

## МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, ОТВЕТСТВЕННЫЕ ЗА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ЗАТВЕРДЕВАНИЕ

© В. В. Павлов\*, А. М. Потанов\*\*, 2013

\*Уральский государственный горный университет,  
Екатеринбург, Россия, pavlov405@rambler.ru

\*\*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия, A.Potapov\_50@mail.ru

Обычно считается, что в атомарной модели кристалла все его свойства должны получаться при классическом движении атомов из обычных взаимодействий, которые в простейшем случае сводятся к центральному парному притяжению и отталкиванию частиц и изображаются графически потенциальной ямой. При чисто ионной связи, когда притяжение ионов обеспечивается кулоновским взаимодействием, применяется потенциал Борна – Майера 1–14. В благородных газах атомы притягиваются дисперсионными силами с потенциалом Леннарда – Джонса 6–12. В более сложных случаях вводится направленность связи, трех- и многочастичные эффекты, для металлов применяются осциллирующие потенциалы и др., но обычно эти и другие добавки и поправки качественно не изменяют результаты.

Компьютерные эксперименты методом молекулярной динамики убедительно показали, что при обычных межатомных взаимодействиях и классическом движении атомов в модели вообще нет затвердевания и нет твердого тела. В такой традиционной модели «вещество кристалла» сохраняет кинетические и механические свойства плотного газа или простой жидкости при всех температурах вплоть до области около абсолютного нуля. Перегруппировки атомов идут практически безактивационно, беспрепятственно, энергии активации незначительны  $E_A \sim 0$ , нет энергетических барьеров, препятствующих перегруппировкам. Соответственно, нет жесткости структуры, она остается «текучей». Температурная зависимость кинетических коэффициентов вязкости, диффузии и др. остается слабой, качественно такой же, как в газах.

Реальная стабильность, жесткость кристаллической структуры, получаются в модели при учете квантового «вымораживания» атомарных степеней свободы. Получаются большие реальные энергии активации  $E_A$ , если принять, что во время активационных скачков неподвижны соседние «вымороженные» атомы, которые по квантовым условиям находятся на нулевом энергетическом уровне. С этой точки зрения затвердевание и кристаллизация предстают как переход атомарной системы из классической области в квантовую.

Затвердевание считается следствием уменьшения свободного объема, и «кристалл подобен толпе, плотно сжатой в закрытом помещении» (Я. И. Френкель). Но теперь ясно, что свободный объем кристалла велик, часто больше 50 %, амплитуда колебаний атомов составляет 0,2 периода решетки и

больше. В предлагаемой модели «толпа» атомов не плотная, но часть людей «заморожена», как бы заменена неподвижными статуями. Квантово «вымороженные» атомы затрудняют движение остальных.

Чтобы убедиться в том, что в традиционной молекулярной модели нет затвердевания, нами было проделано более сотни компьютерных экспериментов по различным методикам, начиная с 1970-х гг. Делали прямое моделирование вязкого или пластического течения, ионного электропереноса, релаксации механических напряжений, релаксации формы системы, упорядочения (кристаллизации) и других процессов. Определяли спектры колебаний атомарных систем и выявляли «мягкие моды» свидетельствующие о пониженной (или отрицательной) стабильности структуры. Моделировали элементарные акты процессов. Всякий раз при этом убеждались в том, что результаты существенно не изменяются при варьировании числа частиц, величины шага счета, граничных условий или при некотором варьировании параметров потенциала. Систематизированные таблицы результатов приведены в первичных публикациях, а затем в монографии [1].

Основной вывод сводится к тому, что все компьютерные определения и в области твердого состояния дают отсутствие прочности и «жидкостные» значения кинетических коэффициентов, например, вязкость  $\eta$  в пределах ( $10^{-4}$ – $10^1$ ) Па·с, коэффициенты диффузии – примерно  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, ионную электропроводность – порядка  $10^0$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, характерное время всех изучаемых атомарных процессов – не больше  $10^{-10}$  с. Эти значения очень сильно, на 5–20 порядков величины и более, отличаются от реальных кинетических свойств твердых тел, так что нет никакой возможности принять получаемые «жидкостные» значения за «твердотельные».

Около критической температуры и несколько ниже ее (например, до  $T = 0,8 \cdot T_{кр.}$ ) традиционная компьютерная модель соответствует реальной жидкости. Здесь  $E_A \sim 0$ , а вязкость  $\eta$  обычно имеет величину порядка  $10^{-4}$  Па·с. Максвелловское время релаксации напряжений  $\tau = \eta/G$  ( $G$  – модуль сдвига) по порядку величины ( $10^{-14}$  с) примерно равно периоду  $T$  колебаний атомов. За время порядка  $T$  здесь протекает также заметное изменение структуры вещества в диффузионном процессе, среднее диффузионное смещение атомов достигает величины порядка их радиуса. Можно сказать, что характерное время вязкого течения, релаксации напряжений, диффузии, ионного электропереноса и других процессов составляет здесь порядка периода атомных колебаний или  $10^{-14}$  с.

Но уже у воды около  $0^\circ\text{C}$  реальная вязкость примерно на порядок превышает значение в компьютерной модели, появляется заметная жесткость структуры и  $E_A \sim 2,3 \cdot RT$ . При кристаллизации вязкость часто возрастает на 12–15 порядков величины, а около температуры  $T = 0,7 \cdot T_m$  превосходит предел возможностей измерения ( $10^{19}$  Па·с), время  $\tau$  релаксации напряжений превышает год. При несколько более низких температурах коэффициенты диффузии также выходят за пределы возможностей измерения, а характерное время диффузии превышает год. Около  $T = 0,4 \cdot T_m$  характерное время уже всех обсуждаемых процессов превышает год и становится больше пределов

измерения. В стальных изделиях за все время эксплуатации сохраняются механические напряжения, возникшие при изготовлении. Сохраняется зернистая структура, образованная при закалке; не происходит диффузионного изменения зерен эвтектики, нет рекристаллизации, роста зерна, процессов спекания за все время эксплуатации и др. Здесь время каждого атомарного процесса превышает год, и это состояние можно назвать «абсолютным затвердеванием». При переходе от околочритической простой жидкости к «абсолютному затвердеванию» характерное время процессов увеличивается от периода колебания ( $10^{-14}$  с) до года, то есть на 21,5 порядка величины. Это соответствует появлению энергетических барьеров  $E$  высотой  $21,5 \cdot 2,3 \cdot RT = 50 \cdot RT$  и замедлению процессов в  $\exp(E_A/RT) \cong \exp(50)$  раз. Примерно такие энергетические барьеры появляются в модели, если принять, что в течение элементарного акта неподвижны «вымороженные» атомы (точнее – «осцилляторы»), которые находятся на нулевом энергетическом уровне.

Современные компьютерные эксперименты обычно содержат не более  $10^5$  шагов счета компьютера и соответствуют времени  $\sim 10^3$  колебаний атомов или примерно  $\sim 10^{-11}$  со времени жизни системы. Уже тот факт, что в этих экспериментах завершаются изучаемые процессы даже при  $T \sim 0$  °С, показывает, что их характерное время не более  $10^{-11}$  с. Это соответствует вязкости порядка  $10^0$  Па·с, которую в вискозиметрии называют вязкостью глицерина или подсолнечного масла. В модели вплоть до абсолютного нуля не наступает «затвердевание» или «загустевание» вещества хотя бы до консистенции подсолнечного масла.

Вывод об отсутствии затвердевания в традиционной модели часто воспринимается с трудом. Дело в том, что этот вывод требует ломки давно и глубоко устоявшейся идеологии. Еще Ньютон говорил, что «в жидкости частицы свободно движутся, а в твердом теле они плотно сжаты и неподвижны»; в XX в. часто кристалл уподобляли плотно сжатой толпе. На основе традиционной модели построен ряд теорий кинетических свойств.

### Список литературы

1. Павлов В. В. О кризисе кинетической теории жидкости и затвердевания. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 1997. 394 с. URL: <http://www.pavlovvalery.ru/>.