

УДК 620.022 (075.8)

**В.А. Лиопо¹, Е.В. Овчинников², А.Л. Ситкевич³,
С.С. Секержицкий⁴, А.В. Никитин⁵**

¹д-р физ.-мат. наук, профессор каф. теоретической физики

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

²канд. техн. наук, доц., зам. декана фак-та инновационных технологий машиностроения

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

³аспирант каф. теоретической физики

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

⁴канд. физ.-мат. наук, доц. каф. теоретической физики

Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина

⁵канд. техн. наук, доц., зав. каф. теоретической физики

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КЛАСТЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ (СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ)

Кластерными системами называются жидкости (газы), в которых имеются области (кластеры) с атомно-молекулярным взаиморасположением с симметрией существенно более высокой, чем в среднем объеме. Отношение числа всех атомов, находящихся в кластерах, к общему числу атомов называется степенью кластеризации. Рассмотрена зависимость степени кластеризации от температуры расплава и потенциала межатомного взаимодействия.

Введение

Конденсированные состояния как атомно-молекулярные системы (АМС), в которых расстояния между атомами соизмеримы с размерами атомов, до недавнего времени подразделялись на 2 группы: кристаллы и некристаллы. Последние часто называли аморфными веществами. В настоящее время известно гораздо больше АМС. Кристаллы – это объекты с трансляционным (регулярным) расположением атомов по всем направлениям. Если регулярность сохраняется во всем объеме атома, то он называется монокристаллом. Если монокристалл диспергирован на достаточно большое число мелких кристаллов, ориентация кристаллографических направлений $[uvw]$ и нормалей к плоскостям (hkl) ориентированы независимо, то такие объекты – поликристаллы. Если в поликристаллах $[uvw]$ и нормали к (hkl) имеют преимущественное направление, то говорят о текстурах.

Среди некристаллических объектов сейчас известны следующие. Стекла – это АМС, затвердевшая без кристаллизации. Если регулярность расположения атомов сохраняется только для одного или двух направлений в пространстве, то говорят об OD-структурах (от order-disorder – порядок-беспорядок). Если АМС в жидкостях соответствуют OD-структурам, то говорят о жидких кристаллах, которые подразделяют на нематические, смектические и холестерические типы. В жидкостях могут возникнуть объединения атомов (молекул) со взаимным упорядочением более высоким, чем в среднем по всему объему объекта. Такие более симметричные области называются кластерами (от англ. cluster – гроздь), а соответствующая жидкость (или стекло) называется кластерной системой.

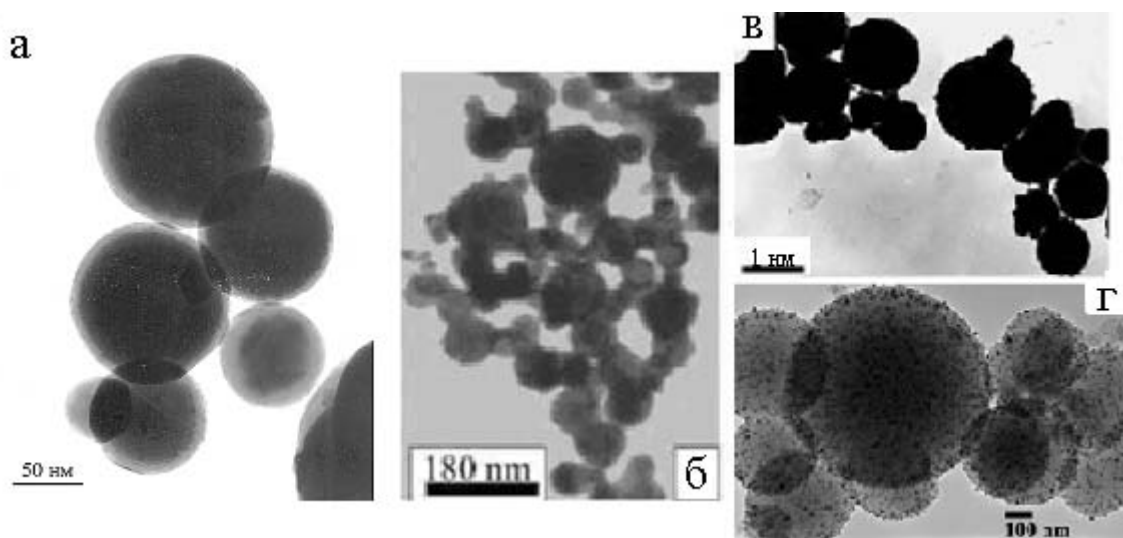
Межатомная взаимоконфигурация в жидкостях отличается от той, что соответствует закристаллизованной фазе. При резком охлаждении (капельная или спиннинговая методики) возникают АМС с некристаллографической локальной симметрией и с псевдодальним порядком. Эти вещества получили название квазикристаллов.

При низкотемпературной сублимации углеродных паров возникает новая фаза углерода с молекулами сферического типа, на внешней координационной сфере которых расположены гексагональные и пентагональные углеродные кольца. Эти АМС получили названия фуллеренов.

АМС, атомы в которых расположены регулярно вдоль прямолинейных ветвящихся ломаных отрезков, получили название фронтальных кластеров или фракталов. Если при диспергировании макроразмерных полуфабрикатов размеры частиц находятся в наноразмерном диапазоне (метод сверху) или выращиванием из раствора, расплава (метод снизу) получена новая фаза АМС, названная наночастицами. Наночастица обладает двумя свойствами. Первое – наличие поверхности, второе – численное значение параметров физических свойств начинает зависеть от размера частиц. Не всякий наноразмерный объект можно отнести к наночастице. Например, кластеры, квантовые точки, ямы, нити и т.п. наночастицами не являются.

Кристаллизация кластерных жидкостей

Вода, водные растворы, расплавы различных металлов являются типичными кластерными системами. Кластеры не являются устойчивыми системами. Возникший кластер может разрушаться, но при этом в других участках жидкости возникает новый кластер. Для описания кластерных систем рассмотрим следующие параметры. Число атомов в единице объема обозначим N , среднее число атомов в кластере равно m , а число кластеров в единице объема равно n . На рисунке 1 приведены примеры микрофотографий металлических и полупроводниковых закристаллизованных пленок.



а – сферические частицы металлического висмута, б – частицы меди, в – порошок оксида алюминия, г – однородные наночастицы серебра

Рисунок 1. – Электронно-микроскопические фотографии

Используя статистическую модель, можно рассчитать зависимость степени кластеризации (q) от температуры и параметров межатомного взаимодействия. Коэффициент Q определяется из условия:

$$q = \frac{m \cdot n}{N}. \quad (1)$$

Рассмотрим кластерную жидкость, т.е. $T_c \leq T \leq T_v$, где T_c , T_v – температуры кристаллизации и испарения (кипения) жидкости. Если F – свободная энергия едини-

цы объема кластерной системы, E – внутренняя энергия, T – температура объекта, S – энтропия системы, то для анализируемой АМС применимо уравнение:

$$F = E - TS. \quad (2)$$

Рассмотрим наиболее, на наш взгляд, сложный параметр – энтропию, которая определяется условием [1]:

$$S = k \ln \Omega, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, Ω – общее число состояний системы.

Общее число состояний определяется следующим условием:

$$\Omega = \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 \cdot \omega_4. \quad (4)$$

Число состояний ω_1 определяет число вариантов размещения N атомов в кластерной системе, равной mn .

$$\omega_1 = C_N^{mn} = \frac{N!}{(mn)!(N - mn)!} \quad (5)$$

В одном кластере размещается m атомов. Число вариантов таких размещений равно ω_2 :

$$\omega_2 = C_{mn}^m = \frac{(mn)!}{m!(mn - m)!} \quad (6)$$

Образовавшиеся n кластеров могут создавать различные конфигурации в объеме (единичном). Число таких состояний:

$$\omega_3 = P_n = n!. \quad (7)$$

Число вариантов размещения атомов в кластере равно:

$$\omega_4 = P_m = m!. \quad (8)$$

Подставим (5–8) в (4):

$$\Omega = \frac{N!n!}{(N - mn)!(mn - m)!}. \quad (9)$$

Следовательно, энтропия:

$$S = k \ln \left(\frac{N!n!}{(N - mn)!(mn - m)!} \right). \quad (10)$$

Рассмотрим $\ln(M!)$ при условии $M \gg 1$. В этом случае применима формула Стирлинга:

$$\ln(M!) = M(\ln M - 1). \quad (11)$$

Условие (10) с учетом (11) примет вид:

$$S = k \{ N(\ln N - 1) + n(\ln n - 1) - (N - mn)(\ln(N - mn) - 1) - (mn - m)(\ln(mn - m) - 1) \} \quad (12)$$

Внутренняя энергия системы определяется суммой кинетических K и потенциальных (P) энергий атомов

$$E = K + P. \quad (13)$$

Так как кинетическая энергия атома в кластерном расплаве равна $3kT$, то:

$$K = 3NkT. \quad (14)$$

Потенциальная энергия определяется потенциалом парного взаимодействия между атомами в кластере (U_0), потому что для атомов, находящихся в некластерном состоянии, кинетическая энергия превышает потенциал взаимодействия. Кроме того, учтем, что потенциал взаимодействия имеет знаки «минус». Т.е. при использовании модуля U_0 формула (13) примет вид [2]:

$$E = 3Nkt - \frac{1}{2}mnU_0. \quad (15)$$

Формула (2) с учетом (12-15) примет вид:

$$F = 3NkT - \frac{mn}{2}U_0 - kT\{N(\ln N - 1) + n(\ln n - 1) - (N - mn)(\ln(N - mn) - 1) - (mn - m)(\ln(mn - m) - 1)\} \quad (16)$$

Введем обозначения для слагаемых, не зависящих от m, n : $A = 3NkT$, $B = \frac{1}{2}U_0$, $C = N(N - 1)$. В этом случае формула (3) примет вид:

$$F = A - mnB - kT[C + n(\ln n - 1) - (N - mn)(\ln(N - mn) - 1) - (mn - n)(\ln(mn - n) - 1)] \quad (17)$$

При фиксированной температуре равновесие системы достигается вследствие вариации параметров (m, n) . Следовательно, для равновесного расплава выполняется соотношение (при $T = \text{const}$):

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\partial F}{\partial m} = 0, \quad (18)$$

$$\frac{\partial F}{\partial n} = -Bm - kT\{\ln n + m\ln(N - mn) - (m - 1)\ln(mn - n)\} = 0. \quad (19)$$

Так как $m \gg 1$ и $m \gg \ln n$, то (19) можно представить в виде

$$-\frac{1}{kT}B - \ln(N - mn) + \ln mn \approx 0. \quad (20)$$

Поскольку: $\ln(N - mn) - \ln mn = \ln \frac{N - mn}{mn} = \ln \frac{1 - q}{q}$, где q введено (1) и определяет степень кластеризации расплава. Тогда условие (20) примет вид:

$$-\frac{B}{kT} = \ln \frac{1 - q}{q}. \quad (21)$$

С другой стороны, $\frac{\partial F}{\partial m} = -\frac{Bn}{kT} - n\ln(N - mn) + n\ln(mn - n) = 0$. С учетом $(mn - n) = n(m - 1) \approx mn$:

$$-\frac{B}{kT} = \ln \frac{N - mn}{mn} = \ln \frac{1 - q}{q}. \quad (22)$$

Полученная формула полностью совпадает с выражением (21). Это говорит о непротиворечивости рассматриваемой статистической модели кластеризации.

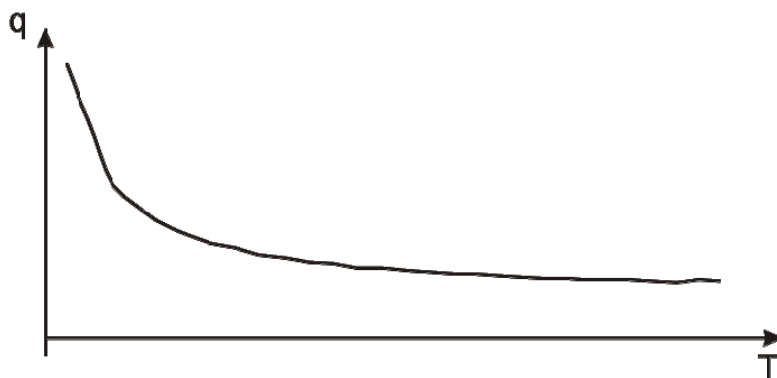
Итак, связь между степенью кластеризации q , энергией межатомного взаимодействия и температурой расплава имеет вид

$$\frac{1 - q}{q} = \exp\left(-\frac{U_0}{2kT}\right), \quad (23)$$

или

$$q = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{U_0}{2kT}\right)}. \quad (24)$$

Из этой формулы следует, что наибольшая степень кластеризации наблюдается при T близких к T_c , а наименьшее при $T \approx T_v$. Изменения $q = q(T)$ носят монотонный характер и схемы изменений указанной функции приведена на рисунке 2.

Рисунок 2. – Схема функции $q(T)$

Из рисунка 2 следует, что эта функция является монотонно убывающей с ростом температуры. В работе [3] на основе несколько иной модели описания потенциала меж-атомного взаимодействия была получена аналогичная зависимость, из которой следовало, что $q(T_V)$. Однако кластеры могут существовать не только в расплавах с температурами, близкими к точке кипения, но и в газовой среде [4]. Так как в кластерах атомы находятся в состоянии плотнейшей упаковки, причем степень кластеризации уменьшается с ростом температуры, то становится понятным, почему можно получить квазикристаллы при резком неполном охлаждении. Кластеризация металлических расплавов, как и других кластерных жидкостей (например, воды), приводит к возникновению поликристаллических систем. Монокристаллы этих объектов с размерами порядка 10^{-2} м получить очень трудно [5].

Заключение

Предложенная статистическая модель расчета изменения степени кластеризации (q) может быть использована для анализа любых кластерных жидкостей. Модель позволяет найти максимальное и минимальное значения q , выбрать наиболее оптимальную температуру расплава для получения объектов методом резкого охлаждения и объясняет, почему при таких методах можно получить квазикристаллические объекты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исихара, А. Статистическая физика / А. Исихара : пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева, А. Г. Башкирова. – М. : Мир, 1973. – 472 с.
2. Гей, С. Л. Особенности процесса кристаллизации расплавов металлов / С. Л. Гей [и др.] // Весн. ГрДУ. Сер. 6. Тэхніка. – 2012. – № 2 (133). – С. 36–43.
3. Войтович, А. П. Диффузия радиационных дефектов в кристаллах и нанокристаллах фторида лития / А. П. Войиович // ФТТ–2011: Актуальные проблемы физики твердого тела : материалы конф., Минск, 18–21 окт. 2011 г. – Минск, 2011. – С. 15.
4. Сидоров, Л. Н. Газовые кластеры и фуллерены / Л. Н. Сидоров // Соросовский образовательный журнал. – 1988. – № 3. – С. 65–71.
5. Шульце, Г. Металлофизика / Г. Шульце. – М. : Мир, 1971. – 503 с.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 29.03.2015

Liopo V.A., Auchynnikau Y.V., Sitkevich A.L., Sekezhitsky S.S., Nikitin A.V. The Crystallization of Cluster Liquids (Statistical Model)

Cluster system called liquid (gas) in which there are areas (clusters) with the atomic and molecular symmetry with the interposition of a significantly higher than average volume. The ratio of the number of atoms in the clusters to the total number of atoms is called the degree of clustering. Was considered the degree of clustering of the temperature of the melt and the interatomic interaction potential.