

Кластерное строение конденсированных сред

Г. А. Мельников^{1,a}, В. Н. Вервейко¹, В. Г. Мельников^{2,b}, Д. В. Вервейко¹,
А. Ю. Верисокин¹

¹ Курский государственный университет, физический факультет, кафедра общей физики.
Россия, 305000, Курск, ул. Радищева, д. 33.

² Юго-Западный государственный университет, кафедра теоретической и экспериментальной физики. Россия, 305040, Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94.

E-mail: ^a melnikovga@mail.ru, ^b melvitgen@rambler.ru

Статья поступила 22.03.2011, подписана в печать 29.06.2011

Приведены результаты теоретического исследования кластерных образований в конденсированных средах на примере простых и многоатомных жидкостей. Авторами предложена двухпараметрическая функция, задающая плотность вероятностей распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц в неупорядоченных конденсированных средах. На основе предложенной функции распределения рассчитаны среднее, наиболее вероятное и среднее квадратичное число частиц в кластерах благородных газов, жидких металлов и некоторых органических жидкостей. Рассчитана кластерная составляющая полной энтропии для исследованных веществ.

Ключевые слова: кластер, число частиц в кластере, кристаллы, жидкости, функция распределения, энтропия.

УДК: 539.21. PACS: 61.20.Gy.

Введение

В неупорядоченных конденсированных средах в результате флуктуаций плотности формируются комплексные образования молекул — кластеры, обладающие определенным составом, характерной структурой и временем жизни. Кластеры формируются случайным образом и могут содержать в своем составе от нескольких до бесконечно большого числа частиц. В равновесном состоянии среды устанавливается распределение кластеров по числу частиц, содержащихся в них.

Авторами предлагается функция распределения, по форме совпадающая с гамма-распределением, плотность вероятностей которого определяется формулой [1, 2]

$$f(x) = \frac{\lambda^\alpha}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\lambda x}, \quad (1)$$

где λ — параметр масштаба ($\lambda > 0$), α — параметр формы, или порядок распределения ($\alpha > 0$), $\Gamma(\alpha)$ — гамма-функция (эйлеров интеграл второго рода).

В случае, когда параметр α принимает целые значения $m = 1, 2, 3, \dots$, гамма-распределение называется распределением Эрланга.

Функция плотности вероятностей для такого распределения имеет вид

$$f(x) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} x^{m-1} e^{-\lambda x}. \quad (2)$$

В предположении, что переменной величиной x является число частиц в кластере $x = Z$, который формируется случайным образом, распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц будет задаваться функцией плотности вероятностей

$$f(Z) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} Z^{m-1} e^{-\lambda Z}. \quad (3)$$

Наиболее вероятное число частиц в кластере соответствует максимальному значению функции $f(Z)$

и определяется формулой

$$\hat{Z} = \frac{m-1}{\lambda} = (m-1)\theta. \quad (4)$$

Среднее число частиц в кластере (математическое ожидание) находится по общим правилам математической статистики:

$$\bar{Z} = \int_0^\infty Z f(Z) dZ = \frac{m!}{(m-1)!} \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{\lambda} = m\theta. \quad (5)$$

Среднее квадратичное значение числа частиц в кластере будет вычисляться согласно формуле

$$\bar{\bar{Z}} = \sqrt{\bar{Z}^2} = \frac{\sqrt{m(m+1)}}{\lambda} = \sqrt{m(m+1)} \cdot \theta. \quad (6)$$

Функция распределения $f(Z)$ позволяет вычислить конфигурационную часть энтропии кластера, используя определение энтропии:

$$S = - \int_0^\infty f(Z) \ln f(Z) dZ. \quad (7)$$

Распределение (2) обладает характерным свойством, позволяющим произвести выбор порядка распределения: при $m = 1$ величина Z обладает «сильной случайностью» (абсолютно хаотичное движение частиц); при $m \rightarrow \infty$ наблюдается полное отсутствие случайности (абсолютно упорядоченное расположение частиц). В работах [2, 3] нами было принято $m = 4$.

В общем случае параметры λ и m являются функциями параметров состояния вещества.

1. Число частиц в кластерных системах

Образование кластеров в конденсированных средах определяется существованием ближнего порядка в неупорядоченных системах и связано с процессами структурной перестройки в первой координационной сфере. Частицы первой координационной сферы являются основой формирования кластеров в жидкостях, поэтому число частиц в кластерах и зависимость их от параметров состояния должны коррелировать с первым координационным числом в веществе.

Выбор параметра λ определяется характерными свойствами ближнего порядка и особенностями формирования кластеров в жидкостях. В результате исследования кластерных систем авторы пришли к выводу, что параметр масштаба распределения (1) можно представить как функцию приведенной плотности жидкости:

$$\frac{1}{\lambda} = \theta = \frac{1}{2} \rho_* (\rho_* + 1), \quad (8)$$

где $\rho_* = \rho / \rho_c$ — приведенная плотность, ρ и ρ_c — плотность и критическая плотность вещества.

Соотношение (8) при целочисленных значениях величины ρ_* представляется бесконечным рядом натуральных чисел:

$$1 + 2 + 3 + \dots + n = \frac{1}{2} n(n+1). \quad (9)$$

Последовательная сумма натуральных чисел отражает закон формирования кластеров из мономеров, димеров, тримеров и т. д. в конденсированных средах. В жидкостях вблизи точки плавления $\rho_* \approx 3$, поэтому параметр $\theta = 6$, в критической точке $\rho_* = 1$, $\theta = 1$.

Границы изменения параметра α определяются свойствами гамма-распределения (1), и авторами принято:

$$(\alpha - 1) = \frac{T_c}{T}, \quad (10)$$

где T_c — критическая температура перехода жидкость-пар, T — температура исследования.

Соотношение (10) воспроизводит предельные случаи гамма-распределения: при температурах, много больших критической, $T \gg T_c$ ($T \rightarrow \infty$), параметр $\alpha \rightarrow 0$ и соответствует абсолютно хаотичному движению частиц в среде, при температурах, много меньших критической, $T \ll T_c$ ($T \rightarrow 0$), параметр $\alpha \rightarrow \infty$, что соответствует абсолютно упорядоченному расположению частиц.

Предложенный метод выбора параметров θ и α распределения (1) позволяет вычислить наиболее вероятное число частиц в кластере

$$\hat{Z} = (\alpha - 1)\theta = \frac{1}{2} \left(\frac{T_c}{T} \right) \rho_* (\rho_* + 1). \quad (11)$$

Среднее число частиц в кластере

$$\bar{Z} = \alpha\theta = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T_c}{T} \right) \rho_* (\rho_* + 1). \quad (12)$$

Среднее квадратичное число частиц в кластере

$$\bar{\bar{Z}} = \sqrt{\alpha(1+\alpha)} \cdot \theta = \sqrt{\left(1 + \frac{T_c}{T} \right) \left(2 + \frac{T_c}{T} \right)} \cdot \theta. \quad (13)$$

При исследовании кластерных систем можно использовать любое соотношение для расчета числа частиц в кластере — наиболее вероятное, среднее или среднее квадратичное. Согласно свойствам принятого распределения (1), эти величины однозначно связаны между собой.

Для сжиженных одноатомных газов наиболее вероятное число в кластере вблизи точки плавления составляет 8–9 частиц, что подтверждает гипотезу о формировании кластеров из числа частиц первой координационной сферы с включением частиц второй координационной сферы. Кластеры сжиженных благородных газов относятся к малым кластерным образованиям, однако и такие кластеры обладают сложной внутренней структурой, отличаются низкой стабильностью («мерцающие» кластеры) и при воздействии на них пучка сканирующих электронов переходят в различные конфигурации. Использование малых кластеров в качестве катализаторов для ускорения некоторых химических реакций является избирательным, зависит не только от общего числа атомов в кластере, но и от энергетического состояния ядра — образовавшегося димера, характера упаковки атомов.

В таблице приведены результаты вычислений числа частиц в кластерах для сжиженных благородных газов вблизи точки плавления, которые указывают на корреляции между первым координационным числом и наиболее вероятным числом частиц в кластере [4, 5].

Жидкости с многоатомными молекулами различной конфигурации способны формировать кластеры с несколькими десятками частиц в своем составе, их можно отнести к кластерным образованиям средней величины.

Средние кластеры имеют характерную структуру слоистого формирования оболочек вокруг ядра кластера. Внутренняя оболочка, содержащая в своем составе частицы первой координационной сферы (8–9 частиц), окружена внешней оболочкой с числом частиц 10–12. Такое формирование оболочек связано с формированием координационных сфер вещества в кристаллическом состоянии. В работе [6] предложен алгоритм расчета радиусов последовательных координационных сфер и соответствующих им координационных чисел в кристаллах с кубическими решетками. При плотной упаковке частиц две координационные сферы содержат 18–20 частиц, которые формируют средний кластер.

В таблице приводятся результаты расчета числа частиц в средних кластерах для некоторых органических жидкостей и воды вблизи температуры плавления вещества.

В жидких металлах с сильным межмолекулярным взаимодействием возможно формирование мощных кластерных систем, содержащих в своем составе от сотен до сотен тысяч частиц.

Для жидких щелочных металлов вблизи точки плавления характерны кластеры с числом частиц порядка 100–150, которые формируют последовательно расположенные оболочки, число которых может достигать десяти. При использовании алгоритма расчета координационных чисел авторов [6] простая кубическая решетка содержит 122 частицы в восьми координационных сферах, что соответствует числу частиц в среднем

Наиболее вероятное \hat{Z} , среднее \bar{Z} и среднее квадратичное \overline{Z} число частиц в кластере для простых и органических жидкостей

Жидкость	T , К	T_c , К	ρ_*	T_c/T	$\theta = \frac{1}{\chi}$	\hat{Z}	\bar{Z}	\overline{Z}	Z_1 [4] (рентген.)
Ne	25	44.4	2.57	1.78	4.59	8.20	12.8	14.88	8.5
Ar	85	150.86	2.63	1.77	4.77	8.45	13.22	15.42	8.9; 10±2
Kr	117	209.4	2.68	1.79	4.93	8.83	13.8	16.03	8.5
Xe	165	289.7	2.66	1.76	4.87	8.56	13.4	15.69	10.0
N ₂	77.35	126.25	2.65	1.63	4.84	7.88	12.7	14.94	9.0; 11.8
O ₂	90	154.77	2.80	1.72	5.32	9.15	14.5	16.92	10.4
C ₆ H ₆	293	562.6	2.89	1.92	5.62	10.8	16.4	19.0	19.1
Толуол	293	593.9	2.99	2.03	5.97	12.1	18.0	20.86	12
H ₂ O	303	647.3	3.133	2.14	6.47	13.8	20.3	23.3	4; 6; 12
Li	454	3200	5.01	7.06	15.02	106	121	128	9.5
Na	371	2570	5.16	6.92	15.84	110	125	133	9.0
K	337	2250	5.34	6.61	16.94	112	129	137	9.0
Rb	313	2093	4.31	6.71	11.45	77	88	94	9.5
Cs	302	2050	3.65	6.78	8.49	58	66	70	9.0
Cu	1083	7830	3.79	7.23	9.08	65.6	74.7	79	11.5
Au	1063	9100	2.08	8.56	3.21	27.5	30.7	32.5	10.54
Fe	1535	9100	2.43	5.93	4.17	24.7	29	31	10.5

кластере для жидких Li ($Z \approx 120$), Na ($Z \approx 125$), K ($Z \approx 129$) (см. таблицу).

В работе [7] сообщается о новой методике определения конфигурации кластеров золота. Методика основана на сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) в режиме HAADF (high-angle annular dark field). Проведено исследование кластеров золота с числом частиц 50–1500, полученных в газовой фазе и осажденных на подложку из аморфного углерода. Обнаружено, что кластеры с одним и тем же числом атомов могут иметь различную внутреннюю структуру и наиболее вероятный кластер устойчив при числе частиц 30–50, что согласуется с нашими оценками.

Характерной особенностью неупорядоченных конденсированных сред является присутствие в их структуре закономерно расположенных слоев частиц или вещества. Это явление связано с топологией пространства в системе взаимодействующих частиц, независимо от природы сил взаимодействия.

В работе [8] авторы, используя уравнение Эйнштейна для метрического интервала и тензор энергии-импульса идеальной жидкости, получили функцию распределения плотности массы для стационарной звезды в виде квазиступенчатой функции:

$$\rho(x) = \rho_0 \frac{\cos(ax) - ax^2 + a - \cos(a)}{1 + a - \cos(a)}, \quad (14)$$

где ρ_0 — центральная плотность, $x = r/R$ — текущая безразмерная координата, a — параметр, с помощью

которого регулируется число слоев. При значении $a = 9$ в конденсированной среде имеются два слоя.

Общим свойством неупорядоченных конденсированных систем является образование в таких системах первоначально связанных состояний двух частиц димера — зарождение ядра и последующее образование кластера, имеющего структуру последовательных оболочек. В системах со слабым взаимодействием кластеры имеют одну устойчивую оболочку возле ядра, что характерно для простых и органических жидкостей.

Тепловое движение частиц разрушает структуру кластера, приложенное внешнее давление способно стабилизировать кластерную систему, поэтому в общем случае число частиц в кластере для жидкостей является функцией параметров состояния. Предложенная методика расчета числа частиц в кластерах позволяет проследить зависимость этого числа от температуры.

На рис. 1 представлены графики функций плотности вероятностей распределения кластеров по числу частиц для жидкого криптона на линии равновесия жидкость–пар при различных температурах, включая критическую область. Наиболее вероятное число частиц в кластере криптона уменьшается от 9 частиц вблизи точки плавления до 2–3 вблизи критической области, что согласуется с экспериментальными нейтронографическими определениями значений первых координационных чисел [5].

Вдоль линии равновесия жидкость–пар для всех исследованных жидкостей число частиц с ростом температуры уменьшается, при этом происходит после-

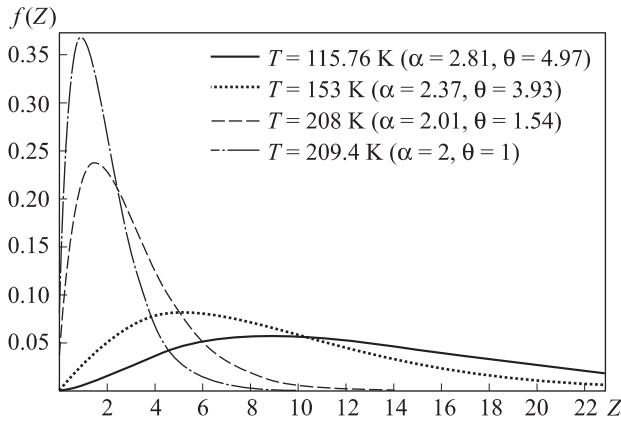


Рис. 1. Функция распределения кластеров по числу частиц, содержащихся в них для жидкого криптона при различных температурах

довательное разрушение внешних оболочек кластера и в критической точке происходит развал ядра кластера — димера [9].

2. Энтропия в кластерных системах

Располагая функцией (1), которая задает распределение кластеров по числу частиц, содержащихся в них, определением параметров α и θ , используя общее определение информационной энтропии (7), получим определение энтропии в рамках кластерной теории:

$$S = \frac{1}{\Gamma(\alpha)\theta^\alpha} \int_0^\infty x^{\alpha-1} e^{-x/\theta} \times \left(\frac{x}{\theta} - (\alpha - 1) \ln x + (\alpha \ln \theta + \ln \Gamma(\alpha)) \right) dx. \quad (15)$$

Вычисление интеграла приводит к результату

$$S = \ln \theta + \alpha + \ln \Gamma(\alpha) + (1 - \alpha)\Psi(\alpha). \quad (16)$$

Информационная энтропия является функцией двух параметров, один из которых θ — функция приведенной плотности вещества, второй α — функция абсолютной температуры; $\Psi(\alpha) = \frac{\Gamma'(\alpha)}{\Gamma(\alpha)}$ — дигамма-функция [1].

Авторами была проведена аппроксимация функции параметра α и представлена в виде

$$\alpha + \ln \Gamma(\alpha) + (1 - \alpha)\Psi(\alpha) = \frac{1}{2} \ln(17\alpha - 10.57). \quad (17)$$

Погрешность аппроксимации при значении параметра $\alpha \geq 1.5$ не превышает 0.1%, график аппроксимирующей функции представлен на рис. 2.

Исследование кластерных систем вдоль изотерм ($T = \text{const}$) позволяет привести функцию параметра α к постоянной величине. Данные таблицы позволяют оценить верхнее значение параметра α и положить его равным $\alpha = 4$.

С учетом сделанных замечаний формула для информационной энтропии приобретает вид

$$S = \ln \theta + \frac{1}{2} \ln(17\alpha - 10.57). \quad (18)$$

Вдоль изотерм конфигурационная энтропия кластера становится функцией только приведенной плотности вещества.

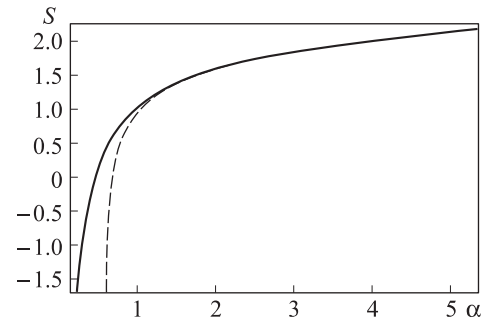


Рис. 2. График аппроксимирующей функции для параметра α . $S = \alpha + \ln(\Gamma(\alpha)) + \psi(\alpha)$ (сплошная кривая), $S_0 = 0.5 \ln(17\alpha - 10.57)$ (штриховая кривая)

Для простых и органических жидкостей вблизи точки плавления приведенная плотность равна $\rho_* \approx 3$, параметр $\theta \approx 6$, что позволяет вычислить информационную энтропию в этой области по формуле (18) и получить значение $S \approx 3.8k$ (k — постоянная Больцмана).

Оценки конфигурационной энтропии методами динамического моделирования согласуются с нашими вычислениями и указывают на адекватность выбранной кластерной модели [10].

Заключение

Предложенная модель кластерного строения конденсированных сред позволяет исследовать структурные характеристики неупорядоченных систем частиц: наиболее вероятное число частиц в кластере, распределение частиц по оболочкам в структуре кластера и проследить зависимость этих характеристик от параметров состояния вещества. Применение модели к расчету структурных свойств кластеров для простых и органических жидкостей позволило выявить ряд закономерностей в формировании и эволюции кластеров различных размеров.

Разработанная методика расчета кластерной составляющей полной энтропии системы в рамках предложенной модели открывает перспективы в прогнозировании термодинамических свойств веществ и наноматериалов.

Список литературы

1. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. М., 2006.
2. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Вервейко В.Н., Вервейко М.В. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Естественные науки». 2008. № 2 (29). С. 16.
3. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Ларионов А.Н. и др. // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физ. Матем. 2008. № 1. С. 52.
4. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М., 1980.
5. Glayton G.T., Heaton L.R. // Phys. Rev. 1965. **121**. N 3. P. 649.
6. Боков О.Г., Шевляков В.В. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: Сб. науч. трудов. Курск, 1982. С. 17.
7. Li Z.Y., Young N.P., Di Vecce M., Palomba S. et al. // Nature. 2008. **451**, N 3. P. 46.

8. Осипов А.Ю. // Мат-лы XIV Всеросс. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-14). Уфа, 2008. С. 62.
9. Мельников Г.А. Кластерная теория и релаксационные процессы в жидкостях. Курск, 2010.
10. Востриков А.А., Дубов Д.Ю. // ЖЭТФ. 2004. **125**, № 2. С. 222.

Cluster structure of condensed substance

G. A. Melnikov^{1,a}, V. N. Verveyko¹, V. G. Melnikov^{2,b}, D. V. Verveyko¹, A. Yu. Verisokin¹

¹Faculty of Physics, Kursk State University, Kursk 305000, Russia.

²Faculty of Physics, South-Western State University, Kursk 305040, Russia.

E-mail: ^a melnikovga@mail.ru, ^b melvitgen@rambler.ru.

The results of theoretical investigation of cluster structure the substance are given as an example of simple liquid and liquid consists of many atoms in our article. The authors of the article advice two-parametred function which sets solidity of probability of cluster distribution by the whole number of containing of particles in the disordered condensed structures. On the basis of suggested function of distribution the average most probable and average quadratic number of particles in cluster of noble gas, liquid metals in some organic liquid is calculated. The cluster amount of the full anthropy calculated for investigated substances.

Keywords: cluster, number of paticles in cluster, crystals, liquids, function of distribution, anthropy.

PACS: 61.20.Gy.

Received 22 March 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2011).

Сведения об авторах

1. Мельников Геннадий Александрович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (4712) 51-23-52, e-mail: melnikovga@mail.ru.
2. Вервейко Вячеслав Николаевич — канд. физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой; тел.: (4712) 56-84-60, e-mail: verveykovn@mail.ru.
3. Мельников Виталий Геннадьевич — аспирант; e-mail: melvitgen@rambler.ru.
4. Вервейко Дарья Вячеславовна — студентка; тел.: (4712) 56-84-60, e-mail: allegroform@mail.ru.
5. Верисокин Андрей Юрьевич — студент; тел.: (4712) 56-84-60, e-mail: ifalcon@mail.ru.