



Размеры кластеров при температуре плавления чистых кристаллических веществ

Основываясь на волновой теории и на предположении о соответствии размеров кластеров размерам тепловых фононов, проведена теоретическая оценка размеров кластеров в кристаллических веществах и числа атомов в кластере при температуре их плавления. По результатам расчётов установлено, что размеры кластеров для различных веществ находятся в пределах от 1,5 до 6 нм. Проведен анализ соответствия между расчётными и известными экспериментально определёнными значениями радиусов кластеров. Отмечается удовлетворительное соответствие между расчётными и известными экспериментальными данными. Ил. 2. Табл. 2. Библиогр.: 8 назв.

Ключевые слова: кластер, плавление, кристаллическая решётка, фонон, колебания, атом, волна

Based on the wave theory and on the assumption that the cluster size according to the size of the thermal phonons, a theoretical assessment of the size of clusters in crystalline materials and the number of atoms in the cluster at a temperature of melting them. The calculations revealed that the cluster sizes for the various compounds are present in the range of from 1.5 to 6 nm. The analysis of the correspondence between the calculated and experimentally determined values of the known radius of clusters. A satisfactory agreement between the calculated and experimental data.

Keywords: cluster, melting, crystal lattice, phonon, vibrations atom wave

Постановка проблемы и состояние вопроса

Вопросам плавления и жидкого состояния металлов и сплавов посвящено большое количество работ, как отечественных, так и зарубежных учёных и исследователей. Интерес к данным вопросам объясняется огромными перспективами, открывающими возможность точного прогнозирования и эффективного управления свойствами изделий из металлов и сплавов.

В соответствии с современными представлениями, в твёрдом состоянии кристаллическое вещество (металл) характеризуется дальним порядком в пространственном расположении атомов. Дальний порядок обусловлен металлической связью, являющейся результатом взаимодействия положительных ионов металла, находящихся в узлах условно-пространственной кристаллической решётки вещества, с электронным газом. Электронный газ – валентные электроны атомов, слабо связанные с ядрами их атомов. Поэтому, будучи в составе кристаллической решётки, атомы отдают эти электроны в коллективное «пользование», образуя из них электронный газ и превращаясь в положительно заряженные ионы. В данном типе химической связи электронный газ, по сути, является «связующей» материей между ионами.

Валентные электроны в межионном пространстве не принадлежат ни одному из ионов, свободно перемещаются между ними и не выходят за пределы условной кристаллической решётки. Поэтому металлическая связь не носит направленный характер, что обеспечивает металлам высокую пластичность, электро- и теплопроводность, и т.п.

Находясь в узлах условно пространственной кристаллической решётки, все атомы совершают колеба-

ния. С повышением температуры повышается амплитуда и степень ангармоничности этих колебаний, что приводит к увеличению объёма металла и возникновению определённых несовершенств в его кристаллическом строении. При температуре плавления упорядоченная атомная структура твёрдого металла не в состоянии сохранять свою целостность при достигнутой амплитуде ангармонических колебаний ионов в узлах кристаллической решётки и происходит процесс плавления вещества. По оценочным данным [1], исходя из гипотезы о причине плавления, выдвинутой Линдемано, для начала плавления амплитуда ангармонических колебаний ионов (атомов) в металле, например, для Na, должна достичь порядка 1/8 межатомного расстояния в его кристаллической решётке.

С момента начала плавления (в предплавленный период) вся поступающая в металл тепловая энергия затрачивается на разрушение кристаллической структуры металла (исчезновение дальнего порядка в расположении атомов, возникновение области активированных атомов и т.д.). По этой причине, в предплавленный период, поступающая в металл тепловая энергия, не приводит к увеличению его температуры.

Согласно молекулярно-кинетической теории плавления, разработанной Я.И. Френкелем [2], плавление металла объясняется возникновением, увеличением числа и объединением вакантных узлов в кристаллической решетке («дыр»). При температуре плавления число таких «дыр» достигает предельного значения, и металл плавится, образуя кластеры – кристаллоподобные субмикроскопические области, а также разупорядоченную область – межкластерное пространство с хаотичным перемещением активи-

рованных атомов – атомов, частично или полностью утративших металлическую связь со своими «соседями». Активированные атомы формируют зоны разрывов между кластерами, время существования которых определяет и время существования кластеров, а расстояния между этими зонами – размеры кластеров. По оценке Ершова Г.С. и Бычкова Ю.Б. продолжительность существования кластеров и, соответственно, разрывов составляет $10^{-7} \dots 10^{-8}$ с, а размеры кластеров при температуре плавления находятся в пределах от 2 до 5 нм. При этом, по результатам теоретической оценки Г.С. Ершова и И.В. Гаврилина, доля активированных атомов (C_a) при температуре плавления кристаллического вещества достигает порядка 36 % [3]:

Вещество –	Cu	Fe	Ni	Co	Ag	Au	Al	Pb	W
		Zn	Cs	Si					
C_a , %	– 23	28	26	23	25	21	18	15	22
		36	14	28					

В отличие от статистической модели жидкого состояния, предложенной И.З. Фишером, где в качестве структурной единицы принят атом, гипотезы о микронеоднородности жидкости придерживается большинство учёных и исследователей в числе которых: А.М. Самарин, Д.Р. Вилсон, В.И. Архаров, П.В. Гельд, Б.А. Баум, Г.С. Ершов, И.В. Гаврилин, А.М. Скребцов и др. При этом, трактовки свойств структурных составляющей металлической жидкости у различных исследователей данного вопроса не всегда совпадают. В частности, согласно представлениям В.И. Архарова, металлические жидкости состоят из относительно долго живущих кластеров и разупорядоченной зоны с хаотическим расположением атомов. По мнению Г.С. Ершова, представление о кластерах, полностью окруженных разупорядоченной зоной, маловероятно. Кластер, по мнению Г.С. Ершова, может быть лишь условно выделен за период времени, больший периода его тепловых колебаний, как микрогруппировка, совершающая собственные тепловые колебания около какого-то положения равновесия, а зона активированных атомов проявляет себя как временные локальные разрывы сплошности среды и т.п.

Таким образом, не смотря на определённые теоретические и экспериментальные результаты в исследованиях расплавов и их свойств, вопрос об их структуре, на сегодняшний день, остаётся открытым. В частности, к числу нерешённых задач в теории плавления относится и задача по расчёту размеров кластеров, образующихся при температуре плавления чистых металлов.

Постановка задачи исследования

Задача исследований – разработка описания механизма плавления чистых веществ и метода расчёта размеров кластеров, образующихся при их плавлении.

Основные результаты исследования

В соответствии с волновой теорией, процесс плавления сопровождается появлением различных волновых структур в теле кристалла. При этом, высокая частота и ангармонизм колебаний атомов в кри-

сталлической решётке периодически приводят к синфазности их движения в пределах одной и более кристаллических ячеек. Это явление в локальной области кристалла формирует квазичастицу с определёнными характеристиками колебательного движения – фонон.

Фонон – квант энергии звуковой волны, квазичастица, элементарное возбуждение, ведущее себя подобно микрочастице. От прочих частиц, фононы отличаются тем, что они связаны с групповым движением частиц (атомов) системы и существуют только в кристалле. При столкновении фононов в кристалле их импульс (квазиимпульс) дискретно передаётся кристаллической решетке, не сохраняясь при этом.

Тепловые фононы в твёрдых телах существуют всегда. При этом, нижняя граница частотного спектра фононов определяется размерами кристалла и скоростью распространения в нём звука, верхняя – периодом кристаллической решетки твёрдого тела. Число тепловых фононов возрастает с повышением температуры кристалла, достигая максимума при температуре его плавления. Возникающие фононы взаимодействуют друг с другом, передавая друг другу энергию, исчезают и возникают вновь, приобретая новые частотные характеристики.

Рассматривая механизм образования кластеров в кристаллическом теле, предположили, что исчезновение дальнего порядка в его структуре при температуре плавления обусловлено как изменением его координационного числа, на что затрачивается поступающая в кристалл тепловая энергия, так и волновыми процессами, обуславливающими возникновение фононов. То есть, при температуре плавления размер кластера соответствует размеру фонона. При этом, образование кластеров сопровождается исчезновением дальнего порядка в кристалле, и проходит в предплавленный период без образования разупорядоченной области атомов. Всё это (ослабление межатомных связей при изменении координационного числа и возникновении фононов) предопределяет изменение главного свойства твёрдого вещества – сохранять свою форму под собственным весом, в результате чего вещество переходит из твёрдого в жидкое состояние. Разупорядоченная область активированных атомов образуется позже – в момент окончания формирования кластеров (плавления), который характеризуется возобновлением повышения температуры уже жидкого вещества при его дальнейшем нагреве.

Предположим, что образование кластеров происходит при достижении определённой колебательной скорости смежных фононов, которая равна скорости распространения звуковой волны в материале при температуре его плавления. В этом случае, в соответствии с терминологией, принятой в волновой теории, такую скорость смещения фонона (кластера) относительно своей точки покоя называют колебательной скоростью (W_ϵ). То есть, W_ϵ – это колебательная скорость или мгновенное значение скорости колебательного движения частиц среды при распространении

в ней звуковой волны. Исходя из этого, разрушение кристаллического материала произойдёт, если скорость его деформации превысит величину W_ε – предельную колебательную скорость фонона (кластера), как структурной единицы кристалла.

Величину W_ε определяем путём перемножения амплитуды (A) на колебательную частоту кластера (ν_K)

$$\begin{aligned} W_\varepsilon &= A \cdot \nu_K, \\ A &= l, \quad \nu_K = \frac{w}{d_{\text{КЛ}}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где l – среднее межатомное расстояние в кристалле при температуре его плавления, м; w – скорость распространения продольной звуковой волны в материале при температуре плавления, м/с; $d_{\text{КЛ}}$ – протяжённость (диаметр) кластера (фонона) в направлении распространения продольной звуковой волны, м.

Поскольку, в первом приближении, можно принять

$$l = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho_{\text{TЖ}} \cdot N_A}}, \quad (2)$$

где M – молекулярная масса материала, кг; $\rho_{\text{TЖ}}$ – плотность твёрдого материала при температуре его плавления, кг/м³; N_A – число Авогадро ($N_A = 6,022 \times 10^{23}$), то с учётом (2), решая (1) относительно $d_{\text{КЛ}}$ получаем

$$d_{\text{КЛ}} = \frac{w}{W_\varepsilon} \cdot \sqrt[3]{\frac{M}{\rho_{\text{TЖ}} \cdot N_A}}, \quad (3)$$

Приняв:

$$W_\varepsilon = r \cdot \nu, \quad (4)$$

где r – радиус атома, м; ν – максимальная частота колебания атома, с⁻¹, формула (3) с учётом (4) будет иметь вид

$$r_{\text{КЛ}} = \frac{d_{\text{КЛ}}}{2} = \frac{w}{2 \cdot r \cdot \nu} \cdot \sqrt[3]{\frac{M}{\rho_{\text{TЖ}} \cdot N_A}}, \quad (5)$$

Исходя из пропорциональности параметров, проведём замену, записав

$$k_1 = \frac{\sqrt[3]{\frac{M}{\rho_{\text{TЖ}} \cdot N_A}}}{r}$$

Тогда формула (5) примет вид

$$r_{\text{КЛ}} = \frac{k \cdot w}{2 \cdot \nu},$$

или, приняв $k = k_1 \cdot k_2 = 5$, где k_2 – коэффициент, учитывающий допущения принятые в расчётах, радиус кластера составит

$$r_{\text{КЛ}} = 2,5 \cdot \frac{w}{\nu}. \quad (6)$$

Максимальную частоту колебаний атомов рассчитываем по известной формуле

$$\nu = \frac{\Theta \cdot k_B}{h},$$

где Θ – температура Дебая, К; k_B – постоянная Больцмана, Дж/К; h – постоянная Планка, Дж×с.

Поскольку $k_B = 1,3806488 \times 10^{-23}$ Дж×с и $h = 6,62606557 \times 10^{-34}$, Дж/К, то

$$\nu = \frac{1,3806488 \cdot 10^{-23}}{6,62606557 \cdot 10^{-34}} \cdot \Theta = 20836630507 \cdot \Theta \quad (7)$$

С учётом (7) формулу (6) запишем в виде, м

$$r_{\text{КЛ}} = k_R \cdot \frac{w}{\Theta} = 1,19981 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{w}{\Theta} \approx 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{w}{\Theta}. \quad (8)$$

где k_R – константа ($k_R = 1,19981 \times 10^{-10} \approx 1,2 \times 10^{-10}$ с×К).

Следует отметить, что для проведения оценочных расчётов величину w с удовлетворительной степенью точности можно рассчитать по формуле

$$w \approx w_{293} \cdot [1 + k_T \cdot (T_{\text{пл}} - 293)],$$

где w_{293} – скорость звука в веществе при 293 К, м/с; k_T – коэффициент термического линейного расширения в интервале температур от 293 К до температуры плавления вещества – $T_{\text{пл}}$, К⁻¹; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления вещества, К, или по формуле

$$w \approx w_{\text{ЖТ}} \cdot (1 - \beta_{\text{ЖТ}}) \approx w_{\text{ЖТ}} \cdot \left(1 - \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{кип}}}\right),$$

где $w_{\text{ЖТ}}$ – скорость звука в веществе, находящемся в жидком состоянии при температуре $T_{\text{пл}}$, м/с; $\beta_{\text{ЖТ}}$ – коэффициент объёмной усадки вещества при его переходе из жидкого в твёрдое состояние при температуре $T_{\text{пл}}$; $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{кип}}$ – теплота плавления и кипения вещества при нормальных условиях, соответственно, Дж/моль.

Для проведения сравнительной оценки точности разработанного метода, провели расчёт по формуле (6) радиуса кластеров ряда веществ. В расчётах использовали данные работ [4, 5 и др.]. С целью сравнения точности методов, из работы [6] были взяты данные о величинах радиусов кластеров, рассчитанные по методу Ершова-Гаврилина, в соответствии с которыми, радиус кластера рассчитывают по формуле

$$r_{\text{КЛ}} = A \cdot \left(\frac{\Delta H_{\text{кип}}}{\Delta H_{\text{пл}}}\right) \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot a_K \cdot k_{\text{ПК}}}{4 \cdot \pi \cdot k_{\text{КЛ}}}}, \quad (9)$$

где A – кратчайшее расстояние между атомами в кристаллической решётке; a_K – геометрический коэффициент, зависящий от формы кластера и упаковки атомов в нём (для кластеров в форме куба с простой кубической, объёмно-центрированной кубической и гранецентрированной кубической упаковкой атомов $a_K = 1; 9/16$ и $1/4$ соответственно); $k_{\text{ПК}}$ – координационное число простой кубической упаковки; $k_{\text{КЛ}}$ – координационное число упаковки атомов в кластере, принимаемое равным координационному числу в твёрдом металле при температуре плавления.

Величины, рассчитанные по формулам (6) и (9), сопоставляли со средними значениями величин $r_{\text{КЛ}}$ рассчитанными по известным экспериментальным данным, полученным в результате проведения дифракционных методов исследований расплавов [7, 8].

Исходные данные и результаты расчётов для некоторых химических элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные данные и результаты расчётов $r_{кл}$ по формулам (6) и (9), средние значения $r_{кл}$ рассчитанные по экспериментальным данным для некоторых химических элементов

Элемент	$w, м/с$	$v \times 10^{-12}, с^{-1}$	$r_{кл} \times 10^9, м$			Элемент	$w, м/с$	$v \times 10^{-12}, с^{-1}$	$r_{кл} \times 10^9, м$		
			Расчёт по (6)	экспериментальные данные	Расчёт по (9)				Расчёт по (6)	экспериментальные данные	Расчёт по (9)
Li	4600	8,06	1,43	1,4	4,44	Cu	3640	6,12	1,48	1,83	1,48
Na	2432	3,60	1,67		4,18	Ag	2800	4,48	1,56		1,70
K	1775	2,09	2,12		4,46	Au	2770	3,62	1,91	2,00	1,95
Cs	970	0,88	2,76	2,5	4,92	Pd	4320	5,71	1,89	1,87	2,13
Cr	5940	10,29	1,44		1,33	Cd	2350	3,52	1,67		1,15
Fe	5840	9,07	1,61	1,96	1,80	Zn	3100	4,87	1,59		1,04
Ni	5420	7,85	1,73	1,73	1,32	In	1780	2,18	2,04	2,05	
Co	5780	8,06	1,79		1,50	Ga	2760	5,00	1,38		6,26
W	5150	14,07	0,92		1,75	Hg	1522	2,03	1,87		2,20
V	5010	5,73	2,19	2,08	1,68	Be	12550	20,94	1,50		
Mg	4200	6,07	1,73	1,61	1,13	Sb	1880	4,17	1,13		
Al	5070	8,15	1,56	1,59	2,05	Bi	2007	2,50	2,01		2,67
Ti	3974	5,58	1,78	1,7	1,62	Si	3537	12,00	0,74		
Pb	1870	1,84	2,54	3,00	2,62	Ge	2580	2,70	2,39		
Sn	2663	3,34	1,99	2,05	3,47	C	17600	39,99	1,10		

Для оценки достоверности расчётных данных, используя табл. 2, в программе Excel строили графическую зависимость между значениями, рассчитанными по формулам (6) и (9), и средними значениями экспериментальных данных. После этого на поученном изображении строили прямую линию тренда и определяли величину достоверности аппроксимации (R^2). При этом считали, чем больше величина R^2 , тем выше степень сходимости между расчётными и экспериментальными данными, тем достовернее данные, рассчитанные по тому или иному методу. То есть, при $R^2 = 1$ соответствие между расчётными и экспериментальными данными составляет 100 %.

Результаты построения зависимостей представлены

Таблица 2. Исходные данные для расчёта и количество атомов в кластерах, рассчитанное по формуле (10), расчётные данные работ [6-8]

Элемент	Li	Na	K	Cs	Fe	Ni	Co	W	V	Mg	Al	Pb
$r_{кр} нм$	1,43	1,67	2,12	2,76	1,61	1,73	1,79	0,92	2,19	1,73	1,56	2,54
$r, нм$	0,157	0,191	0,235	0,272	0,128	0,127	0,124	0,125	0,128	0,160	0,144	0,157
K	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,74	0,74	0,68	0,68	0,74	0,74	0,74
n_k	514	455	499	710	1353	1871	2226	271	3406	935	941	3134
$n_k [7]$	535			565	2460				2540		650	1815
$n_k [8]$	1107			836	1832				1995		1499	1255
$n_k [6]$	23400	10000	6500	5700	2700	1200	1800	1850	1820	340	3150	3150
Элемент	Sn	Cu	Ag	Au	Pd	Cd	Zn	In	Be	Si	Ge	C
$r_{кр} нм$	1,99	1,48	1,56	1,91	1,89	1,67	1,59	2,04	1,50	0,74	2,39	1,10
$r, нм$	0,191	0,160	0,158	0,144	0,174	0,141	0,157	0,136	0,158	0,139	0,1225	0,091
K	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,34	0,34	0,34
$n_k, шт$	837	586	712	1727	948	1229	769	2498	633	51	2525	600
$n_k [7]$		2025		1870								
$n_k [8]$		1932		1692								
$n_k [6]$	10000	1650	2160	2400	3900	480	480			160	765	

ны на рис. 1, а на рис. 2 представлена зависимость радиуса кластера, рассчитанного по формуле (6), от атомного номера вещества.

Анализ данных табл. 1, рис. 2 показывает, что размеры кластеров чистых веществ находятся в пределах от 1,5 до 6 нм, что согласуется с данными других авторов. При этом, по сравнению с методом Ершова-Гаврилина, расчёт радиусов кластеров по разработанному методу даёт значения более близкие к средним величинам экспериментальных значений. Об этом свидетельствует достаточно высокое значение $R^2 = 0,76$ (рис. 1б), в отличие от метода Ершова-Гаврилина для которого $R^2 = 0,07$ (рис. 1а).

Исходя из представленной в настоящей работе гипотезы и допустив, что кластеры, образующиеся из фононов, имеют кубическую форму со стороной ребра $d_{кп}$ количество атомов в кластере рассчитываем по формуле

$$n_k = K \cdot \left(\frac{r_{кл}}{r} \right)^3, \quad (10)$$

где K – коэффициент упаковки атомов в кристаллической решётке вещества при температуре его плавления (для веществ с ОЦК упаковкой атомов – $K = 0,68$, для ГЦК и ГПУ – $K = 0,74$, типа алмаза – $K = 0,34$).

Результаты вычислений n_k для некоторых металлов с использованием данных, рассчитанных по формуле (6), приведены в табл. 2.

Из изложенного следует, что предложенная модель образования кластеров, где, по сути, кластер – это «материализованный» фонон, а его образование в предплавленный период проходит без возникновения

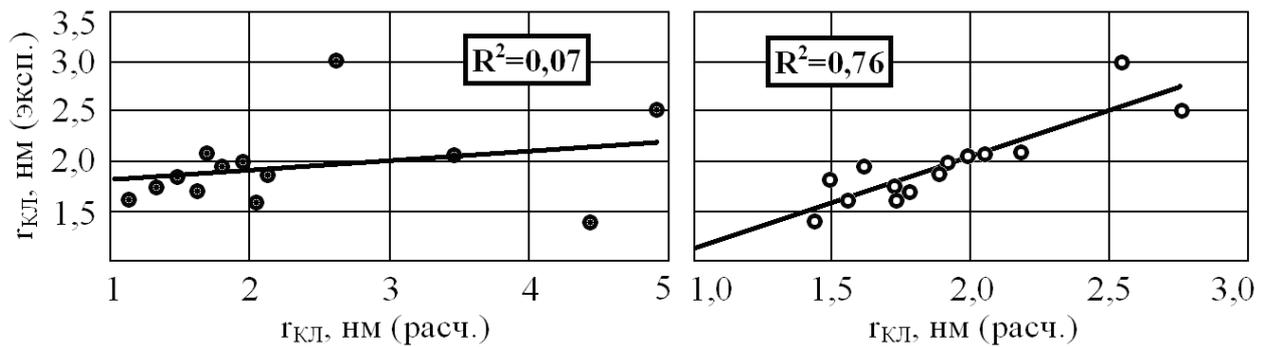


Рис. 1. Зависимости между расчётными и экспериментальными значениями ГКЛ: а – расчёт по методу Ершова-Гаврилина; б – расчёт по формуле (6)

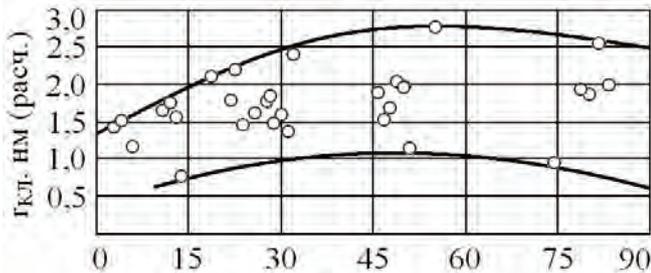


Рис. 2. Зависимость радиуса кластера, рассчитанного по формуле (6), от атомного номера вещества

разупорядоченной области атомов, достаточно достоверна. Следует также отметить, что в пользу принятого предположения об отсутствии разупорядоченной области в период образования кластеров (при температуре плавления) свидетельствуют данные различных авторов, в частности, обобщённые А.М. Скребцовым.

Выводы

Разработано описание механизма плавления чистых веществ и метод расчёта размеров кластеров, образующихся при их плавлении. На основе волновой теории разработан метод оценки размеров кластеров в кристаллических веществах при температуре их плавления. Теоретически установлено, что размеры кластеров находятся в пределах от 1,5 до 6 нм, что согласуется с аналогичными данными других авторов. Удовлетворительное совпадение расчётных и экспериментальных значений размеров кластеров

косвенно подтверждает допущения, о соответствии размеров кластеров тепловым фонам, образующимся при температуре плавления.

Библиографический список

1. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твёрдых телах / Перевод с англ. Ю.В. Гуляева под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. – М.: Мир, 1965. – 382 с.
2. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
3. Ершов Г.С. Физико-химические основы рационального легирования сталей и сплавов / Г.С. Ершов, Ю.Б. Бычков – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
4. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия / Кн. 2, пер. с англ. – М.: Иностранная литература, 1962. – 454 с.
5. Физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
6. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. – Владимир: ВГУ, 2000. – 260 с.
7. Оценка времени жизни кластеров в жидких металлах / В.И. Ладьянов, И.А. Новохацкий, С.В. Логунов // Металлы. - 1995. - № 2. – С. 13–22.
8. Скребцов А.М. Количество атомов в кластере металлического расплава (новый расчёт) // Процессы литья. - 2007. – № 3. – С. 3–4.

Поступила 04.11.2013



**В РЕДАКЦИИ МОЖНО ЗАКАЗАТЬ ЭЛЕКТРОННУЮ
ВЕРСИЮ ЖУРНАЛА**

**стоимость электронного варианта - 288 грн.,
стоимость печатного варианта - 430 грн.**

контактный телефон, факс 0562-46-12-95