperatures [Text] / A.G. Vorontsov, D.A. Kuts // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98. – P. 012004.
3. Воронцов, А. Статистико-геометрический метод анализа структуры однокомпонентных систем [Текст] / А.Г. Воронцов, Д.А. Куц // Расплавы. – 2008. – №3. – С. 83–92.
4. Simulation of liquid Rb by the methods of classical and first-principles molecular dynamics and statistical geometrical analysis of the atomic structure models using the Voronoi-Delaunay method [Text] / A.G. Vorontsov, A.A. Mirzoev, D. Kuts [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98, no. 4. – P. 042023.
5. Куц, Д. Об аномальной дисперсии звука и структуре жидкости [Текст] / Д.А. Куц, А.Г. Воронцов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: "Математика, физика, химия". – 2008. – Вып. 11. – №22(122). – С. 54–55.
6. Куц, Д. Изменение структуры жидких металлов при высоких температурах [Текст] / Д.А. Куц, А.Г. Воронцов // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72, №10. – С. 1461–1463.
7. Vorontsov, A. Modification of structure and properties of liquids at high temperatures [Text] / A.G. Vorontsov, D.A. Kuts // EPJ Web of Conferences. – 2011. – Vol. 15. – P. 01004.
8. Куц, Д. Структура простых жидкостей при малых плотностях [Текст] / Д.А. Куц, А.Г. Воронцов // Труды XIII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". – 2011. – Т.1. – С. 34–37.
9. Vorontsov, A. State of liquid at high temperatures [Text] / A.G. Vorontsov, D.A. Kuts // Proceedings of the XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. – 2013. – P. 151–154.