

Дедоборец Александр Иосифович

*Кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры физики ДГАЭУ*

Dedoborez O.

*Candidate of physics and mathematics sciences,
associate professor,*

associate professor the department of physics DSAEU

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КЛАСТЕРИЗАЦИИ В РАСПЛАВАХ МЕТАЛЛОВ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ ТИПА ОЦК

DESIGN OF PROCESSES OF CLUSTERIZATION IN FUSIONS OF METALS WITH THE CRYSTALLINE GRATE OF TYPE OF VCK

Аннотация: Целью работы является разработка компьютерной программы моделирования кластерной структуры расплавов простых металлов с кристаллической решеткой типа объемно-центрированной кубической (ОЦК) для сопоставления с экспериментальными данными рентгенодифракционного анализа. Для этого разработаны методы:

1. Расчета координационных чисел по кластеру для их последующего усреднения по образцу и сопоставления (аппроксимации) с экспериментальной радиальной функцией распределения атомов (РФА). При этом выбор формы кластера осуществлялся в соответствии с принципом Кюри-Вульфа и Бравэ – о минимуме поверхностной энергии кристалла, находящегося в равновесии со своей жидкостью, и тем, что кристалл ограничивается атомными плоскостями с максимальной плотностью атомов. Для ОЦК решетки им соответствуют кластеры в форме: бипирамиды, призмы, трипирамиды, причем первой из названных соответствует наибольшее отношение объема к площади поверхности т.е. она есть наиболее вероятной.

2. Для указанных выше форм кластеров были определены дискретные функции формы и их непрерывные аналоги в различных направлениях трансляций.

3. По полученным функциям были определены Фурье – образы (интенсивности) для описания профилей дифракционных пиков для случая бипирамиды.

Использование полученных зависимостей разработана компьютерная программа моделирования кластерной структуры, которая заключалась в аппроксимации экспериментальных данных рентгенодифракционных исследований расплавов щелочных металлов теоретической моделью. Результатами аппроксимации есть: определение среднего значения координационного числа, среднего межатомного расстояния, оптимального размера кластера, среднего расстояния между кластерами. Расчеты выполнены для многих щелочных металлов в широком интервале температур. Приведенные данные для рубидия при температуре 513К имеют следующие значения: среднее межатомное расстояние – 5,755 Å, оптимальный размер кластера – 12,756 Å, среднее координационное число – 1,325, среднее расстояние между кластерами – 0,518 Å.

Ключевые слова: координационные числа, оптимальный размер кластера.

Annotation: The purpose of work is development of the computer program of design of cluster structure of fusions of simple metals with the crystalline grate of type of body centered cubic (BCC) for comparison with experimental data of X – raying. For this purpose methods are worked out:

1. Calculation of coordination numbers on a cluster for their subsequent middling according to sample and comparison (approximations) with the experimental radial function of distribution of atoms (RFDA). Thus the choice of form of cluster was carried out in accordance with principle of Curie-Woulf and Brave – about a minimum of superficial energy of crystal, being in an equilibrium with the liquid, and that a crystal is limited to the atomic planes with the maximal closeness of atoms. For BCC of grate clusters correspond them in a form: bipyramids, prisms, threepyrramids, moreover first from named corresponds most ratio of volume toward the area of surface, i.e. she is most credible.

2. For the forms of clusters indicated higher the discrete functions of form and their continuous analogues were certain in different directions of translations.

3. To the finding functions were certain Fourier- characters (intensities) for description of types of diffraction peaks for the case of bipyramids.

The use of finding dependences is work out the computer program of design of cluster structure, which consisted in approximation of experimental data of X – raying researches of fusions of alkaline metals a theoretical model. The results of approximation it is been: determination of mean value of coordination number, middle interatomic distance, optimal clustersize, middle distance between clusters. Calculations is executed for many alkaline metals in the wide interval of temperatures. Data for a rubidium at the temperature of 513K have next values: middle interatomic distance – 5,755 Å, optimal clustersize – 12,756 Å, middle coordination number – 1,325, middle c distance between clusters – 0,518 Å.

Key word: co-ordinating numbers, optimal clustersize.

Интерпретация данных дифракционных исследований на основе кластерной модели структуры жидкостей требует выполнения комплекса расчетных заданий – от выбора формы кластера к установлению связи между параметрами модели и данными дифракционного анализа. Соответствующие расчеты отображены в данной работе для кластеров со структурами объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетки.

Выбор формы кластера определялся в соответствии с принципами Кюри-Вульфа о минимуме поверхностной энергии кристалла, который находится в равновесии со своей жидкостью и отвечающий принципу Браве, согласно которому кристалл ограничивается атомными плоскостями с максимальной плотностью атомов.

В ОЦК решетке такими являются атомные плоскости $\{\bar{1}0, \bar{1}0\bar{1}\bar{1}, 0\bar{1}\bar{1}, 101, 011, \bar{1}10, \bar{1}\bar{1}0, 10\bar{1}, 01\bar{1}, 0\bar{1}\bar{1}, \bar{1}01\}$ из которых могут быть построены кластеры в форме: бипирамиды, призмы, трипирамиды. Причем первая из названных отвечает наибольшим отношением объема к площади поверхности, то есть является наиболее вероятной.

При интерпретации данной радиальной функции распределения атомов (РФРА) в рамках кластерной модели необходимо определить методы расчета координационных чисел по кластеру для их следующего усреднения по образцу и сопоставления (аппроксимации) с экспериментальной РФРА. В отличие от бесконечного идеального кристалла координационное число атома, который отвечает k-ой координационной сфере, зависит от его положения, поэтому необходимо рассчитать среднее координационное число по кластеру для каждой координации. Очевидно, что это возможно следующим путем:

$$Z_k = \sum_i N_{ki} Z_{ki} / N(v), \tag{1}$$

где N_{ki} – число атомов, которые имеют координационное число Z_{ki} по каждой координационной сфере, $N(v)$ – число атомов в кластере, в ребре которого v атомов.

В общем случае число атомов в кластере выражается кубической зависимостью от v :

$$N(v) = \alpha v^3 + \beta v^2 + \gamma v + c, \tag{2}$$

где α, β, γ, c определяется для каждой из форм кластеров. Числа:

$$Q_k(v) = \sum Z_{ki} N_{ki}(v) \tag{3}$$

также могут быть представлены аналогичной зависимостью

$$Q_k(v) = Z_{k\infty}(\alpha_k v^3 + \beta_k v^2 + \gamma_k v + \delta_k) \tag{4}$$

Но, если в первом случае, параметры определяются относительно просто, то для нахождения $\alpha_k, \beta_k, \gamma_k, \delta_k$ необходимо определить значение $Q_k(v)$ для разного числа атомов в ребре кластера (v) по всем координационным сферам, которые использованы в расчетах. Для этого был создан алгоритм вычисления их с помощью ЭВМ, и после их определения поставленная задача могла быть решена для всех использованных форм кластеров.

Как известно, при рассмотрении дифракции на ограниченном объекте в структурном факторе целесообразно использовать функцию формы $V(x_p)$.

$$a(S) = \sum_{-\infty}^{+\infty} V(x_p) \exp(iSx_p), \tag{5}$$

где x_p – радиус-вектор, который соединяет некоторый произвольно выбран центральный атом из P-ым атомом, S – фактор рассеяния. Функция формы

$$V(x_p) = \frac{1}{N} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sigma(x_m) \sigma(x_{m\pm p}) \tag{6}$$

где $\sigma(x_{m\pm p})$ – функция Эвальда;

$$\sigma(x_{m+p}) = \begin{cases} 1, & x_{mp} \in V \\ 0, & x_{mp} \notin V \end{cases}$$

где V – объем некоторой ограниченной области.

Были найдены дискретные формы $V(x_p)$ для областей разной формы структуры ОЦК для кластеров в виде бипирамиды и их непрерывные аналоги. Также непрерывные функции формы найдены для всех форм кластеров структуры ОЦК.

Для бипирамиды:

1. В направлении нормали к грани –

$V_1(x) = 1 - \frac{3x}{2L} + \frac{3x^2}{8L^2} + \frac{1x^3}{8L^3}$ (четыре направления трансляции), где $L = \frac{a}{\sqrt{2}}$, a – большая диагональ бипирамиды.

2. В направлении диагоналей

$V_2(x) = (1 - x/2L)^3$ (два направления трансляции), где $L = a\sqrt{2}$.

Для обоих случаев $0 \leq x \leq L$

Для них не составляет трудностей и нахождения Фурье-образов, для описания профилей дифракционных пиков (для случая бипирамиды)

$$i(S) = \frac{1}{d} \int_{-L}^L V(x) e^{iS_0 x} dx \quad (7)$$

В которых учитывалась и характерный размер кластера L по нормали к семейству отражающих плоскостей, а также, учтена кратность разных трансляций.

В первом случае трансляции

$$i_1(S) = \frac{3L}{2d\alpha^4} [(1 - \cos \alpha) + 2\alpha^2 (1 - \frac{1}{4} \cos \alpha) - 2\alpha \sin \alpha]$$

Во втором случае трансляции

$$i_2(S) = \frac{3L}{2d\alpha^4} [2\alpha^2 - (1 - \cos 2\alpha)].$$

Общая интенсивность –

$$i(S) = \frac{L}{2d\alpha^4} [6\alpha^2 - \alpha^2 \cos \alpha - 2(\sin \alpha)^2 - 4\alpha \sin \alpha - 2 \cos \alpha + 2],$$

где $\alpha = S \cdot L$, d – межплоскостное расстояние.

Программа моделирования осуществлялась по такой схеме:

1. Введение экспериментального структурного фактора $a(S)$, где S – модуль изменения волнового вектора при рассеянии. Предложенная процедура демонстрируется на примере дифракционных исследований $a(S)$ расплава рубидия при $T=513K$ [1].

2. Расчет РФРА по профилю дифракционного пика. При этом использовался метод аподизации [2], который позволяет уменьшить осциллирующую компоненту, связанную с погрешностью измерений и наличием верхнего предела величины изменения волнового вектора.

$$G(r) = (4\pi\tau)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi x \rho(x) \exp\left(-\frac{(r-x)^2}{4\tau}\right) dx = 4\pi r \rho_0 + 2\pi 0 S m S [a S - 1] e^{-\tau S^2 \sin S r} dr, \quad (8)$$

где τ – константа аподизации, $\rho(x)$ – локальная атомная плотность. Причем

$$4\pi r \rho(r) = \sum_k \frac{z_k}{r_k \sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(r-r_k)^2}{2\sigma^2}\right)$$

В правой части уравнения $G_{\text{эксп}}$ может быть найдена минимизацией квадратичной формы

$$Q = \int_{r_1}^{r_2} \{G(r) - G_e(r)\}^2 dr \quad (9)$$

3. Получалась система нормальных трансцендентных уравнений, которая решалась методом градиентного спуска.

Задавались исходные значения параметров z_k , r_k , σ_k исходя из предположения о виде ближнего порядка соответственно положению дифракционного пика. σ_k – по скорости распространения звука и ближайшим межатомным расстоянием. Выходные z_k определялись оценкой средних размеров упорядоченности в расплавах и по ее форме. Выбирая ту или другую форму области упорядоченности определяются такие значения ее средних размеров, чтобы отклонение теоретического профиля дифракционного пика от экспериментального было минимальным.

4. Профиль аппроксимировался выражением

$$i(S) = \frac{B}{d_{nk1}} \int_0^{\infty} g(L) dL \int_{-L}^L V\left(\frac{x}{L}\right) \cos Sx dx, \quad (10)$$

где модельная функция распределения кластеров по размерам

$$g(L) = AL^{\frac{3n}{2}} \exp(-\beta L^m) \quad (11)$$

Коэффициент A определяется из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} g(L) dL = 1$$

$m=2-3$ (наилучшей аппроксимации соответствует $m=3$, $n=1$).

Минимизацией (9) определяются r_k , z_k , σ_k – уточненные значения для 30 координационных сфер.

5. Результатом аппроксимации является определение среднего значения координационного числа, среднего межатомного расстояния, оптимального размера кластера.

Разработанная компьютерная программа обеспечивала точность аппроксимации 0,05%. Для приведенного объекта [1] получено: среднее межатомное расстояние – 5,755 Å, оптимальный размер кластера – 12,756 Å, среднее координационное число – 1,325, среднее расстояние между кластерами – 0,518 Å.

Литература

1. Waseda Y. and Suzuki K. Phys. stat. sol. (B), 49, 643 (1972).
 2. Н.И. Гуливец, А.В. Бобыль, А.И. Дедоборец, Б.И. Пелешенко. Функция распределения атомов макроскопически изотропных объектов в дифракционных исследованиях. Письма в ЖТФ **23**(5) 1997, с.21-26.