

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ РАСПЛАВОВ

*А.Г. Воронцов*

Методами компьютерного моделирования проведено исследование механизмов формирования жидкой фазы (расплава) металла из газовой фазы. Проведено исследование двух механизмов превращения: однофазного (при движении по термодинамическому пути вокруг критической точки жидкость – пар) и гетерофазного (рост малых капель жидкости). По результатам анализа структурных характеристик системы, установлена область параметров на фазовой диаграмме (в случае однофазного механизма), которая может считаться границей конденсированных состояний. В случае гетерофазного механизма установлена область размеров атомных комплексов, которые могут быть отнесены к конденсированной фазе.

Ключевые слова: теория жидкости; конденсация; структурные переходы в жидкости.

Развитие технологий привело к тому, что для экспериментального изучения и использования стали доступны вещества, находящиеся в экстремальных условиях: температурах до нескольких тысяч Кельвин и давлениях в тысячи атмосфер. Эксплуатация материалов в таких условиях делает актуальной задачу теоретического описания и прогнозирования их свойств. На рис. 1 схематически изображена область однофазных состояний Жидкость – Флюид – Газ (Ж-Ф-Г), огибающая критическую точку, и вызывающая интерес из-за возможности плавного изменения свойств системы в широких пределах (путь 1 на рис. 1): от свойств, присущих жидкостям до свойств, характерных для газов. Эта область слабо изучена и теоретически и экспериментально, особенно в случае металлических систем, для которых критические температуры превышают 2 кК.

Существование критической точки жидкость – пар свидетельствует об отсутствии качественных различий между жидкостью и газом, что подтверждается возможностью единого аналитического описания этих состояний уравнением Ван-дер-Ваальса. Однако, в начале XX-го века стало понятно, что в жидкости расположение атомов, в отличие от газа, не является случайным, в ней существует ближний порядок. Это обстоятельство, а также то, что многие свойства плотной жидкости (плотность, сжимаемость и др.) близки к свойствам соответствующей твердой фазы, поставило под сомнение представление о сугубо количественном характере различия между жидкостью и газом.

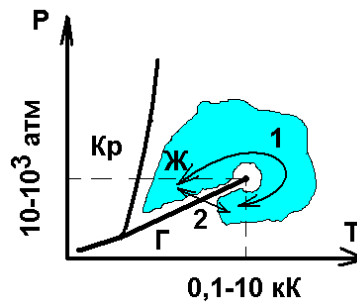


Рис. 1. Фазовая диаграмма металлических систем (схематично).  
Стрелки – два пути перехода из газовой фазы в жидкую:  
1 – однофазный путь, 2 – гетерофазный путь (рост мелких капель)

Первостепенной задачей при формировании единой концепции строения текучих фаз (Ж-Ф-Г), является описание структурных изменений и выявление возможных фазовых переходов. Обсуждение множества экспериментальных данных по переходам жидкость – жидкость содержится в обзоре Бражкина [1]. В нем отмечается, что определение типа большинства из них пока затруднено. Переходы в жидкости, при сосуществовании обеих жидкостей с кристаллической фазой, можно рассматривать, как «унаследованные» от переходов в кристаллах, т.е. они являются аналогом аллотропных кристаллических состояний, количество которых нередко достигает 4–5. Такие переходы наблюдаются при высоких давлениях и объясняются развивающимися процессами гибридизации атомных орбиталей, в результате которых, качественно изменяется энергетика атомных взаимодействий. Менее изученным является вопрос о существовании качественных изменений в жидкости при равновесии ее с паром. В данном случае исключена возможность «наследования» свойств, т.к. пар – абсолютно неупорядоченная среда, в которой отсутствуют качественные изменения. Поэтому переход жидкость – рыхлая жидкость должен быть индивидуальной особенностью жидкой фазы. Такой переход был экспериментально зафиксирован для серы. Его объяснение основано на предположении существования полимерной жидкости шестиатомных колец при низких температурах и молекулярной жидкости при высоких температурах [2]. Однако модель, предложенную для серы, нельзя применить к простым жидкостям с ненаправленным, ненасыщаемым взаимодействием атомов (инертные газы, металлы), поэтому вопрос о существовании переходов в них до сих пор остаётся дискуссионным.

На данную проблему обратили внимание Ландау и Зельдович [3], предсказав возможность фазового перехода в проводящей жидкости металл–неметалл. Несмотря на экспериментальное подтверждение этой гипотезы, задача теоретического описания структурных изменений, сопутствующих переходу металл–неметалл, до сих пор не решена. Трудности решения данной задачи связаны с экстремальными температурами (более  $10^3$  К), и невозможностью разделить влияние разных факторов на исследуемые системы.

Еще одной возможностью получить структуру конденсированной фазы является формирование капель малых размеров (от нано до микрометров) из пара (путь 2 на рис. 1). Анализ литературы [4, 5] показал, что основное внимание здесь уделяется описанию структуры и свойств кластеров и наночастиц, находящихся в твердом состоянии при комнатной температуре, что, безусловно, актуально для их использования. Однако многие технологии получения химически чистых нано- и микрочастиц используют процесс «самосборки» наночастиц из пара при его конденсации. Интенсивное тепловыделение, сопровождающее конденсацию, может служить причиной перегрева кластеров и наночастиц до жидкого состояния, что, безусловно, оказывает влияние на кинетику процесса конденсации. Данные по рассмотрению кластеров в жидком состоянии крайне фрагментарны, поэтому в этой работе обобщены представления о процессе формирования структуры конденсированной фазы из пара.

### **Современные методики оценки структурных параметров неупорядоченных веществ**

Отсутствие универсальной теории жидкого состояния в рамках традиционных статистических методов является следствием практической невозможности описания многочастичных корреляций, существующих в системе. Это связано, в первую очередь, с отсутствием надежных методов получения подобной информации из экспериментальных данных даже для простых одноатомных жидкостей. На сегодняшний день единственной возможностью получения дополнительных данных представляется изучение механизмов формирования структуры на компьютерных моделях.

Наиболее строгим подходом при изучении корреляций в расположении атомных центров, полученных при моделировании, является метод разбиения Вороного – Делоне [6, 7], при помощи которого задача анализа атомной структуры сводится к статистическому анализу многогранников или симплексов и их взаимного расположения. Существующие в его рамках методики анализа структурной информации направлены на изучение плотных систем, для которых разработаны соответствующие критерии для сравнения элементов структуры [6]. Для систем низкой плотности такие критерии оказываются неинформативными, т.к. они испытывают значительные флуктуации.

В работе [8] предложен подход к анализу структуры, лишенный указанных выше недостатков. В нем независимо анализируются топологические и метрические параметры структуры. Он основан на построении системы атомных и симплицальных (межатомных) сфер методом Вороного – Делоне. Локальная топология такой системы описывается числом пересечений симплицальных сфер между собой. При этом все элементы структуры (симплексы Делоне) разделяются на 5 типов ( $n_0, \dots, n_4$ ) нумеруемых числами от 0 до 4, отвечающих разной форме межатомного пространства,

т.е. разному локальному порядку. Наиболее плотноупакованные расположения атомов соответствуют симплексам, симплициальные сферы, которых пересекается с малым числом соседей (типы симплексов  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ). Они являются основой плотных упаковок кристаллов и плотной жидкости [8]. Симплексы, симплициальная сфера которых пересекается с 3-мя или 4-мя соседними (типы  $n_4$  и  $n_3$ ), являются элементами «рыхлой» структуры. В такой структуре пустоты объединяются, а атомы имеют значительное пространство для перемещения [7].

Статистическая надежность использования предложенного набора параметров для оценки топологических свойств модели показана в работе [9]. Проверка для моделей разупорядоченных кристаллов, случайных упаковок, моделей твердых сфер, моделей Леннарда-Джонса и др., показала, что в системах более 1000–2000 атомов обсуждаемые топологические параметры определяются с точностью выше 5 %.

Пример использования типов симплексов для характеристики структуры жидкости показан на рис. 2. На нем представлены несколько сечений атомной структуры и структуры межатомного пространства, взятых из моделей Cs, соответствующих разным температурам (плотностям). На фазовой диаграмме отмечены условия выполнения экспериментов по рассеянию [10], на основе которых были построены модели [11]. Рядом с фазовой диаграммой показана доля симплексов разных типов в моделях. Римскими цифрами I, II и III обозначены области соответствующие системам с максимальным количеством симплексов определенного типа. При низких плотностях (область III) в системе преобладают рыхлые симплексы типа  $n_4$ , т.е. система состоит преимущественно из пустот. В плотной системе (область I) преобладают симплексы типа  $n_2$ , т.е. существенную роль играют эффекты упаковки. Область II – небольшая область переходной структуры. Данное разделение может служить отправной точкой для сравнения сильноразупорядоченных структур разных веществ.

### **Анализ структуры**

В работах [11] были изучены структуры различных жидких металлов (Cs, Rb, Hg, Fe, Ga). Во всех моделях наблюдались сходные изменения атомной структуры при движении вдоль кривой равновесия жидкость – пар: число «рыхлых» фрагментов структуры увеличивалось при увеличении температуры и уменьшении плотности. Наиболее заметны изменения в структуре Cs (см. рис. 2), т.к. его плотность в жидком состоянии изменяется примерно в 6 раз. Область перехода II между рыхлой и плотной структурой показана на рисунке пунктирными линиями. Анализ размеров симплициальных полостей показал, что межатомное пространство рыхлой структуры состоит из значительных пустот, сравнимых по размеру с размерами атомов [12]. Подобные изменения атомной структуры могут влиять на характер движения атомов в системе. Это и наблюдалось при сравнении

[13] данных моделирования автокорреляционных функций скоростей, экспериментальных данных по исчезновению аномальной положительной дисперсии звука [14] и области изменения структурных параметров.

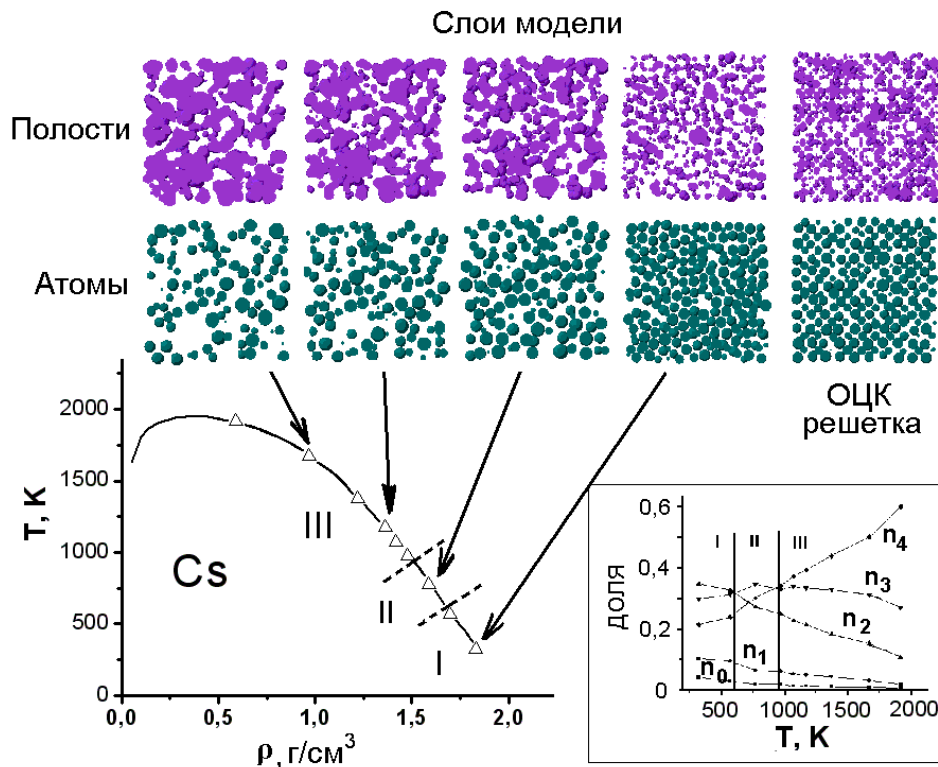


Рис. 2. Модели структуры цезия, соответствующие разным термодинамическим состояниям и доля симплексов определенного вида в зависимости от плотности упаковки. Вертикальными линиями обозначены границы областей с различной атомной структурой

Эксперименты, в которых обнаружены аномалии термодинамических свойств расплавов чистых металлов, являются единичными: адиабатического термического коэффициента давления цезия [15] и адиабатической сжимаемости, определённой по экспериментальным значениям скорости звука в ртути [16]. Авторы работ отмечают, что данный эффект невелик, и может быть выявлен только при высокой точности эксперимента и сканировании свойств с малым шагом, что обычно не делается. При этом области скачков параметров, найденных в указанных работах совпадают с областями переходной структуры для данных материалов [11]. Использование рекомендаций экспериментаторов совместно с представленными результатами моделирования позволяет надеяться на получение дополнительных подтверждений структурных переходов в жидкости.

В результате сопоставления найденных областей изменения атомной структуры с опытными данными и данными моделирования электронной структуры показало [17], что в области изменения структуры с плотной на рыхлую меняется характер зависимостей электронных свойств. В об-

ласти плотной жидкости поведение системы соответствует модели идеального электронного газа, в то время как в рыхлом расплаве проявляются индивидуальные физико-химические свойства элементов.

### Структура малых кластеров

Статистически анализировались [18] данные о кластере Cu, находящемся в среде буферного газа Ag с постоянной температурой  $T = 1150\text{--}1540\text{ K}$ . Атомная структура кластера изучалась методом, основанным на разбиении Делоне, описанным выше. Изучение более  $10^5$  конфигураций позволило установить послойную структуру кластера для сферических слоев, находящихся на разном расстоянии от его центра. Были получены данные для кластеров разных размеров, имеющих разные значения внутренней энергии. На рис. 3 приведены распределения симплексов разного типа ( $n_0\text{--}n_4$ ) по расстоянию до центра масс кластеров разного размера. Показаны распределения только внутренних симплексов (имеющих полное число соседей).

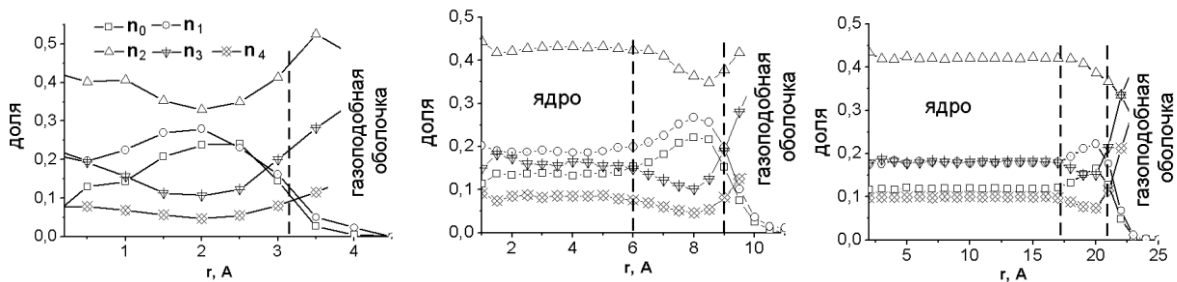


Рис. 3. Доля симплексов разного типа в кластерах в зависимости от расстояния до его центра масс  
а) кластер 21 атомов, б) кластер 290 атомов, в) кластер 3200 атомов

Из рис. 3 видно, что в структуре сформировавшегося кластера можно выделить 3 слоя: ядро кластера, наружное псевдогазовая оболочка с уменьшающейся плотностью и разделительный слой, отделяющий центральную часть кластера от его псевдогазовой оболочки. Промежуточный слой имеет толщину 3–4 Å, и отличается от ядра кластера повышенным содержанием правильных тетраэдрических элементов. При изменении размера кластера уплотнённый слой сохраняет свою толщину вплоть до кластеров супермалых размеров, когда он поглощает центральную часть кластера на рис. 3а. Найдено, что при повышении температуры кластеров соотношение типов симплексов в ядре кластера и разделительном слое меняется, а интенсивное испарение кластера наблюдается, когда структура разделительного слоя приближается к структуре его центральной части.

Сравнение структуры центральной части кластера со структурой объёмной фазы показало [19], что центральная часть кластера из 3200 атомов соответствует структуре объёмной фазы с той же температурой, т.е. центральная часть кластера из нескольких тысяч атомов уже может считаться близкой к конденсированной фазе.

### Заключение

В работе продемонстрированы закономерности изменения объёмной структуры жидких металлов и выявлен переход от плотных расплавов к рыхлым в области жидкости. Анализ атомной структуры моделей металлов позволил установить положение этих переходов в металлических системах и объяснил многочисленные аномалии термодинамических и электронных свойств металлов в этой области.

Анализ формирования атомной структуры конденсированной фазы металла при формировании капель из пара показал, что структура разогретых кластеров имеет 3 слоя. Центральная часть кластера формируется начиная с кластеров размеров 4–5 Å. А ее структура становится эквивалентную структуре жидкости для кластеров более 10 Å.

### Библиографический список

1. Brazhkin, V.V. High-pressure transformations in simple melts / V.V. Brazhkin, S.V. Popova, R.N. Voloshin // High Pressure Research. – 1997. – N. 15. – Pp. 267–305.
2. Tanaka, H. General view of a liquid-liquid phase transition / H. Tanaka // Phys. Rev. E. – 2000. – V. 62(5). – Pp. 6968–6976.
3. Ландау, Л.Д. О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов / Л.Д. Ландау, Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1944. – № 14. – С. 32.
4. Baletto, F. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects / F. Baletto, R. Ferrando // Reviews of Modern Physics. – 2005. – V. 77(1). – Pp. 371–423.
5. Altavilla, C. Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives / C. Altavilla, E. Ciliberto. – London: CRC Press, 2010. – 546 p.
6. Медведев, Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. – Новосибирск: Из-во СО РАН, 2000. – 216 с.
7. Воронцов, А.Г. Применение симплексов Делоне для анализа структуры межатомного пространства расплава цезия / А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып. 3(16). – С. 19–23.
8. Воронцов, А.Г. Использование геометрических характеристик межатомного пространства для анализа моделей структуры жидкости / А.Г. Воронцов, Д.А. Куц // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика Механика Физика». – 2005. – Вып. 6 (46). – С. 77–84.
9. Воронцов, А.Г. Статистико-геометрический метод анализа структуры однокомпонентных систем / А.Г. Воронцов, Д.А. Куц // Расплавы. – 2008. – № 3. – С. 83–92.

10. Winter, R. The Static Structure Factor of Cesium Over the Whole Liquid Range up to the Critical Point / R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, W. Glaser // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1987. – V. 91. – N 12. – Pp. 1327–1330.
11. Vorontsov, A. Modifications of structure and properties of liquids at high temperatures / A. Vorontsov, D. Kuts // *EPJ Web of Conferences.* – 2011. – V. 15. – P. 1004.
12. Воронцов, А.Г. Анализ межатомного пространства в жидком цезии / А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев, Б.Р. Гельчинский // *ЖФХ.* – 2003. – Т. 77. – № 11. – С. 1800–1804.
13. Воронцов, А.Г. К вопросу о движении атомов в неупорядоченных средах / А.Г. Воронцов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика Механика Физика».* – 2012. – Вып. 7. – № 34(293). – С. 81–85.
14. Simeoni, G.G. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids / G.G. Simeoni, T. Bryk, F.A. Gorelli, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, T. Scopigno // *Nature Physics.* – 2010. – V. 6(7). – Pp. 503–507.
15. Blagonravov, L.A. Phase transition in liquid cesium near 590 K / L.A. Blagonravov, S.N. Skovorod'ko, A.S. Krylov, L.A. Orlov, V.A. Alekseev, E.E. Shpilrain // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2000. – V. 277. – Pp. 182–187.
16. Kobayashi, K. A precursor of liquid-liquid coexistence in the metal-nonmetal transition range of fluid mercury / K. Kobayashi, H. Kajikawa, Y. Hiejima, T. Hoshino, M. Yao // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2007. – V. 353. – Pp. 3362–3365.
17. Sobolev, A.N. The Kubo-Greenwood calculation of conductivity of the simple and non-simple liquid metals in a wide temperature range / A.N. Sobolev, A.A. Mirzoev // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2008. – V. 98. – N 6.
18. Воронцов А.Г. Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения / А. Г. Воронцов, Б. Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // *ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 142. – Вып. 5. – С. 897.
19. Воронцов, А.Г. Изменение структуры металлических кластеров в процессе их получения / А.Г. Воронцов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика Механика Физика».* – 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 94–98.

[К содержанию](#)