

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

Н.П. Углев

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

**О ЛЕГИТОВНОСТИ ПОНЯТИЯ ПОТЕНЦИАЛА
МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

Устоявшееся понятие потенциала межатомного взаимодействия (ПМВ) используется давно и при удачной подгонке его вида и параметров позволяет достаточно точно описать некоторые отдельные свойства твердых и жидких веществ. В то же время фазовый переход между твердым и жидким состояниями, а также аллотропные переходы в твердом состоянии, практически не могут быть качественно объяснены методами молекулярной динамики при использовании парных как аддитивных, так и неаддитивных потенциалов. Интересной особенностью этого метода расчета является необходимость использования разных потенциалов для вычисления различных свойств одного и того же вещества. При использовании единого потенциала расхождения в результатах вычисления достигают нескольких порядков. Непреодолимые трудности возникают при попытках вычисления свойств смесей даже простых веществ – металлов. По мнению автора работы, неаддитивность потенциала в проблеме фазового перехода не имеет никакого значения: определяющими свойствами являются его однозначность и непрерывность. Не выполняется требование изменения вида анизотропного потенциала кристаллического тела к сферически симметричному виду при плавлении кристалла, что требуется для объяснения изотропности простых жидкостей. Однако анализ диаграммы состояния простых веществ, в частности висмута, позволяет выяснить, что изотропный (сферически симметричный) потенциал любого вида не может обеспечить разность термодинамических потенциалов между твердым и жидким состояниями на линии плавления вещества.

На основе проведенного анализа сформулирован основной вывод о том, что понятие ПМВ не имеет физического смысла и должно быть устранено из современных теорий конденсированного состояния.

Ключевые слова: потенциал взаимодействия, потенциала межатомного взаимодействия (ПМВ), жидкое состояние, фазовый переход, изотропность жидкости, аддитивный потенциал, неаддитивный потенциал, сверхтекущая жидкость, вращение атома.

N.P. Uglev

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

ABOUT THE LEGITIMACY OF THE PARTICLES INTERACTION POTENTIAL TERM

The potential of interatomic interaction notion is used for a long time and in the case of successful selection of it's type and parameters allows accurately describe some solids and liquids properties. At the same time phase transition between solid and liquid states as well as allotropic transitions in a solid state practically could not be qualitatively explained by molecular dynamics methods by using paired both additive and non-additive potentials. An interesting feature of this calculation method is that it required to use different potentials in order to calculate different properties of the same substance. In the case of using a single potential the differences of calculation results could be really huge. Insurmountable difficulties arrive in the case of calculation of mixtures properties even for simple substance such as metals. According to the author's opinion, non-additive potential does not have any matter in the problem of phase transition. Determining characteristics are its uniqueness and continuity. One of the outstanding issues is the requirement to change the kind of anisotropic crystalline potential of a spherically symmetric body mind during the melting of the crystal that is required to explain the isotropy of simple liquids. However, analysis of the state diagrams of simple substances, such as bismuth, allows to determine that any kind of isotropic (spherically symmetric) potential can not provide the thermodynamic potential difference between solid and liquid states of matter on the melting curve. According to analysis data it was formulate that the potential of interatomic interaction notion has no physical meaning and should be eliminated from modern condensed matter theory.

Keywords: potential of interaction, potential of interatomic interaction, liquid state, phase transition, isotropism, additive potential, non-additive potential, superfluid, atomic rotation

Введение

Потенциал межатомного взаимодействия (ПМВ) атомов в конечном итоге является следствием взаимодействия электронов и ионов вещества. Он реализуется за счет выстраивания «электронной плотно-

сти» в пространстве между ионами, на каком бы расстоянии друг от друга они ни находились. В процессе сближения атомов с бесконечно-го расстояния, где их взаимная энергия равна нулю, до состояния «касания» энергия системы уменьшается в соответствии с видом потенциала и достигает минимума при полной конденсации выбранного числа атомов. В состоянии максимально возможного сближения конденсированная группа атомов занимает минимально возможный сферический объем, соответствующий минимуму энергии, если ПМВ центрально симметричен. Назовем это состояние кулоновской конденсацией.

Анализ границ возможностей ПМВ [1]

В состоянии кулоновской конденсации первая производная потенциала (энергии) по расстоянию (сила притяжения или отталкивания) атомов равна нулю. Это очевидно для ПМВ любой формы. Поэтому любая, сколь угодно малая сила внешнего воздействия может вызвать изоэнергетические перемещения атомов по траекториям, перпендикулярным линиям, соединяющим их центры. Например, при конденсации 12 шарообразных атомов на 13-м (имеется в виду центрально-симметричный потенциал) можно очень легко заставить все 12 атомов оболочки вращаться (скользить) вокруг общего центра. При этом атомы оболочки могут перемещаться и относительно друг друга. Аналогичные кооперативные перемещения по более сложным траекториям возможны для любого количества атомов, конденсированных в подобных условиях. Следовательно, такая система может продемонстрировать скорее всего свойства сверхтекучей, чем нормальной жидкости, или, тем более, кристалла.

Очевидным недостатком самой идеи потенциала межатомного взаимодействия (например, Ван-дер-Ваальса [2]) является также его исходная структура, предполагающая аддитивное взаимодействие нескольких квантовых эффектов взаимодействия частиц: кулоновского, дипольного, дисперсионного и др., имеющих различную природу [3] и, в силу этого, различные скорости передачи сигнала. Последнее, очевидно, приводит к непостоянству параметров взаимодействия, что отрицает само понятие потенциала как такового.

Для существования кристалла с дискретным расположением атомов, очевидно, необходим центрально-несимметричный, пространственно квантованный ПМВ [4]. В то же время требование пространственного квантования с очевидностью приводит и к энергетической квантованности этой функции, являющейся следствием *внутреннего*

распределения зарядов в атоме. Таким образом, ПМВ в значительной степени является *собственным* свойством для каждого отдельного атома или молекулы. При этом непонятно, почему этот *собственный* пространственно ориентированный потенциал атома при плавлении кристалла превращается в сферически симметричный, что требуется для объяснения свойства изотропности жидкости [5].

Это противоречие на первый взгляд легко разрешается, если принять, что после плавления атом начинает вращаться сразу по трем ортогональным осям, что приведет к пространственному усреднению сил взаимодействия, однако в современной физической литературе отсутствует описание механизма возбуждения вращательных степеней свободы у отдельных атомов. Учитывая законы механики особенно трудно представить изотропное вращение сразу по трем осям. Вращение атомных ядер не может быть принято во внимание, поскольку энергии переходов с одного квантового уровня на другой для вращающихся ядер начинаются от нескольких килоэлектронвольт, что на несколько порядков выше характерной энергии, приходящейся на одну степень свободы жидкого вещества, даже если это вольфрам. Однако даже приняв гипотезу «вращающегося атома», мы не объясняем эффект плавления, а только переводим его в другое измерение, поскольку надо объяснить причину начала вращения одновременно всех атомов системы в точке плавления, что невозможно представить из чисто статистических соображений, не принимая во внимание невразумительную идею «размораживания» степеней свободы. Система из изотропно «вращающихся» атомов, как было указано выше, представляет собой сверхтекучую жидкость. Существуют и другие несуразности, перечеркивающие этот вариант объяснения плавления, но главной является все же неразрешимая апория причинности: вращение является следствием плавления или, наоборот, плавление является следствием вращения?

Вариант вращения может быть рассмотрен в отношении плавления дипольных или молекулярных веществ, однако и в этом случае остается большинство противоречий, не разрешенных для простых веществ. К ним добавляется проблема «свободного объема», если при плавлении диполи или молекулы приобретают способность свободного вращения, плотность жидкости по сравнению с твердым состоянием должна уменьшиться в 4–6 раз, что может быть показано элементарным расчетом.

Энергия связи системы электрически заряженных частиц на 90–95 % определяется по уравнению Капустинского, предусматри-

вающему парное аддитивное взаимодействие зарядов в соответствии с законом Кулона [6, с. 310]. Это связано, в первую очередь, с адиабатическим характером установления равновесного распределения электронной плотности в объеме по отношению к тепловому движению атомов, из-за существенной разницы (на несколько порядков) скоростей этих процессов. Таким образом, предполагаемая неаддитивность взаимодействия атомов («многочастичный потенциал взаимодействия»), если она действительно имеет место, дает лишь незначительную поправку к общей энергии системы частиц.

После многолетних безуспешных попыток получить количественное решение проблемы плавления методами молекулярной динамики в системе частиц с парным аддитивным потенциалом [7], в настоящее время именно на эту неаддитивную поправку возложена главная ответственность за фазовые переходы в конденсированном состоянии.

Можно показать, что для жидкого вещества, характеризующегося однозначным непрерывным потенциалом взаимодействия (при любой форме этого потенциала), находящегося в состоянии переохлаждения и плотности, соответствующей его твердому состоянию, характерно известное противоречие.

Рассмотрим вещество, находящееся в твердом или жидком состояниях, при параметрах вышеуказанной особой точки. Твердое состояние характеризуется кристаллической решеткой, жидкое состояние – хаотичным относительным расположением атомов. Зафиксируем какую-то мгновенную структуру жидкости. В этом состоянии любой выбранный нами атом имеет определенную энергию, являющуюся функцией взаимодействия не только с каждым другим атомом, но и функцией взаимодействия всех остальных атомов друг с другом во всех возможных сочетаниях – именно этим и определяется фактор неаддитивности взаимодействия. Начнем медленно перемещать один из соседних атомов. При этом в силу непрерывности и однозначности потенциала, энергия выбранного нами атома будет также медленно и непрерывно изменяться. Движение второго (любого) соседнего атома приведет к наложению эффектов, но энергия выбранного атома будет изменяться по-прежнему по непрерывной зависимости. Таким образом, при движении всех остальных атомов одновременно энергия выбранного атома все равно будет изменяться непрерывно.

При своем независимом стохастическом тепловом движении, или искусственном перемещении, атомы системы имеют возможность по-

бывать во всех относительных положениях, в том числе и в структуре кристаллической решетки. Обращаем внимание на то, что в эту структуру система переходит непрерывно из хаотического жидкого состояния. Таким образом, находясь в жидкой фазе при структуре твердого состояния, в том числе при условиях $\Delta V = 0$; $\Delta S = 0$; $\Delta U = 0$, система частиц остается жидкой, а не твердой. Учитывая, что фазовый переход первого рода характеризуется *разрывом* (скаккообразным изменением) энтропии, объема и энергии системы, не понятно содержание и момент этого скачка, а также смысловое отличие твердого состояния от жидкого в этом случае [8].

Для бинарной жидкой смеси атомов можно провести следующие рассуждения. Если в достаточно большой объем атомов одного сорта добавлять по одному атому другого сорта, энергия и конфигурационная энтропия системы будет изменяться практически непрерывно. Поскольку параболическая теоретическая зависимость конфигурационной энтропии имеет один максимум и две нисходящие ветви, можно ожидать, в лучшем случае, две перемены знака для изобарно-изотермического потенциала смеси, т.е. может быть всего одна зона расслоения смеси с положительным значением потенциала, имеющая две границы. Учитывая этот факт невозможно объяснить хотя бы качественно существование бинарных систем с несколькими зонами расслоения, или, что еще хуже, с чередующимися зонами химических соединений и расслоения [9].

Подобные рассуждения можно провести и для твердого состояния в отношении существования различных аллотропных состояний: при случайной флуктуации координат атома в сторону структуры, соответствующей аллотропической форме, характеризующейся минимальной энергией, электроны связи за счет существования туннельного эффекта практически мгновенно перейдут в это новое состояние с меньшей энергией и в какой-то мере стабилизируют такую структуру, что создаст локальное нарушение в существовавшем равновесном статистическом распределении энергии по степеням свободы. В связи с этим уменьшится вероятность обратного перемещения атомов. Постепенно все атомы системы будут «переташены» этой несимметрией в состояние с минимальной энергией. Следовательно, в твердом теле возможно существование только одного, самого устойчивого аллотропа, поскольку нет внутренних стерических барьеров, препятствующих этим переходам. В то же время известно, что фактическая длительность существования

аллотропных структур, обладающих избыточной свободной энергией, не ограничена во времени. Кроме того, известно, что при создании необходимых условий эти переходы проходят во времени очень быстро, скачкообразно и часто сразу для всего объема твердого тела. Это указывает на коллективный характер превращения, и на коллективный характер связи в кристаллах (например, функции Блоха).

Таким образом, можно сделать вывод, что механические попытки найти фазовые переходы в системе частиц, взаимодействующих по принципу притягивающихся шариков, несмотря на невероятное увеличение вычислительных возможностей в последние двадцать лет, обречены на неудачу. По нашему мнению, современное понятие ПМВ, происходящее из ломоносовско-френкелевской модели конденсированного состояния, соответствует физической нереальности, или нефизической реальности, – как угодно. Оно является лишь отвлеченной моделью, не имеющей физического содержания. Это следует четко понимать и не возлагать на нее большие надежды [7].

Заключение

Следует заметить, что такие ситуации в истории науки случались уже неоднократно – достаточно вспомнить о «теплороде», или «эпикликах». По нашему мнению, введение понятия неаддитивности ПМВ повторяет известную ситуацию в астрономии, когда для объяснения особенностей движения планет по небесной сфере вводили эпиплектики внутри эпикликов, чтобы получить согласие с экспериментом. Резюмируя сказанное выше, следует признать:

1. Более чем столетние попытки ученых объяснить основные эффекты конденсированного состояния терпят неудачу из-за неправильного подхода к проблеме.
2. Необходимо отбросить понятие потенциала межчастичного взаимодействия как не имеющее физического содержания.
3. Необходимо приступить к разработке новых подходов и идей в области конденсированного состояния, развитие которых в настоящее время пресекается кажущимися успехами теории ПМВ.

Методы вычисления физико-химических свойств на основе ПМВ являются по сути изощренным вариантом метода соответственных состояний, основанном на подобии веществ, и могут иметь только вспомогательное значение наряду с простой аппроксимацией полиномами.

Список литературы

1. Ломоносов М.В. Избранные труды: в 2 т. – М.: Наука, 1989. – Т. 2. – 420 с.
2. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики: в 2 ч. – М., 1936. – 892 с.
3. Дж. Роулинсон, Б. Уидом. Молекулярная теория капиллярности: пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 376 с.
4. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. – 461 с.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Физматгиз, 1959. – 370 с.
6. Некрасов Б.В. Основы общей химии: в 2 т. – М.: Химия, 1969. – Т. 2. – 400 с.
7. Павлов В.В. О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания (Необходимое изменение традиционной молекулярной модели жидкости и твердого тела) / Урал. гос. горн. ун-т. – Екатеринбург, 1997. – 392 с.
8. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации // Металлы. – 2014. – № 1. – С. 19–22.
9. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: в 2 т.: пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1. – 608 с.

References

1. Lomonosov M.V. Izbrannye trudy [Selected Works]. Moscow: Nauka, 1989. Vol. 2. 420 p.
2. Van der Vaals I.D., Konstamm Ph. Kurs termostatiki [Course of thermostatics]. Moscow, 1936. 892 p.
3. Roulinson Dzh., Widom B. Molekulyarnaya teoriya kapillyarnosti [Molecular theory of capillarity]. Moscow: Mir, 1986. 376 p.
4. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye razuporyadochenykh i nanostrukturirovannykh faz [Simulation of disordered and nanostructured phases]. Ekaterinburg, 2011. 461 p.
5. Frenkel Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostej [Kinetic theory of liquids]. Leningrad: Fizmatgiz, 1959. 370 p.
6. Nekrasov B.V. Osnovy obshchey khimii [Basics of general chemistry]. Moscow: Khimiya, 1969. Vol. 2. 400 p.

7. Pavlov V.V. O “krizise” kineticheskoy teorii zhidkosti i zatverdevaniya (Neobkhodimoe izmenenie traditsionnoy molekulyarnoy modeli zhidkosti i tverdogo tela) [About the “crisis” of the kinetic theory of liquids and solidification (Required changes to traditional molecular model of liquid and solid)]. Ekaterinburg, 1997. 392 p.
8. Aleksandrov V.D., Frolova S.A. Vlyanie peregrevu rasplava galliya na ego pereokhlajdenie pri kristallizacii [Influence of overheating of gallium melt on its overcooling during crystallization]. *Metals*, 2014, no. 16, pp. 19–22.
9. Khansen M., Anderko K. Struktura dvoynykh splavov [Structure of binary alloys]. Moscow: Metallurgizdat, 1962. Vol. 1. 608 p.

Получено 10.05.2016

Об авторе

Углев Николай Павлович (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: ouglev@mail.ru).

About the author

Nikolaj P. Uglev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ouglev@mail.ru).