

Т. СУЛЕЙМЕНОВ, Н.С. БЕКТУРГАНОВ, Г.С. ШАИХОВА,  
Ж.Н. АТАМБАЕВ, Л.Ж. КАСЫМОВА, Б.И. АБИЛЬГАЗИН, М.Е. УТЕШОВА

## ОЦЕНКА ДАВЛЕНИЯ И ОБЪЕМНЫХ МОДУЛЕЙ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИСТЕМАХ

Для расчета объемных модулей в расплавленных системах необходимо рассмотреть некоторые соотношения.

Расплав металлов и полупроводников можно рассматривать как двухкомпонентную жидкость, состоящую из ионов и электронов, тогда по теореме вириала может быть оценена часть давления, связанная с динамикой и взаимодействием ионной подсистемы, т. е.

$$P_u = \frac{1}{3\Omega} \left\{ 2K - \sum_{i < j} \left[ R_{ij} \frac{\partial V_{\phi\phi}(R_{ij})}{\partial R_{ij}} + R_S \frac{\partial V_{\phi\phi}(R_{ij})}{\partial R_S} \right] \right\} \quad (1)$$

где  $K$  – кинетическая энергия.

Для расчета полного давления к величине  $P_u$  необходимо добавить давление, созданное ферми-газом, равное сумме производных энергий  $E_0(\Omega)$  и  $E_p(\Omega)$  с обратным знаком  $P_{\mathcal{E}G} = -(\partial E_0 / \partial \Omega) - (\partial E_p / \partial \Omega)$ . Давление  $P_u$  можно переписать в интегральной форме, содер-

жающей в явном виде зависимость от структуры  $g(R)$ .

Если кинетическую энергию выразить через температуру, то

$$P_u = \frac{1}{6\Omega} \int_0^{\infty} g(R) \left[ R \frac{\partial V_{\phi\phi}(R, R_C)}{\partial R} + R_S \frac{\partial V_{\phi\phi}(R, R_S)}{\partial R_S} \right] dR + \frac{kT}{\Omega} \quad (2)$$

Производная  $\frac{\partial V_{\phi\phi}}{\partial R_S}$  в выражении для дав-

ления специфична для расплавов, поскольку  $V_{\phi\phi}(R, R_S)$  является не только функцией расстояния, но и функцией  $\Omega = \Omega(R_S)$ . Это указывает на то, что результат является следствием зависимости диэлектрической функции проницаемости, которая характеризует косвенное взаимодействие ионов от плотности экранирующей элект-

ронной подсистемы  $nz$ , при этом  $n = \frac{N}{\Omega} = \frac{3}{4\pi z R_S^3}$ .

Проведенный расчет для Na [1] показывает, что

члены  $P_{ion}$  и  $P_S^0$ , которые входят в давление  $P_{\mathcal{E}r}$ , дают близкие к нулю значения, в то время как добавка от кинетической энергии, умноженная на  $\Omega$ , составляет 0,003 Рдб/ион. Поскольку объемный модуль, как будет показано далее, составляет примерно 0,1 Рдб/ион, то достижение равновесия требует изменения  $R_s$  примерно на 1%, и это является довольно хорошим результатом. Кроме того, необходимо учесть сделанные приближения, в частности, некоторую неопределенность члена, связанного со сжимаемостью, который дает около 10% от общего вклада. Если при оценке давления пренебрегают изменением парного потенциала  $V_{\text{эфф}}(R)$  от плотности, то результат оказывается завышенным. Отсюда следует, что в моделях с жестко фиксированной плотностью, воспроизводящих  $N, Q, T$  ансамбль, приходится иметь дело с большими положительными давлениями. Такая ситуация наблюдается при расчете силовых постоянных в кристалле.

Указанный вывод не говорит о некорректности упомянутых моделей для жидкого металла. Равновесные состояния необходимо рассматривать одновременно для обеих его подсистем – ионной и электронной, поскольку положительное давление ионной подсистемы определяет объемные эффекты в электронной подсистеме.

Как известно, в теории конденсированных систем существует «правило сумм сжимаемости», которое характеризует, насколько построенная модель системы является самосогласованной. Обратная величина объемного модуля равна упомянутой сжимаемости. Эти величины важны при рассмотрении свойств конденсированных систем. В кристалле статический объемный модуль  $v_{cm}$ , равный второй производной энергии по объему, должен согласовываться с динамическим объемным модулем  $v_{din}$  являющимся комбинацией постоянных упругости, рассчитываемых по соотношению дисперсии фононов методом «длинных» волн [1]. Указанное соотношение определяется межатомным взаимодействием при постоянном объеме и не зависит от объемно-зависящих членов энергии. В этой самосогласованной модели соотношение между формой эффективного взаимодействия при  $Q=\text{const}$  и производными энергии по объему, содержащей упомянутые члены, и определяет «правило сумм сжимаемости». Как показано в рабо-

те [64], его свойства довольно хорошо исследованы в случае кристаллического Na. Впоследствии оказалось, что правило сумм не выполняется в силу несамосогласованности модели металла, построенной исходя из допущения справедливости теории возмущения во втором порядке по псевдопотенциальному.

Это дает основание утверждать, что появляющиеся в динамической матрице в третьем и четвертом порядках члены в длинноволновом пределе дают вклад второго порядка. Это несответствие проистекает из-за включения этих вкладов при расчете статических модулей и пренебрежения их в динамических модулях. Но включение этих высших членов при построении динамической матрицы, соответствующих тринадцатому и квадрупольному взаимодействию, принципиально возможно [1]. Можно сказать, до настоящего времени такие расчеты не выполнялись, поэтому вполне закономерно, что и в компьютерных моделях взаимодействиями более высокого порядка обычно пренебрегают. Это приводит к тому, что динамическая матрица, а значит и динамический модуль, зависят только от парных взаимодействий при постоянном объеме. Если мы пренебрегаем зависимостью парного потенциала от плотности, то динамический объемный модуль  $v_{din}$  окажется тем, который рассчитывается в компьютерной модели. В силу самосогласованности последней статический модуль может оказаться равным динамическому.

Проведенные расчеты с кристаллическим Na [2] показали, что для приведения к согласию рассчитываемого статического модуля  $v_{cm}$  экспериментальному необходимо варьировать энергию Хартри. Но при такой вариации хорошо согласовавшийся с экспериментом динамический модуль  $v_{din}$  оказывается слишком завышенным. Возможное объяснение этого состоит в том, что члены третьего и четвертого порядков становятся более важными в динамической матрице в области при малых  $q$ . В данном случае для сохранения согласия с экспериментом необходима модификация самого псевдопотенциала в этой указанной области. В таком случае вариация энергии Хартри будет соответствовать этому модифицированному псевдопотенциальному.

Статический изотермический модуль упругости жидкой фазы является следующей производной давления по объему:

$$\bar{\beta}_{cm} = -\Omega \left( \frac{\partial P}{\partial \Omega} \right)_T. \quad (3)$$

Динамический изотермический модуль определяется длинноволновым пределом структурного фактора  $S(q)$ :

$$\bar{\beta}_{din} = \frac{kT}{\Omega S(0)}.$$

Оба этих модуля в согласованной теории должны совпадать. Однако применение теории возмущения во втором порядке по псевдопотенциальному и определение динамического модуля через  $S(q)$  в модели с не зависящим от плотности потенциалом приведет к расхождениям, как и в случае кристалла. Точное выражение для статического модуля можно записать как

$$\bar{\beta}_{cm} = \bar{\beta}_u + \bar{\beta}_{omp}^0 + \bar{\beta}_3 + \frac{kT}{\Omega},$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\beta}_u &= \frac{1}{18\Omega} \int D(g(R)) D(V_{\phi\phi}(R)) dR + \\ &+ \frac{1}{18\Omega} \int g(R) D^2 V_{\phi\phi}(R) dR \end{aligned}$$

где  $D$  – оператор, введенный для сокращения

$$\text{записи: } D = R \frac{\partial}{R} + R_S \frac{\partial}{\partial R_S}.$$

Физически смысл производных остается прежним, как и в случае уравнения (3.18). Подытоживая, можно записать

$$\bar{\beta}_{cmp}^0 = \frac{1}{18\Omega} R_S \frac{\partial}{\partial R_S} R_S \frac{\partial}{\partial R_S} [V_{kosc}(R=0)] + P_{cmp}^0, \quad (4)$$

$$\bar{\beta}_{\varpi}^0 = \frac{1}{9\Omega} R_S \frac{\partial}{\partial R_S} R_S \frac{\partial E}{\partial R_S} + P_{\varpi}'. \quad (5)$$

Аналогичное выражение можно записать для динамического модуля  $\bar{\beta}_{din}$ , поскольку он также рассчитывается в модели с не зависящим от плотности потенциалом. Поскольку модель является самосогласованной, то рассчитываемые в ней динамический и статический модули совпадают. Аналогичный вывод можно сделать и в случае расчета сжимаемости кристалла, выполненного в обратном пространстве. Таким образом, требуется, чтобы выполнялось следующие соотношения

$$\bar{\beta}_{din} = \bar{\beta}_u' + kT/\Omega, \quad (6)$$

где

$$\bar{\beta}_u' = \frac{1}{18\Omega} \int Dg(R) \frac{R \partial}{\partial R} V_{\phi\phi} dR + \frac{1}{18\Omega} \int g(R) \frac{R \partial}{\partial R} V_{\phi\phi} dR.$$

Уравнение (4) дает более простое выражение для  $\bar{\beta}_{din}$ . Эквивалентность уравнений (4) и (6) является по существу частным случаем условий согласования [3] между  $n$  и  $n+1$  частичными функциями распределения.

Уравнение (6) не содержит указания к расчету статической сжимаемости (5). Однако при вычислениях по уравнению (5) приходится сталкиваться со следующими проблемами:

- а) для расчета требуется такая функция радиального распределения  $g(R)$ , которая была бы согласована с полной теорией, т.е. чтобы выполнялось тождество

$$S(0) = \int \{[g(R) - 1]/\Omega\} dR, \quad (7)$$

равное  $kT/\bar{\beta}_{cm}$ . Это требует включения в рассмотрение членов третьего и четвертого порядков в области малых  $q$ . Так как эти члены соответствуют расчету эффективных взаимодействий между тремя и четырьмя ионами, то это трудно выполнимо. Естественно поэтому сделать предположение, что функция  $g(R)$ , рассчитанная в компьютерном эксперименте с парным эффективным потенциалом при  $\bar{\beta} = \text{const}$ , не приводит к большим ошибкам, исключая длинноволновую область. Именно эта функция  $g(R)$  и подставляется в уравнение (3) и (6);

- б) уравнения (3) и (6) требуют значения производных функций  $g(R)$  по объему, которые могут быть получены повторением компьютерного эксперимента с различными исходными плотностями.

Данное положение представляет собой крайне трудоемкую задачу. Поэтому более удобно ограничиться приближением

$$g(R, R_S T) = \frac{1}{\Omega} f(R/R_S, T), \quad (8)$$

где  $f(R/R_S, T)$  – функция, которая обеспечивает одинаковое изменение структуры с плотностью при неизменной температуре. Однако предположение (8) справедливо для кристаллической структуры, но не обязательно выполняется для жидкости. Поэтому из этого приближения непосредственно следует, что

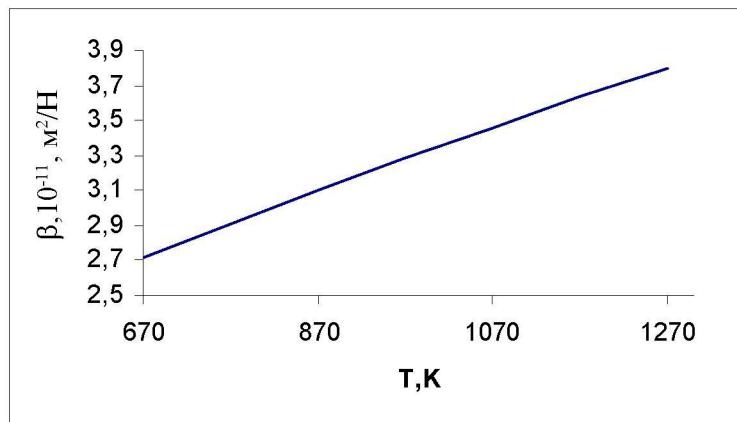


Рис. 1. Политермы сжимаемости расплава свинца

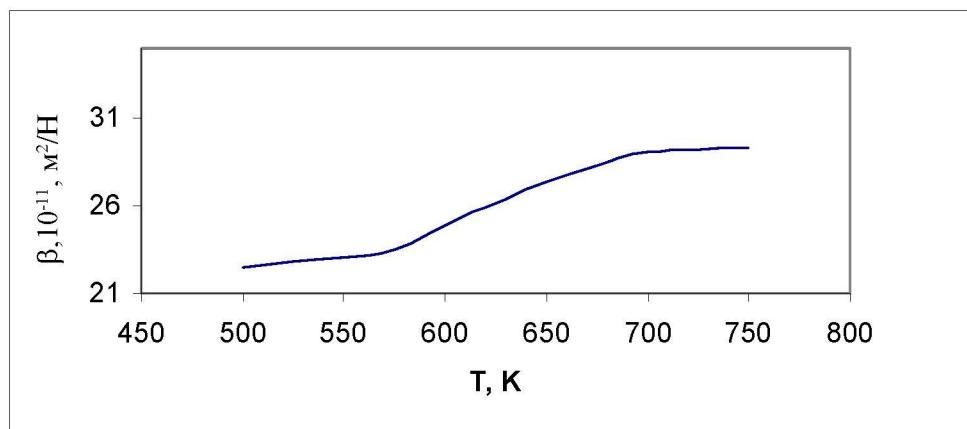


Рис. 2. Политермы сжимаемости расплава селена

$$Dg(R) = \frac{R \partial g(R/R_S)}{\partial R} + R_S \frac{\partial g(R/R_S)}{\partial R_S} = -3g(R). \quad (9)$$

С учетом полученного результата уравнение (3.20) перепишем следующим образом:

$$\bar{\beta}_u = \frac{1}{18\Omega} \int g(R)(D^2 - 3D)V_{\phi\phi}(R)dR. \quad (10)$$

Значение для  $\bar{\beta}_u$  0,097, найденное без вариации энергии Хартри, согласуется с экспериментальным, равным 0,0973, как и в случае кристалла [4]. Значение  $S(0)$ , установленное машинным экспериментом [5], составляет  $0,032 \pm 0,002$ , что приводит к  $\bar{\beta}_{\text{дин}} \approx 0,078 \pm 0,005$ .

Уравнение (8) свидетельствует, что модуль, полученный с помощью уравнения (10), является «мгновенным» объемным модулем, который, как показано в работе [4], есть верхний предел адиабатического объемного модуля и он пример-

но на 10% больше изотермического объемного модуля Na. Приведенные в работе результаты согласуются с вышеизложенными. Кроме того, малые расхождения свидетельствуют о том, что приближение (8) является приемлемым для таких вычислений. Можно далее рассчитывать в том же приближении с помощью уравнения (10). Вариация энергии Хартри дает результат 0,105, и это также согласуется с экспериментом, если мы примем во внимание верхний предел реальной сжимаемости. В случае кристаллического состояния поправка к энергии Хартри дает существенный вклад, необходимый для достижения согласия с экспериментом.

Полученная в расчете точность в целом не хуже, чем для кристалла [5], и может быть объяснена примерно тем же образом, как и ранее. Одно из возможных объяснений касается существенной модификации псевдопотенциала при малых

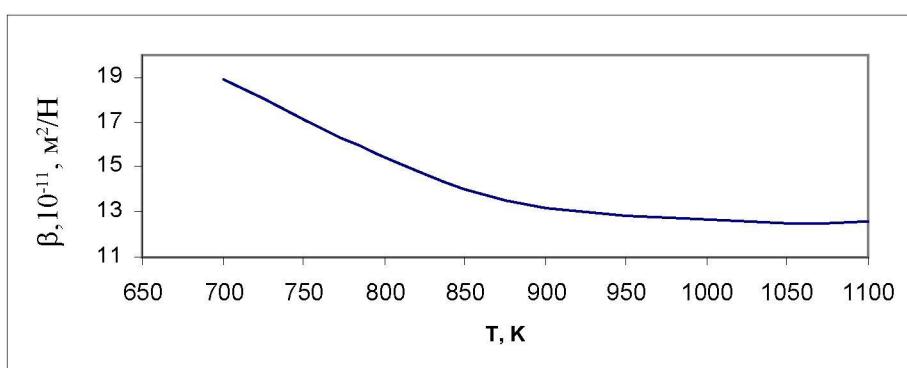


Рис. 3. Политермы сжимаемости расплава теллура

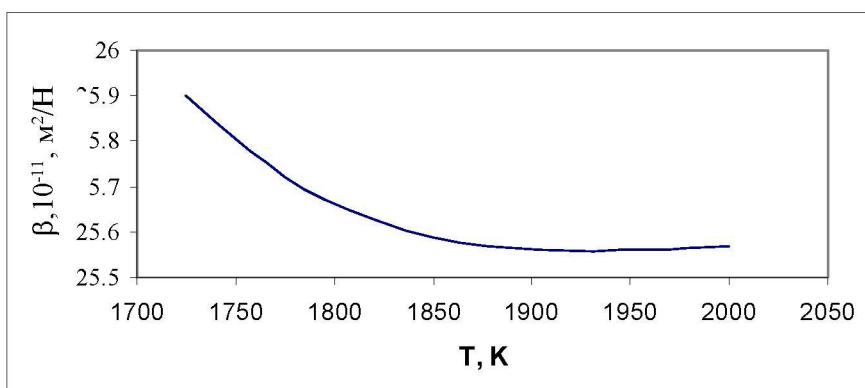


Рис. 4. Политермы сжимаемости расплава кремния

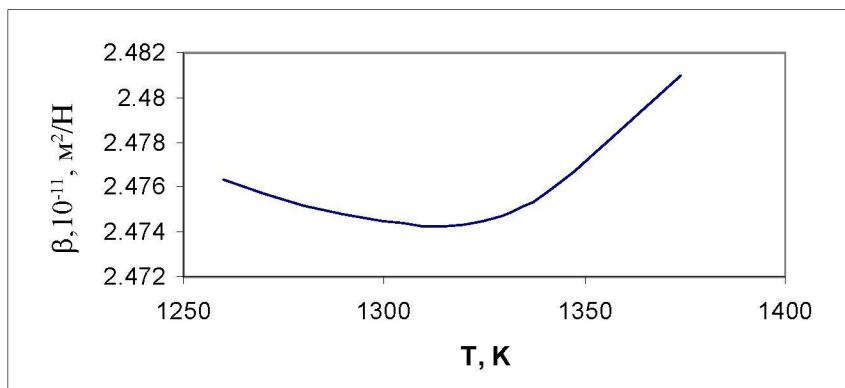


Рис. 5. Политермы сжимаемости расплава германия

$q$ , о чём говорилось выше. Это подтверждается расчетом с членами третьего и четвертого порядка, т.е. включением триплетных и квадрупольных эффективных взаимодействий.

Это подтверждается расчетными политермами адиабатической сжимаемости для жидкого свинца (рисунок 1). Адиабатическая сжимаемость при этом при этом монотонно возрастает. Такое поведение сжимаемости в основном характерно для металлических расплавов.

Таким образом, можно заключить, что мгновенный динамический модуль, рассчитанный в модели парного приближения, идентичен динамическому модулю, вычисленному в полной теории во втором порядке, а также заметно отличается от статического модуля, с одной стороны, и рассчитанного в теории второго порядка – с другой. Первый из них хорошо согласуется с изотермическим экспериментальным модулем, тогда как второй требует введения поправки к

энергии Хартри. Тем самым ситуация не отличается от той, которая имела место при аналогичных расчетах для кристаллического состояния вещества [6]. Возможное объяснение состоит в пренебрежении членами электрон-ионного взаимодействия более высокого порядка, чем второй, а также неудовлетворительностью модификации псевдопотенциала посредством поправки к энергии Хартри, что приводит к корректному результату только в длинноволновом пределе.

Приведенные соотношения позволяют нам вычислить сжимаемость расплавов. Теоретические вычисленные полтермы сжимаемости для селена, теллура, германия и кремния приведены соответственно на рис 2,3,4, 5

Модель микронеоднородного расплава с кластерами одинаковых размеров при фиксированной температуре, конечно, идеализирована. На самом деле в реальном расплаве могут содержаться кластеры различных размеров.

Существование кластеров не только вблизи температуры кристаллизации, но и при более высоких температурах, в расплавах полуметаллов и полупроводников обусловлено наличием в них двух типов химической связи - ковалентной и металлической [6].

Ковалентный тип связи, имеющийся и преобладающий в кристалле, при переходе его в жидкое состояние не может исчезнуть ни сразу после плавления, ни при дальнейшем нагреве. Эти связи заложены в саму природу атомов, образующих полуметаллы и полупроводники, во внешней электронной оболочке атомов и не могут исчезнуть совсем ни при каком агрегатном состоянии вещества. Вопрос лишь в степени проявления их. Если эти связи сосуществуют со связями, сильно различающимися по энергии, то они проявляются существенно. Пример – молекулярные жидкости. Если эти связи погружены в матрицу других типов связи, энергетически не очень отличающихся по сравнению с ними, то инди-

видуальность их нивелируется на уравнивающем фоне близких по энергии, но отличающихся по природе связей, например, металлических. Таким образом, двухструктурная кластерная модель расплава (модель смеси кластерной и атомарной составляющих), отражающая возможность равновесного сосуществования двух типов химической связи (ковалентной и металлической), различных по природе, но близких по прочности (энергии), т.е. термодинамический аспект, и два механизма термического распада кластеров (кинетический аспект) позволяют качественно верно объяснить основные виды экспериментальных и теоретических полтерм сжимаемости в расплавах полуметаллов и полупроводников.

Разнообразие форм полтерм сжимаемости в электронных расплавах требует типизации, так как их анализ позволяет разъяснить механизм процессов агрегации и растворения протяженных объектов в расплавах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полухин В.А., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов, М.: Наука, 1981, 324 с.
2. Nanby K. Variable hard-sphere model for gas mixture // J.Phys.Soc. Jap., 1990, V.59, N12, P. 4331-4333.
3. Bhandar D., Pratap A., Saxena N.S., Saksena M.P. Collective excitations in liquid alloy // Phys. Status Solidi B., 1990, V.160, N1, P.83-87.
4. Baumgartner A., Yoshimura Shigeyuki. Monte Carlo study of vesicles // Буссэй кэнкю, 1991, V.57, N3, P.501.
5. Baus M., Lovett R. A direct derivation of the profile equations of Buff-Lovett-Mou-Wertheim from equilibrium fluid // Physica A., 1992, V.181, N3-4, P.329-345.
6. Hansen J.R. Relative change of volume at melting of inert gases in model of firm spheres // Phys. Rev.- 1970, Vol.A2, N1, P. 221-226.

#### Резюме

Металл және жартылай өткізгіштердің балқымаларының адабаталық сыйылғыштығын есептеуге арналған қатынастар берілген. Элементтер жартылай өткіз-гіштердің сыйылғыштығы есептелген.

Поступила 25.04.2008 г.