

цией), а со стороны высоких тем-р — в газообразное (испарение). Для каждого вещества характерна критич. тем-ра (при определённом давлении), выше к-рой Ж. не может сосуществовать со своим насыщенным паром. Как правило, вещества имеют одну жидкую модификацию, исключение составляют квантовые Ж. ^3He и ^4He , к-рые могут находиться в нормальной и сверхтекучей фазах, а также *жидкие кристаллы*, у к-рых существуют как нормальная (изотропная) фаза, так и анизотропные фазы.

Структура и физ. свойства Ж. зависят от хим. индивидуальности образующих её частиц и от характера и величины сил взаимодействия между ними. Можно выделить неск. групп Ж. (в порядке возрастания сложности). 1) Атомарные Ж. или Ж. из атомов или сферич. молекул (Ar , CH_4), связанных центральными ван-дер-ваальсовыми силами. 2) Ж. из двухатомных молекул, содержащих одинаковые атомы (H_2 , N_2); в отличие от Ж. первой группы, обладают электрич. квадрупольным моментом. 3) Жидкие переходные металлы (Na , Hg), в к-рых частицы (ионы) связаны дальнедействующими кулоновскими силами. 4) Ж., состоящие из полярных молекул (HBr), связанных диполь-дипольным взаимодействием. 5) Ассоциированные Ж., или Ж. с водородными связями (вода, глицерин). 6) Ж., состоящие из больших молекул, для к-рых существенно внутр. степенн свободы. Ж. первых двух групп обычно наз. простыми; к ним часто относят и *жидкие металлы*. Простые Ж. изучены лучше других, из непроводящих Ж. наиб. хорошо изучена *вода*. Структура и молекулярное объяснение свойств Ж. из многоатомных молекул со сложными взаимодействиями изучены много хуже.

Состояние системы (твёрдое, жидкое, газообразное) определяется физ. условиями, в к-рых она находится, гл. обр. тем-рой T и давлением p . Характерным параметром системы является $\epsilon = \epsilon(T, p)$ — отношение ср. энергии взаимодействия молекул (в расчёте на одну молекулу) к её ср. кинетич. энергии. Для большинства твёрдых тел (при тем-рах, достаточно далёких от тем-ры плавления) $\epsilon \gg 1$; это означает, что в твёрдых телах силы сцепления между молекулами, несмотря на тепловое движение, удерживают их вблизи равновесных положений. В газах $\epsilon \ll 1$ — силы притяжения недостаточны, чтобы удерживать молекулы друг возле друга, вследствие чего частицы газа хаотично движутся с разл. скоростями. В Ж. $\epsilon \approx 1$, что и определяет её особенности и промежуточный характер теплового движения частиц.

Структуру жидкостей изучают с помощью методов *рентгеновского структурного анализа, электронографии и нейтронографии*. Эксперим. исследования показали, что Ж. обладают определённой структурой. Ближайшие соседи каждой молекулы Ж. в среднем располагаются в к.-л. порядке, так что число ближайших соседей и их взаимное расположение в среднем для всех молекул одинаково, это означает, что в Ж. существует ближний порядок.

Число частиц dN в сферич. слое толщины dr на расстоянии r от произвольно выбранной частицы равно:

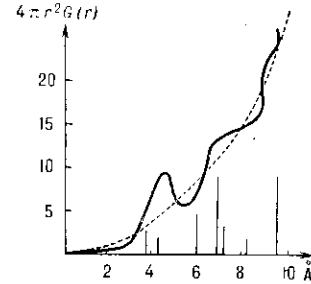
$$dN = 4\pi n G(r) r^2 dr, \quad (1)$$

где $G(r)$ — радиальная ф-ция распределения (РФР), n — плотность частиц (ср. число частиц в единице объёма). Для Ж. при тем-рах, не слишком далёких от тем-ры плавления, ф-ция $G(r)$ имеет неск. максимумов (обычно не больше трёх), положения к-рых соответствуют ср. расстояниям от данной выбранной молекулы до первых, вторых и т. д. соседей (рис. 1).

В кристалле вероятность нахождения атома вне узлов кристаллич. структуры близка к нулю, т. е. атомы в нём в среднем находятся в фиксир. положениях; в Ж. атом с большей или меньшей вероятностью может находиться на разных расстояниях от др. атомов. Вблизи начала координат $G(r) \approx 0$, а r порядка эфф. диаметра частицы, что свидетельствует о взаимонепроницаемости

частиц. Расстояния r , соответствующие областям максимумов ф-ции $G(r)$, являются наиб. вероятными расстояниями между частицами, ненулевые значения минимумов свидетельствуют о миграции частиц между разл. координац. сферами. На больших расстояниях $G(r) \approx 1$,

Рис. 1. Вид радиальной функции распределения для жидкого Na (в условных единицах). Пунктир — функция $4\pi r^2 G(r)$, определяющая расположение молекул при отсутствии корреляции (газ). Вертикальные отрезки — положения атомов в кристаллическом Na, числами отмечены координационные числа.



что отражает равновероятность расположения далёких частиц.

С повышением тем-ры радиус первой координац. сферы растёт, а число ближайших соседей уменьшается, с понижением тем-ры и увеличением плотности максимумы на кривой $G(r)$ становятся всё более отчётливыми, т. е. степень ближнего порядка увеличивается (рис. 2, 3). Для T , близких к тем-ре плавления, координац. числа Z_i близки к их значениям в соответствующем

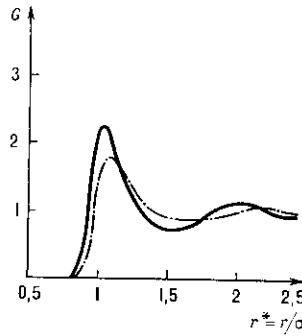


Рис. 2. Влияние плотности на радиальную функцию распределения для системы, взаимодействием частиц в которой описывается потенциалом Леннард-Джонса. Сплошная кривая: $T^* = \frac{kT}{\epsilon} = 2,89$; $n^* = n\sigma^3 = 0,85$ (ϵ, σ — параметры потенциала). Пунктирная кривая: $T^* = 2,64$; $n^* = 0,55$. Кривые построены по результатам молекулярно-динамических расчётов.

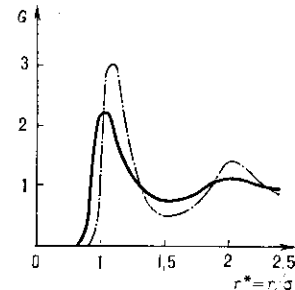


Рис. 3. Влияние температуры на радиальную функцию распределения системы, взаимодействием частиц в которой описывается потенциалом Леннард-Джонса. Сплошная кривая: $T^* = 2,89$; $n^* = 0,85$. Пунктирная кривая: $T^* = 0,68$; $n^* = 0,85$. Кривые построены по результатам молекулярно-динамических расчётов.

твёрдом теле (напр., для жидкого Ag, имеющего $T_{пл} = 83,4$ К, при $T = 84,4$ К $Z_1 = 10,2 - 10,9$, а $Z_2 = 5$; для твёрдого Ag, имеющего гранцентрир. решётку, $Z_1 = 12$, а $Z_2 = 6$). Кроме того, положения максимумов на кривой $G(r)$ очень близки к расстояниям до первых, вторых и т. д. соседей в кристаллич. решётке. Числа Z_i в Ж., в отличие от координац. чисел в кристалле, являются лишь ср. характеристиками структуры. Истинные (мгновенные) значения Z_i испытывают очень сильные тепловые флуктуации, достигающие даже вблизи тем-ры плавления $\sim 20\%$. При повышении тем-ры эти флуктуации ещё более возрастают и ср. значения Z_i уже не могут служить характеристиками структуры Ж.

Вблизи тем-ры плавления различные плотности и сил сцепления в жидком и твёрдом состояниях невелики и характер теплового движения частиц в Ж. сохраняет нек-рые черты движений частиц в кристалле. Вдали от критич. точки движение частиц представляет собой