

**УДК 620.022 (075.8)**

**В.А. Лиопо**, д-р физ.-мат.наук, проф., **Е.В. Овчинников**, канд. техн. наук, доц.,  
**А.П. Возняковский**, д-р хим. наук, проф., **Ф.А. Ситкевич** асист.

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь  
Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В.Лебедева, Россия

Тел./факс. +375(152) 484421, E-mail:ovchin\_1967@mail.ru

Тел./факс. + 7(812) 372-64-90, E-mail: office@fgupniisk.ru

## **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КЛАСТЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ (СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ)**

*Установлена общая схема зависимости степени кластеризации от температуры расплава и потенциала межатомного взаимодействия.*

*Выводы работы могут быть использованы специалистами в области физики конденсированного состояния, а так же специалистами, деятельность которых связана с получением материалов с определенными свойствами.*

**Ключевые слова:** кластеры, жидкость, температура расплава, квазикристаллы, морфология

**V.A. Liopo, Y.V. Auchynnikau, A.P.Voznyakovsky, F.A. Sitkevich**

**CRYSTALLIZATION CLUSTER OF LIQUIDS (STATISTICAL MODELS)**

*A general scheme of the degree of clustering of the melt temperature and interatomic interaction potential. Conclusions of the work may be used by specialists in the field of condensed matter physics, as well as specialists whose activities are related to produce materials with specific properties.*

**Key words:** clusters liquid melt temperature quasicrystals morphology

**1. Введение.** Конденсированные состояния как атомно-молекулярные системы (АМС), в которых расстояния между атомами соизмеримы с размерами атомов, до недавнего времени подразделялись на 2 группы: кристаллы и некристаллы. Последние часто называли аморфными веществами. В настоящее время известно гораздо больше АМС. Кристаллы как объекты с трансляционным (регулярным) расположением атомов по всем направлениям. Если регулярность сохраняется во всем объеме атома, то он называется монокристаллом. Если монокристалл диспергирован на достаточно большое число мелких кристаллов, ориентация кристаллографических направлений [uvw] и нормалей к плоскостям (hkl) ориентированы независимо, то такие объекты – поликристаллы. Если в поликристаллах [uvw] и нормали к (hkl) имеют преимущественное направление, то говорят о текстурах.

Среди некристаллических объектов сейчас известны следующие. Стекла – это АМС затвердевшая без кристаллизации. Если регулярность расположения атомов сохраняется только для одного или двух направлений в пространстве, то говорят об OD – структурах (от order-disorder – порядок-беспорядок). Если АМС в жидкостях соответствуют OD – структурам, то говорят о жидких кристаллах, которые подразделяют на нематические, смектические и холестерические типы. В жидкостях могут возникнуть объединения атомов (молекул) со взаимным упорядочением более высоким, чем в среднем по всему объему объекта. Такие более симметричные области называются кластерами (от англ. cluster – гроздь), а соответствующая жидкость (или стекло) называется кластерной системой.

Межатомная взаимоконфигурация в жидкостях отличается от той, что соответствует закристаллизованной фазе. При резком охлаждении (капельная или спиннинго-

вая методики) возникают АМС с некристаллографической локальной симметрией и с псевдодальным порядком. Эти вещества получили название квазикристаллов.

При низкотемпературной сублимации углеродных паров возникает новая фаза углерода с молекулами сферического типа, на внешней координационной сфере которых расположены гексагональные и пентагональные углеродные кольца.

Эти АМС получили названия фуллеренов. АМС, атомы в которых расположены регулярно вдоль прямолинейных ветвящихся ломаных отрезков, получили название фронтальных кластеров или фракталов. Если при диспергировании макроразмерных полуфабрикатов размеры частиц находятся в наноразмерном диапазоне (метод сверху) или выращиванием из раствора, расплава (метод снизу) получена новая фаза АМС, названная наночастицами. Наночастица обладает двумя свойствами. Первое – наличие поверхности, второе – численное значение параметров физических свойств начинает зависеть от размера частиц. Не всякий наноразмерный объект можно отнести к наночастице. Например, кластеры, квантовые точки, ямы, нити и т. п. наночастицами не являются.

## 2. Методика исследований.

В качестве объекта исследований рассмотрены кластерные объекты: вода, водные растворы, расплавы различных металлов, термоэластопласти. В качестве модифицирующих агентов были взяты ультрадисперсные алмазы, фуллерены, нанотрубки. Концентрация модификатора в композиции составляла от 0,01 масс.% до 0,05 масс.%.

Изучение морфологии полученных композиций из расплава термоэластопласта проводили с применением оптического комплекса на базе инвертированного микроскопа MDS-5000d. Определение прочностных характеристики модифицированных композиций проводили на приборе ИМП-1К.

## 3. Основное содержание и результаты работы.

Вода, водные растворы, расплавы различных металлов являются типичными кластерными системами. Кластеры не являются устойчивыми системами. Возникший кластер может разрушаться, но при этом в других участках жидкости возникает новый кластер. Для описания кластерных систем рассмотрим следующие параметры. Число атомов в единице объема обозначим  $N$ , среднее число атомов в кластере равно  $m$ , а число кластеров в единице объема равно  $n$ . На рисунке 1 приведены примеры микрофотографий металлических и полупроводниковых закристаллизованных пленок.

Используя статистическую модель можно рассчитать зависимость степени кластеризации ( $q$ ) от температуры и параметров межатомного взаимодействия. Коэффициент  $q$  определяется из условия:

$$q = \frac{m \cdot n}{N} \quad (1)$$

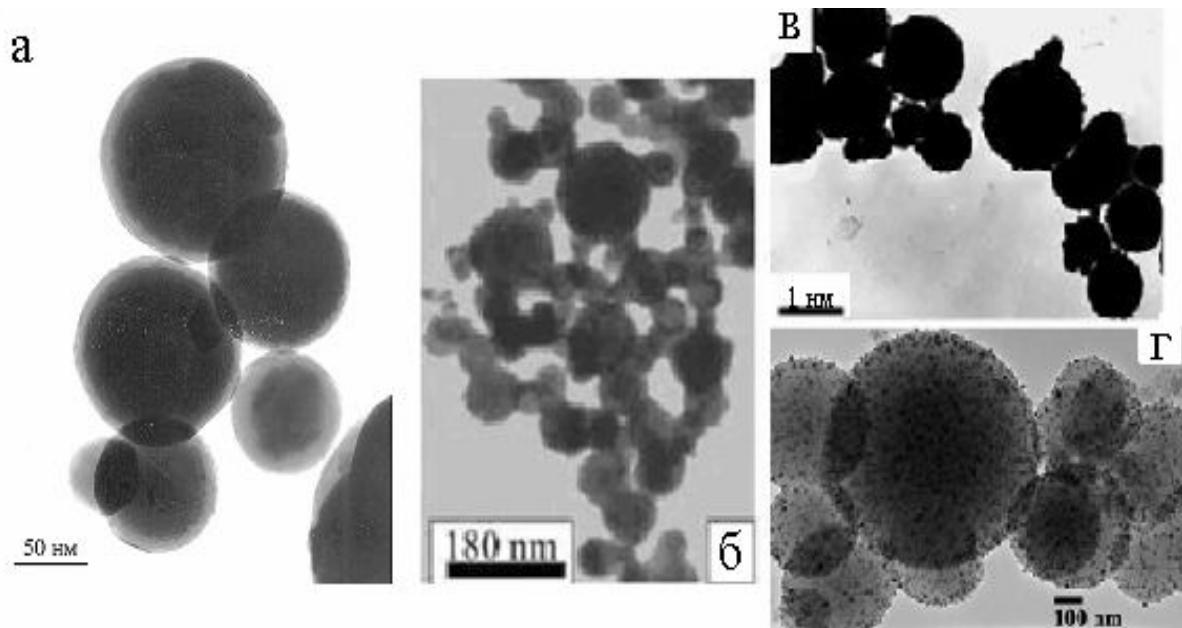
Рассмотрим кластерную жидкость, то есть  $T_c \leq T \leq T_v$ , где  $T_c$ ,  $T_v$  – температуры кристаллизации и испарения (кипения) жидкости. Если  $E$  – свободная энергия единицы объема кластерной системы,  $F$  – внутренняя энергия,  $T$  – температура объекта,  $S$  – энтропия системы, то для анализируемой АМС применимо уравнение:

$$E = F - TS \quad (2)$$

Рассмотрим наиболее, на наш взгляд, сложный параметр – энтропию, которая определяется условием

$$S = k \ln \Omega \quad (3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Omega$  – общее число состояний системы [5].



а – сферические частицы металлического висмута [1], б – частицы меди [2], в – порошок оксида алюминия [3], г – однородные наночастицы серебра [4]

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии

Общее число состояний определяется следующим условием:

$$\Omega = \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 \cdot \omega_4 \quad (4)$$

Число состояний  $\omega_1$  определяет число вариантов размещения  $N$  атомов в кластерной системе, равной  $mn$ .

$$\omega_1 = C_N^{mn} = \frac{N!}{(mn)!(N-mn)!} \quad (5)$$

В одном кластере размещается  $m$  атомов. Число вариантов таких размещений равно  $\omega_2$ :

$$\omega_2 = C_{mn}^m = \frac{(mn)!}{m!(mn-m)!} \quad (6)$$

Образовавшиеся  $n$  кластеров могут создавать различные конфигурации в объеме (единичном). Число таких состояний

$$\omega_3 = P_n = n! \quad (7)$$

Число вариантов размещения атомов в кластере равно

$$\omega_4 = P_m = m! \quad (8)$$

Условия (5 – 8) подставим в формулу (4):

$$\Omega = \frac{N! n!}{(N-mn)!(mn-m)!} \quad (9)$$

Следовательно (см. (3)), энтропия равна

$$S = n \ln \frac{N! n!}{(N-mn)!(mn-m)!} \quad (10)$$

Рассмотрим  $\ln(M!)$  при условии  $M \gg 1$ . В этом случае применима формула Стирлинга

$$\ln(M!) = M(\ln M - 1) \quad (11)$$

Условие (10) с учетом (11) примет вид:

$$S = k \left\{ N(\ln N - 1) + n(\ln n - 1) - \left[ (N - mn)(\ln(N - mn) - 1) \right] - \left[ (mn - m)(\ln(mn - m) - 1) \right] \right\} \quad (12)$$

Внутренняя энергия системы определяется суммой кинетических (K) и потенциальных (P) энергий атомов

$$F = K + P \quad (13)$$

Так как кинетическая энергия атома в кластерном расплаве равна  $3kT$ , то:

$$K = 3NkT \quad (14)$$

Потенциальная энергия определяется потенциалом парного взаимодействия между атомами в кластере ( $U^0$ ), потому что для атомов, находящихся в некластерном состоянии кинетическая энергия превышает потенциал взаимодействия. Кроме того, учтем, что потенциал взаимодействия имеет знаки «минус». То есть при использовании модуля  $U^0$  формула (13) примет вид [6]:

$$F = 3NkT = \frac{i}{2} mnU^0 \quad (15)$$

Формула (2) с учетом (12 – 15) примет вид:

$$F = 3NkT - \frac{mn}{2} U^0 - kT \left\{ N(\ln N - 1) + n(\ln n - 1) - \left[ (N - mn)(\ln(N - mn) - 1) \right] - \left[ (mn - n)(\ln(mn - n) - 1) \right] \right\} \quad (16)$$

Введем обозначения для слагаемых, независящих от m, n.

$$A = 3NkT, \quad B = \frac{1}{2} U^0, \quad C = N(\ln N - 1). \quad \text{В этом случае формула (3) примет вид:}$$

$$F = A - mnB - kT \left\{ C + n(\ln n - 1) - \left[ (N - mn)(\ln(N - mn) - 1) \right] - \left[ (mn - n)(\ln(mn - n) - 1) \right] \right\} \quad (17)$$

При фиксированной температуре равновесие системы достигается вследствие вариации параметров m, n. Следовательно, для равновесного расплава выполняется соотношение (при  $T = \text{const}$ )

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\partial T}{\partial m} = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial F}{\partial n} = -Bm - kT \left\{ \ln n + m \ln(N - mn) - ((m - 1) \ln(mn - n)) \right\} = 0 \quad (19)$$

Так как  $m \gg 1$  и  $m \gg \ln n$ , то (19) можно представить в виде

$$-\frac{1}{kT} B - \ln(N - mn) + \ln mn \approx 0 \quad (20)$$

$$\ln(N - mn) - \ln mn = \ln \frac{N - mn}{mn} = \ln \frac{1 - q}{q}$$

где q из (1) определяет степень кластеризации расплава. Тогда условие (20) примет вид

$$-\frac{B}{kT} = \ln \frac{1 - q}{q} \quad (21)$$

Рассмотрим  $\partial F / \partial m$ . Из (18), (19) следует

$$\frac{\partial F}{\partial m} = -\frac{Bn}{kT} - n \ln(N - mn) + n \ln(mn - n) = 0$$

С учетом  $(mn - n) = n(m - 1) \approx mn$ :

$$-\frac{B}{kT} = \ln \frac{N - mn}{mn} = \ln \frac{1 - q}{q} \quad (22)$$

Полученная формула полностью совпадает с выражением (21). Это говорит о непротиворечивости рассматриваемой статистической модели кластеризации.

Итак, связь между степенью кластеризации  $q$ , энергией межатомного взаимодействия и температурой расплава имеет вид

$$\frac{1-q}{q} = \exp\left(-\frac{U^o}{2kT}\right) \quad (23)$$

или

$$q = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{U^o}{2kT}\right)} \quad (24)$$

Из этой формулы следует, что наибольшая степень кластеризации наблюдается при  $T$  близких к  $T_c$ , а наименьшее при  $T \approx T_v$ . Изменения  $q = q(T)$  носят монотонный характер и схемы изменений указанной функции приведена на рисунке 2.

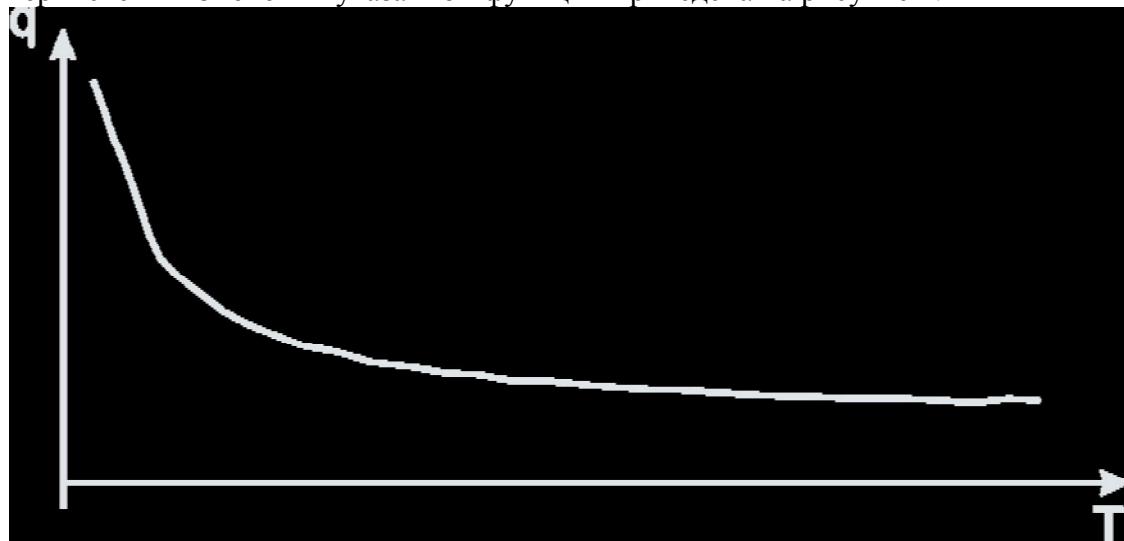


Рис. 2. Схема функции  $q(T)$

Из рисунка 2 следует, что эта функция является монотонно убывающей с ростом температуры. В работе [7] на основе несколько иной модели описания потенциала межатомного взаимодействия была получена аналогичная зависимость, из которой следовало, что  $q(T_v) = 0$ . Однако кластеры могут существовать не только в расплавах с температурами близкими к точке кипения, но и в газовой среде [8].

Так как в кластерах атомы находятся в состоянии плотнейшей упаковки, причем степень кластеризации уменьшается с ростом температуры, то становится понятным, почему можно получить квазикристаллы при резком неполном охлаждении.

Кластеризация металлических расплавов, как и других кластерных жидкостей (например, вода) приводит к возникновению поликристаллических систем. Монокристаллы этих объектов с размерами порядка  $10^{-2}$  м получить очень трудно [9].

Процессы кластеризации наблюдаются также при введении различного типа низкоразмерных модификаторов в полимерные материалы, формируемых из растворов. На рисунке 3 представлено распределение кластерных систем низкоразмерных модификаторов в полиуретановых композициях, полученных из растворов.

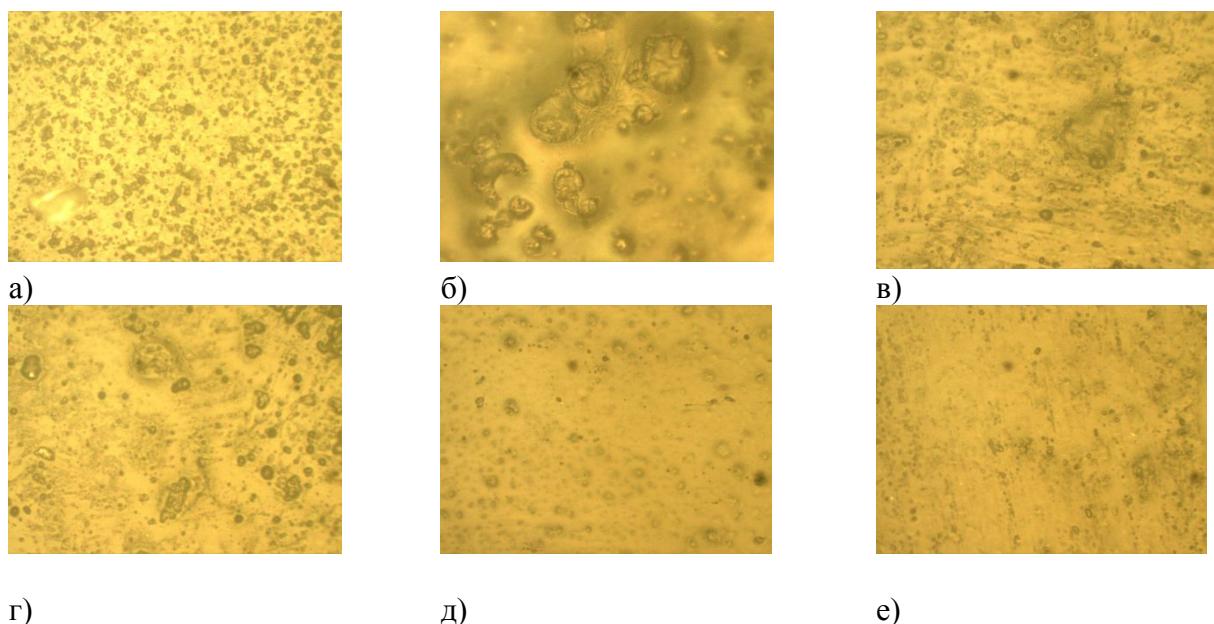


Рис. 3. Морфология поверхностных слоев полиуретановых образцов, модифицированных низкоразмерными модификаторами: а- СВСНУ 0,05 мас.%, б- 0,05 мас.% фуллерна  $C_{60}$ , в-0,01 мас.% ДНК, г-0,05 мас.% ДНК, д-0,02 мас.% НТ, е-0,05 мас.% НТ.

Формирование кластерных структур в объеме полимерной композиции получаемой из раствора оказывает существенное влияние на прочностные характеристики (рисунок 4).

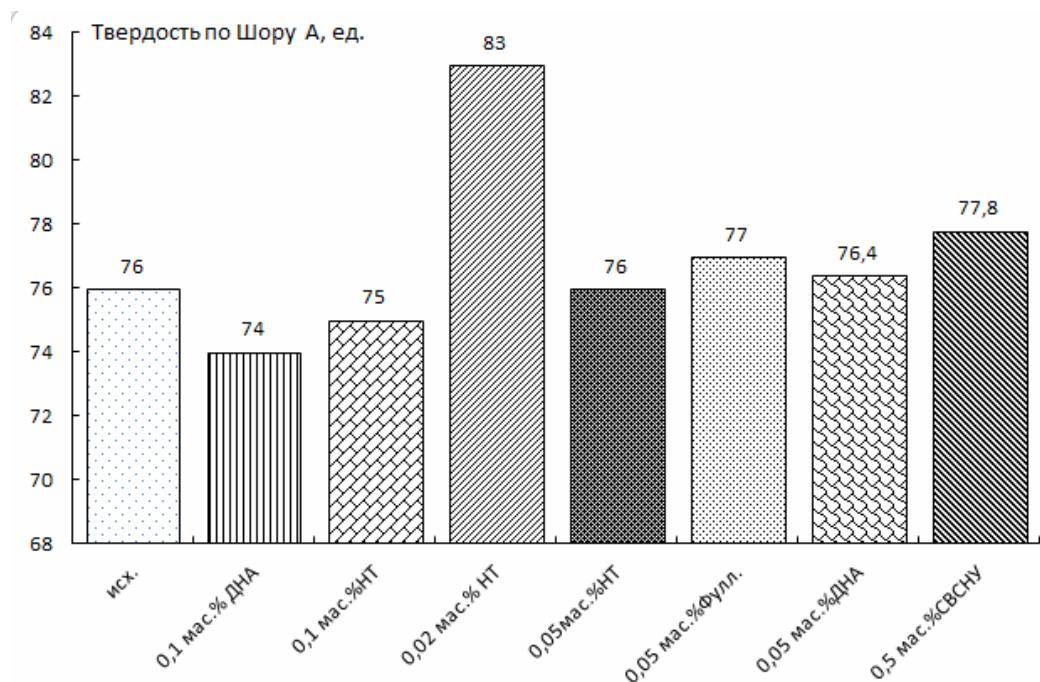


Рис. 4. Твердость полиуретановых композиций, модифицированных низкоразмерными модификаторами.

**4.Заключение.**

Предложенная статистическая модель расчета изменения степени приведения кластеризации ( $q$ ) может быть использована для анализа любых кластерных жидкостей. Модель позволяет найти максимальное и минимальное значения  $q$ , выбрать наиболее оптимальную температуру расплава для получения объектов методом резкого охлаждения и объясняет, почему при таких методах можно получить квазикристаллические объекты.

**Список литературы:**

1. Основные научные результаты Института химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) [Электронный ресурс] // СО РАН. – Режим доступа: <http://www.nsc.ru/win/sbras/rep/rep2003/tom1/him/him.html#13>. – Дата доступа 10.02.2015.
2. Лернер, М. И. Низкотемпературное спекание электровзрывных нанопорошков [Электронный ресурс] / М.И. Лернер, Г.Г. Савельев, Н.В. Сваровская, А.И. Галанов // Металлические нанопорошки. – Режим доступа: [http://www.nanosized-powders.com/technology/publications.php?ELEMENT\\_ID=348](http://www.nanosized-powders.com/technology/publications.php?ELEMENT_ID=348). – Дата доступа: 10.02.2015.
3. Дедов, Н.В. Структура и свойства нанодисперсных порошков оксида алюминия, полученных плазмохимическим способом [Электронный ресурс] / Н.В. Дедов, Э.М. Кутявин, А.М. Селиховкин, В.Н. Серенков, Ю.Н. Сенников, И.А. Степанов. // ФГУП «Сибирский химический комбинат» – Режим доступа: <http://conf.atomsib.ru/archive/conf2007/section1/18.doc>. – Дата доступа: 10.02.2015.
4. Что такое кластерное серебро? [Электронный ресурс] // Все о серебре. – Режим доступа: [http://silvery.com.ua/what\\_is\\_a\\_cluster\\_of\\_silver.html](http://silvery.com.ua/what_is_a_cluster_of_silver.html). – Дата доступа: 10.02.2015.
5. Исихара, А. Статистическая физика / А. Исихара; пер. с. англ. под ред. Д. Н. Зубарева, А. Г. Башкирова. М.: Мир, 1973. – 472 с.
6. Гей, С. Л. Особенности процесса кристаллизации расплавов металлов / С. Л. Гей, В. Г. Сорокин, С. И. Саросек, В. А. Лиопо, В. А. Струк // Весник ГрДУ, 2012. – Сер. 6 Техніка. – № 2 (133). – С. 36 – 43
7. Войтович, А. П. Диффузия радиационных дефектов в кристаллах и нанокристаллах фторида лития / А. П. Войтович // ФТТ – 2011: Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы конф., Минск, 18 – 21 окт. 2011 г. – Минск, 2011. – 15 с.
8. Сидоров Л. Н. Газовые кластеры и фуллерены / Л. Н. Сидоров // Соросовский образовательный журнал, № 3, 1988. – С. 65 – 71
9. Шульце, Г. Металлофизика / Г. Шульце. М.: Мир, 1971. – 503 с.

Поступила в редакцию 10.04.2015