ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 1 (2002) с. 78–82

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 1 (2002) p. 78–82

ФЛЮКТУАЦІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ ЧИСЕЛ У РІДКИХ МЕТАЛАХ

В. П. Гальчак, С. І. Мудрий
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна
(Отримано — 28 грудня 2000 р.; в остаточному вигляді — 1 березня 2001 р.)

Констатовано невідповідність наявних уявлень про рівень флюктуацій координаційних чисел у рідких металах та загальних положень теорії флюктуацій. Обґрунтовано необхідність провести повторні розрахунки з використанням сучасних експериментальних даних і методик. Обчислено флюктуації числа частинок у перших шести координаційних сферах рідких Ga, Pb і Cd. Доведено, що в рідких металах відносна флюктуація з ростом номера координаційного числа зменшується, а не навпаки, як прийнято вважати дотепер. Крім того, установлено, що залежності флюктуаційних параметрів від радіуса мікрооб'єму рідини мають осцилюючий характер. Отримані нові дані дозволяють переглянути деякі положення теорії рідин щодо механізмів протікання кінетичних процесів та колективних явищ, наприклад, процесів нуклеації та зародкоутворення кристалічної фази.

Ключові слова: кореляційна функція, флюктуація, координаційне число, рідкі метали, ближній порядок.

PACS number(s): 61.20-p, 61.25.Mv

Як відомо, координаційне число Z, яке визначає кількість атомів певної координаційної сфери у рідкій фазі, є середньостатистичною величиною. А тому спектр його миттєвих або локальних значень формується флюктуаційними відхиленнями. За даними монографії [1], де підсумовано результати проведених раніше, у [2,3], обчислень, відносна флюктуація першого координаційного числа ΔZ_1 у простих рідинах становить $0,1\ldots0,2$. Значення ΔZ_2 обчислено в межах $0,35\ldots0,45$. А рівень флюктуацій третього й вищих координаційних чисел, за тими ж даними, прогнозується вищим за 50%.

У літературі з дифракційних досліджень рідких металів [4,5] ці результати наведено без застережень, хоч вони й суперечать деяким загальним положенням. Так, наприклад, кожне наступне координаційне число більше за попереднє, а тому з ростом у них кількости частинок відносна флюктуація повинна б зменшуватись, а не навпаки.

При безпосередньому ознайомленні з наведеними в публікаціях [2,3] проміжними результатами легко встановити, що для обчислень флюктуацій координаційних чисел використовували недостатньо коректно розраховані функції радіяльного розподілу атомів. Їх, у свою чергу, отримано з експериментальних даних періоду становлення дифракційних досліджень рідких металів. Зокрема, наведені там значення другого координаційного числа Z_2: Pb—3.1; Cd—3.3; Hg—5.5; In—3.2 і т.д. — суттєво розходяться із сучасними даними. І лише для двох металевих розплавів — золота й ґалію — значення їх Z_2 визначено близькими до реальних — 46 і 52 відповідно. А обчислені для них там же відносні флюктуації виявились меншими, ніж для першого координаційного числа і рівними для обох 0,06. Проте при узагальненні в [1] всіх результатів було прийнято положення, що рівень флюктуацій другого координаційного числа вищий від першого, а третього — вищий, ніж у другого.

На підставі цього положення в монографії [1] обґрунтовано неможливість реалізації в рідинах суттєвого атомного впорядкування кристалічного типу навіть миттєвих положень частинок у малих об'ємах. Тим самим істотно обмежуються можливості теорії рідин щодо пояснення молекулярних механізмів багатьох експериментально встановлених фактів, таких, як ефект післяплавлення чи тривалої гомогенізації рідкометалевих розчинів. Ці та низка інших невідповідностей зумовлюють необхідність провести повторні обчислення мікрофлюктуацій густини в рідких металах з використанням сучасніших експериментальних даних і методик, а також критичного аналізу зроблених раніше узагальнень.

Методика обчислень флюктуацій координаційних чисел ґрунтується на застосуванні методу кореляційних функцій.Так, використовуючи суперпозиційне наближення, Фішер [1] отримав таке співвідношення для розрахунку квадратичної флюктуації числа частинок $\overline{\Delta N_{G'}^2}$ в рухомому об'ємі G', координати якого жорстко пов'язані з центром виділеної частинки:

$$\overline{(\Delta N_{G'})^2} = \overline{N_{G'}} + \rho_0^2 \int\limits_{G'} \int\limits_{G'} F_2(\mathbf{q})\, F_2(\mathbf{q}') \times \left[F_2(|\mathbf{q}-\mathbf{q}'|) - 1\right] d\mathbf{q}\, d\mathbf{q}'. \qquad (1)$$

Тут ρ_0 — середня концентрація частинок (атомів) в об'ємі G'; $\mathbf{q}$ і $\mathbf{q}'$ — радіуси-вектори довільної пари частинок, що знаходяться в цьому об'ємі; $F_2(\mathbf{q})$ і $F_2(\mathbf{q}')$ — бінарні кореляційні функції для кожної з частинок довільної пари атомів цього об'єму; $F_2(|\mathbf{q}-\mathbf{q}'|)$ — бінарна кореляційна функція для довільної пари частинок рухомого об'єму G', вибрана так, що початок її координат знаходиться в центрі однієї з цих частинок і не збігається з початком відліку функцій $F_2(\mathbf{q})$ та $F_2(\mathbf{q}')$.

В ізотропних середовищах, до яких належать і металеві розплави, кореляційні функції є сферично-симетричними і залежать лише від віддалі між частинками, а тому:

$$F_2(\mathbf{q}) = g(r); \quad F_2(\mathbf{q}') = g(\rho); \quad F_2(|\mathbf{q}-\mathbf{q}'|) = g(t). \quad (2)$$

Їх значення вибирають із відповідних значень експериментальної функції розподілу міжатомних віддалей $g(r)$. Якщо тепер рухомий об'єм G' задати у вигляді координаційної сфери, то величина $\overline{(\Delta N_{G'})^2}$ буде означати квадратичну флюктуацію відповідного координаційного числа — $\overline{Z}$.

Використавши сферичні координати та проінтеґрувавши за змінними φ і θ, отримаємо співвідношення для безпосереднього обчислення флюктуацій. Наприклад, для першого координаційного числа матимемо:

$$\overline{\Delta Z_1^2} = \overline{Z_1} + 8\pi^2\rho_0^2 \int\limits_{r_0}^{r_1} g\left(r\right) \int\limits_{r_0}^{r_1} g\left(\rho\right) \left\{ \int\limits_{|r-\rho|}^{r+\rho} \left[g\left(t\right)-1\right] t dt \right\} r\rho \, dr d\rho, \quad (3)$$

де r_0 і r_1 — внутрішній і зовнішній радіуси першої координаційної сфери.

При обчисленні $\overline{\Delta Z_2^2}$ межами другої координаційної сфери відповідно будуть: лівий — r_1 та правий — r_2 мінімуми функції $g(r)$ (рис. 1); у загальному випадку для довільної координаційної сфери: r_i — лівий, а r_j — правий мінімуми. Зазначимо лише, що для рідин терміни "координаційна сфера" і "координаційне число" є чисто умовними при будь-якому способі виділення. В цьому разі вони є частковими випадками загальніших понять — "сферичний пояс" та "середнє число атомів" у ньому. А відносну флюктуацію обчислюють за відомим співвідношенням:

$$\delta Z = \frac{\sqrt{\overline{\Delta Z^2}}}{\overline{Z}}. \quad (4)$$

Межі внутрішнього інтеґрала (у фіґурних дужках) встановлено окремо для кожної пари значень r і ρ. Причому, як легко переконатися, максимальне $(r+\rho)$ дорівнює $2r_1$ для першої або $2r_j$ для довільної координаційної сфери. З останнього випливає, що функцію $g(r)$ необхідно попередньо розрахувати в інтервалі від нуля до віддалі R, удвічі більшої за зовнішній радіус координаційної сфери, яку розраховуємо $R \geq 2r_j$. Зокрема для першої координаційної сфери $R \geq 2r_1$.

У загальному випадку значення внутрішнього інтеґрала (інтеґральної суми) є асимтотично осцилюючою функцією обох його границь — $I(r, R)$, що, завдяки рівності $g(r) = 0$ в інтервалі $r \in [0, r_0]$, заходить у ділянку від'ємних значень (рис. 2). Глибина заходу залежить від вибору нижньої межі інтеґрування — r. Тому результат обчислення другого доданка виразу (3) буде, як правило, від'ємним числом. Саме тому $\overline{\Delta Z^2} < \overline{Z}$ і відносна флюктуація менша за одиницю. А внаслідок нечіткої періодичности та асимтотики, властивої функціям $g(r)$ та $I(r, R)$, низка послідовних значень флюктуацій координаційних чисел матиме ознаки випадкових відхилень від певної тенденції їх зміни.

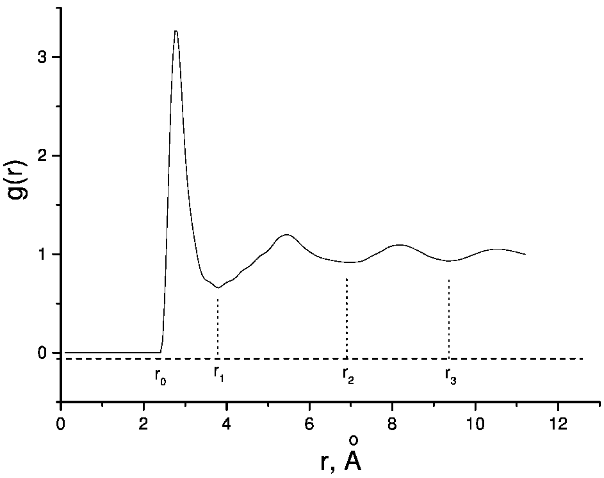

Рис. 1. Функція міжатомних віддалей $g(r)$ для рідкого Ga.

Розрахунки флюктуацій координаційних чисел з урахуванням наведених вище викладок було виконано для трьох металевих розплавів: Ga, Pb і Cd. Їхні структурні фактори взято з трьох незалежних джерел: для Ga — із [6], а Cd — [7], для рідкого свинцю використано власні експериментальні дані, які отримали автори на кафедрі фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка. Розкид точок експериментальних значень попередньо усували методом кубічних сплайнів або їх апроксимацією алґебраїчним поліномом. Для зменшення амплітуди хвиль обриву верхньої межі інтеґрала Фур'є структурний фактор додатково екстраполювали до значеь $S = 20\,\text{Å}^{-1}$ виразом, запропонованим у праці [8]:

$$a(S) = 1 + \frac{A}{S^2} e^{-\alpha S^2} \cos(\beta S + \gamma), \tag{5}$$

де $A, \alpha, \beta, i\gamma$ — коефіцієнти прив'язки.

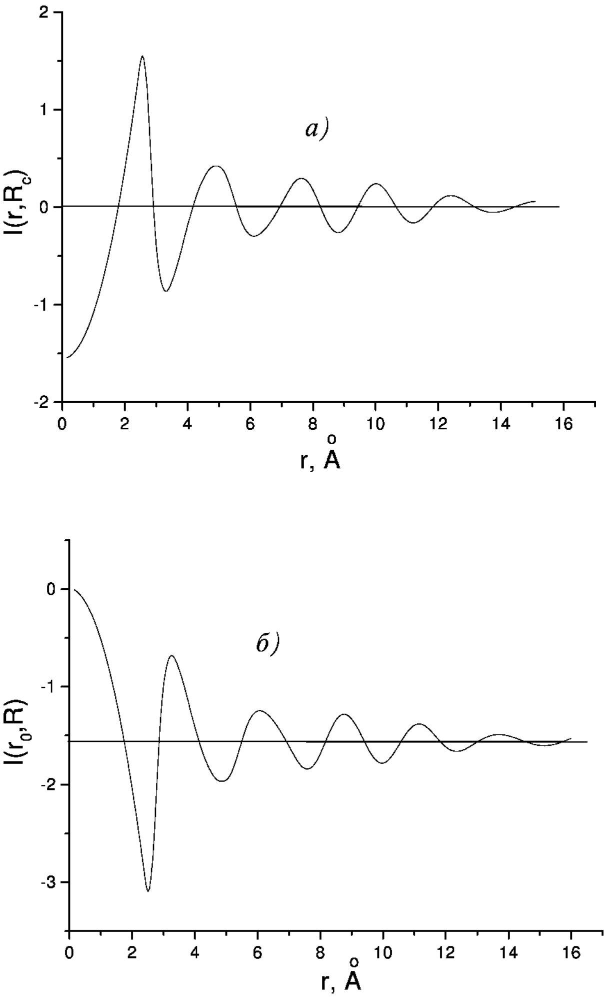

Рис. 2. Залежність внутрішнього інтеґрала як функції нижньої (а) та верхньої (б) меж інтеґрування.

Розраховані за усередненими та модифікованими таким чином даними, функції міжатомних віддалей $g(r)$ також мали помітний розкид значень на віддалях $r > 10 \ldots 12$Å. Тому ми їх також спочатку додатково апроксимували алґебраїчним поліномом, а потім екстраполювали до віддалі $r = 40$ Å асимптотичним виразом згідно з [1]:

$$g(r) = 1 + \frac{A_1}{r} e^{-\alpha_1 r} \sin(\beta_1 r + \gamma_1). \tag{6}$$

Додаткову перевірку на достовірність отриманих таким способом кривих ми здійснювали методом порівняння структурних факторів, розрахованих зворотним фур'є-інтеґруванням функцій $g(r)$, із первинними, отриманими експериментально.

На всіх стадіях обчислень структурні фактори та функції $g(r)$ табулювали з кроком $\Delta S = 0.05\text{Å}^{-1}$ та $\Delta r = 0.05$Å відповідно. Такий інтервал між точками забезпечує ≈ 50 кроків інтеґрування на їх період. Завдяки цьому результати чисельного інтеґрування методами прямокутників, трапецій і Сімпсона показують практично збіжні значення як функцій $g(r)$, так і їхніх інтеґральних сум. Останнє особливо важливо при обчисленні внутрішнього інтеґрала у виразі (3), зокрема для розрахунку флюктуацій у далеких координаційних сферах.

Результати чисельного інтеґрування виразу (3) та розрахунку флюктуаційних параметрів для розплавів Ga, Pb і Cd зведено в таблицю 1 і відображено на рис. 3 і 4. З них однозначно випливає, що відносна флюктуація з ростом номера координаційного числа зменшується. Це дещо несподіваний результат, оскільки він розходиться з домінуючими в літературі поглядами. Натомість він повністю відповідає основному положенню класичної теорії флюктуацій, згідно з якою відносна флюктуація зі збільшенням кількости частинок у системі зменшується.

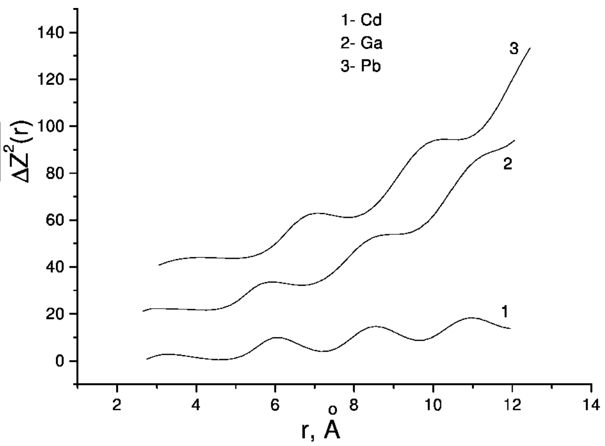

Рис. 3. Залежність квадратичної флюктуації числа частинок $\overline{\Delta Z^2(R)}$ від радіуса R сферичного об'єму 1 — Cd, 2 — Ga, 3 — Pb (криві 2 і 3 зміщені на одиницю масштабу).

Безпосереднім обчисленням легко показати, що $\delta Z \to 0$ при $r \to \infty$. Так, для умовної координаційної сфери Ga з внутрішнім $r_i = 37.5$ Å і зовнішнім $r_j = 40.0$ Å радіусами, $\delta Z = 0.01$. Тому становить інтерес простежити за поступовою зміною кількісних параметрів флюктуацій від кількости частинок або, що наочніше, від радіуса сферичного об'єму R. Для побудови таких залежностей у виразі (3) необхідно зафіксувати внутрішній радіус координаційної сфери його мінімальним значенням $r_i = r_o = \text{const}$. Тоді величини $\overline{\Delta Z^2}$ і δZ будуть функціями лише верхньої межі інтеґрування, тобто радіуса сфери R: $\overline{\Delta Z^2(R)}$ і $\delta Z(R)$ відповідно.

Розраховані таким чином залежності, наведені на рис. 3 і 4, виявляють явно немонотонну (осцилюючу) поведінку, і на них досить упевнено можна виділити декілька екстремумів. Безпосереднім порівнянням можна також констатувати наявність певної кореляції положень особливих точок або ходу кривих $g(r)$, $I(r, R)$, $\overline{\Delta Z^2(R)}$ та $\delta Z(R)$.

Розплав	№ коорд. сфери	r_i, Å	r_j, Å	Z	$\overline{\Delta Z^2}$	δZ
	1	2.4	3.75	12.1	1.84	0.112
	2	3.75	6.90	60	12.2	0.057
Ga	3	6.90	9.30	107	19.5	0.041
	4	9.30	11.65	174	34.4	0.034
	5	11.65	14.35	306	69.1	0.027
	6	14.35	17.05	446	101.8	0.023
	1	2.70	4.35	12.3	3.71	0.157
	2	4.35	7.50	44	11.7	0.078
Pb	3	7.50	10.10	95	28.3	0.056
	4	10.10	13.55	165	50.5	0.043
	5	13.55	16.45	249	77.5	0.035
	6	16.45	19.40	361	114	0.030
	1	2.55	4.00	11.9	1.30	0.096
	2	4.00	6.60	41	3.12	0.043
Cd	3	6.60	9.05	83	8.45	0.035
	4	9.05	11.40	136	15.5	0.029
	5	11.40	13.55	186	26.4	0.028
	6	13.55	16.00	295	31.8	0.019

Таблиця 1. Розрахунок флюктуаційних параметрів для розплавів Ga, Pb і Cd.

Виявлена кореляція формально є наслідком суперпозиції кількох майже періодичних функцій, що входять у вираз (3) і спільною основою яких є функція $g(r)$. Тому можна припустити, що саме завдяки наявності міжатомної кореляції всі середні величини, що залежать від кількости частинок, у масштабі розмірів ближнього порядку повинні мати осцилюючу поведінку. Серед них і такі, як флюктуація числа частинок або, наприклад, конфіґураційна ентропія [9,10].

Як випливає з результатів проведених обчислень, зі збільшенням кількости частинок системи їхня відносна флюктуація зменшується. Фізично це означає збільшення стійкости системи як об'єднання, що виникло в результаті міжатомної взаємодії. Таким чином, знімається основне застереження статистичної теорії рідин [1], що не допускає можливости утворення відносно стійких кристалоподібних конфіґурацій атомів розмірами принаймі в декілька елементарних комірок, таких, наприклад, як зародки кристалізації докритичних розмірів.

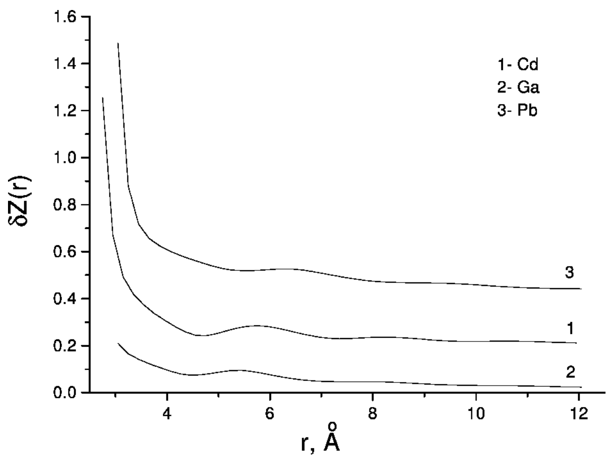

Рис. 4. Залежність відносної флюктуації числа частинок $\delta Z(R)$ від радіуса R сферичого об'єму для 1 — Cd, 2 — Ga, 3 — Pb (криві 1 і 3 зміщені на одиницю масштабу).

Іншу виявлену властивість — осцилюючу залежність стійкости міжатомних утворень — безперечно, слід ураховувати при моделюванні механізмів кінетичних процесів і колективних явищ, як от: самодифузії, взаємодифузії компонентів розчинів, їх гомогенізації чи стабілізації, зародкоутворення, нуклеації і т. п. Водночас необхідно підкреслити, що як наведені результати, так і висновки з них можуть відображати лише якісну картину флюктуаційних процесів у реальних рідинах. Зокрема тому, що врахування лише парної міжчастинкової взаємодії у вихідному співвідношенні (1) приводить до занижених значень флюктуаційних відхилень [1]. Тоді як при врахуванні тернарної кореляційної функції поправки можуть виявитись істотними.

[1] И. З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей.* (Физматгиз, Москва, 1961).
[2] В. К. Прохоренко, И. З. Фишер, Журн. физ. химии **33**, 1852, (1959).
[3] И. З. Фишер, В. К. Прохоренко, *Сб. Критические явления и флюктуации в растворах.* (Изд. АН СССР, Москва, 1960).
[4] А. Ф. Скрышевский, *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел.* (Высшая школа, Москва, 1980).
[5] П. П. Арсентьев, Л. А. Коледов, *Металлические расплавы и их свойства.* (Металлургия, Москва, 1976).
[6] A. H. Narten, J. Chem. Phys., **56**, 1185 (1972).
[7] Y. Waseda, *The structure of non crystalline materials.* (McGraw-Hill, N-Y, 1980).
[8] Ю. Н. Воробьев, Г. С. Юрьев, Журн. структ. химии **16**, 396 (1975).
[9] С. І. Мудрий, дисерт. докт. фіз.-мат. наук, Львів (1997).
[10] S. Takeuchi, Trans. Jpn. Inst. Met. **21**, 543 (1980).

THE COORDINATION NUMBER FLUCTUATIONS IN LIQUID METALS

V. P. Halchak, S. I. Mudryi
Ivan Franko National University of Lviv,
Physics of Metals Department
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, 79005, Ukraine

It is stated that there exist some discrepancies between the description of coordination number fluctuations in liquid metals and general statements of theory of fluctuation. Taking into account this fact it is needed to calculate the fluctuation using a more precisiely obtained structure factors and new methods. The estimation of the fluctuations for the number of atoms in six coordination shells in liquid Ga, Pb and Cd was carried out. It was found that relative fluctuation in liquid metals decreases with the increasing of coordination shell number but not vice versa. Besides it is established that the fluctuation parameter dependces on the radius of microvolume in liquid have the oscillating form.

The obtained new data allows to revise some postulates of the theory of liquids in respect to the mechanism of kinetics processes and cooperative phenomena, for example it is important for nucleation in liquid state.