

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМОВ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ. МЕЖАТОМНЫЕ СИЛЫ

Д.Б. Титоров

Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, Россия

Свойства веществ и материалов зависят от того, из каких атомов они состоят и от того, как атомы расположены относительно друг друга в пространстве, то есть от атомной структуры конденсированного состояния. Научиться прогнозировать атомные структуры конденсированных веществ и материалов на основе сведений об их химическом составе и условий их синтеза и обработки – это главная задача современного материаловедения. Решение такой задачи позволит экономить значительные средства на поиски веществ и материалов с заданными структурно чувствительными свойствами и технологии их производства. До сих пор основные методы решения этой задачи – это методы проб и ошибок, опирающиеся на накопленный опыт.

1. Спектральная и структурная модели атомов

Современная электронно-квантовая модель атомов формировалась и развивалась при осмыслении результатов спектральных исследований и поэтому по происхождению это – спектральная модель атомов (СпМА). Атомная структура конденсированного состояния, то есть геометрическое положение атомов относительно друг друга, при создании электронно-квантовой модели и ее развитии не учитывались. Поэтому трудно ожидать, что, опираясь на спектральную по происхождению модель атомов, можно в деталях прогнозировать атомную (кристаллическую или молекулярную) структуру вещества.

Теоретически структура конденсированного состояния это конфигурация взаимного расположения атомов, имеющая минимум поверхности потенциальной энергии. Но как отмечают авторы [1] рассчитать ее нереально, поскольку поверхность потенциальной энергии кластера даже с довольно простым потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонсона между атомами, состоящего всего из 13 атомов характеризуется 1478 локальными минимумами, а с ростом количества атомов в кластере число локальных минимумов увеличивается, по крайней мере, экспоненциально.

Модель атомов, с помощью которой можно прогнозировать геометрию атомных

структур, по-видимому, должна иметь геометрические свойства. Такая модель была найдена при моделировании формирования кристаллических структур плотной упаковки гипотетических тел, которыми моделировали атомы [2, 3]. Задача была решена, во-первых, за счет использования в качестве модельных атомов тел сферической или эллипсоидной формы, которым разрешено проникать друг в друга, но не больше определенной глубины (до пунктирных окружностей на рис.1). Во-вторых, за счет правила парного взаимного проникновения, которым постулируется, что в области взаимного проникновения двух модельных атомов (заштрихованные на рис.1) другие атомы проникать не могут. На рис.1 атомами 4 и 5 эти условия не соблюдаются.

Типы кристаллических решеток, характерные для простых веществ, которые можно геометрически формировать, плотно упаковывая модельные взаимопроникающие атомы, зависят от глубины разрешенного проникновения. Представления о типах химических связей (металлической, ковалентной и ионной) при моделировании формирования кристаллических структур на основе модели взаимно проникающих атомов не требуются. Строго говоря, взаимно проникающие сферы (эллипсоиды) – это области, которые занимают атомы в объеме вещества с учетом их колебаний.

Геометрическая основа модели взаимно проникающих атомов найдена при решении задачи моделирования кристаллических структур простых веществ. Следовательно, по происхождению модель взаимно проникающих атомов – структурная модель атомов (СтМА).

В модели взаимно проникающих атомов (СтМА) в геометрической форме выражены основные особенности атомов и то, как они соединяются в конденсированные состояния, которые характерны для электронно-квантовой модели (СпМА). Наличие внешней оболочки и внутренней области у СтМА соответствует наличию внешних и внутренних электронов у СпМА. Отношение размера атома и предела проникновения у СтМА соответствует отношению общего количества и числа внешних электронов у СпМА. На рис.2

показано, что увеличением разрешенной глубины проникновения (X_1) так же, как и с увеличением числа внешних электронов (X_2), координационные числа (КЧ) кристаллических решеток уменьшаются, а разнообразие структурных форм простых веществ увеличивается.

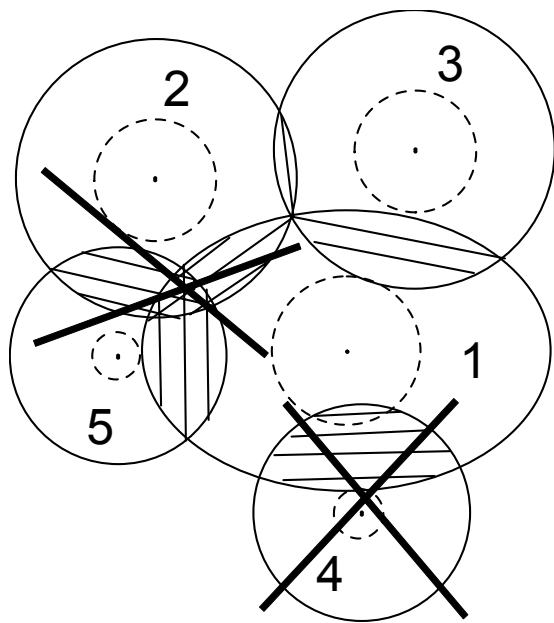


Рисунок 1 – Структурные модельные атомы и правило парного взаимного проникновения. Пунктирными линиями обозначены области, занятые внутренними электронами; сплошными линиями – оболочки из внешних электронов. Заштрихованы области парного взаимного проникновения. Перечеркнуты варианты сближения атомов, запрещенные Правилем парного взаимного проникновения

Взаимное проникновение внешних оболочек при сближении СтМА соответствует тому, что в образовании конденсированных состояний участвуют в основном внешние электроны, и "перекрытию" функций электронной плотности. В правиле парного взаимного проникновения структурной модели атомов (СтМА) учитывается действие принципа Паули. У каждого атома (СтМА) с одинаковыми квантовыми числами могут быть электроны только с разными спинами. Следовательно, их может быть только по два. Это условие выполнимо, если взаимное проникновение только парное.

Структурная по происхождению модель взаимно проникающих атомов (СтМА) и спектральная по происхождению электронно-квантовая модель атомов (СпМА) отражают

соответственно одновременное наличие у атомов квантовых и классических свойств. Следовательно, и межатомные взаимодействия могут проявляться как в квантовых, так и в классических формах.

2. Электростатические силы между модельными взаимно проникающими атомами

В модели взаимно проникающих атомов учитываются особенности электронно-квантовой оболочечной модели, но отражает она классическое свойство атомов – занимать четко определенное положение в пространстве относительно друг друга в конденсированном состоянии. Поэтому обсуждаемые в статье вопросы межатомных взаимодействий рассматриваются с классических позиций. В [2, 3] показано, как из взаимно проникающих атомов формируются структуры с кристаллическими решетками различного типа. Но для того, чтобы структура была устойчивой, необходимы силы притяжения между модельными атомами.

2.1. Кулоновское притяжение между модельными взаимно проникающими атомами

Если в центрах сферических тел А и В, рис.3, расположены положительные заряды $+q_A$ и $+q_B$, а отрицательные заряды таких же величин, соответственно $-q_A$ и $-q_B$, равномерно распределены по их оболочкам, то при таком распределении зарядов сферические тела А и В нейтральны. Поэтому, пока расстояние между центрами сферических тел А и В больше суммы их радиусов, они не взаимодействуют между собой. Когда сферические тела А и В проникли одно в другое, между положительным зарядом тела А и отрицательным зарядом проникшего в тело А сегмента оболочки тела В возникает электростатическое притяжение. Значение силы притяжения (F_{AseB}) вычисляется по закону Кулона с учетом сферичности проникающих сегментов. В соответствии с законами электростатики заряды внутренних электронов и компенсирующий их положительный заряд протонов в межатомном притяжении не участвуют. Положительные заряды тел А и В и отрицательные заряды тех частей их оболочек, которые не проникли в соседнее тело, между собой тоже не взаимодействуют, поскольку они расположены за пределами соседнего тела, которое в целом остается нейтральным. Предположим, что описанный выше механизм притяжения действует между модельными взаимно проникшими атомами (СтМА).

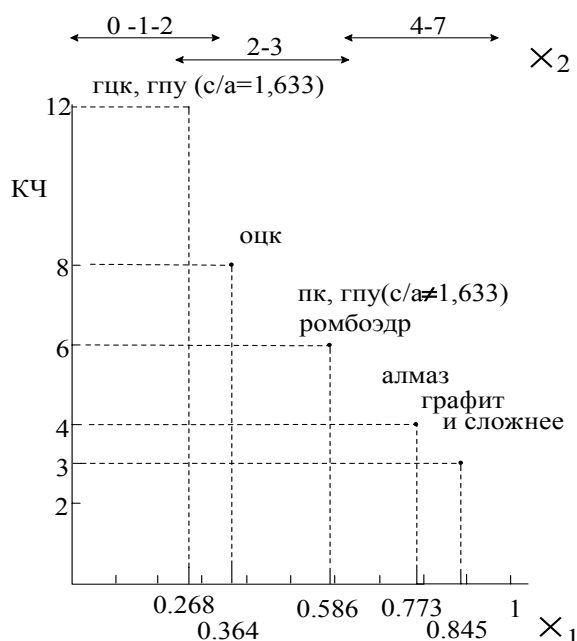


Рисунок 2. Корреляция между зависимостью кристаллической структуры простых веществ, выраженной через координационное число (ось КЧ), от относительной разницы радиусов оболочки и внутренней области структурных атомов (ось X_1) и количеством внешних электронов (ось X_2)

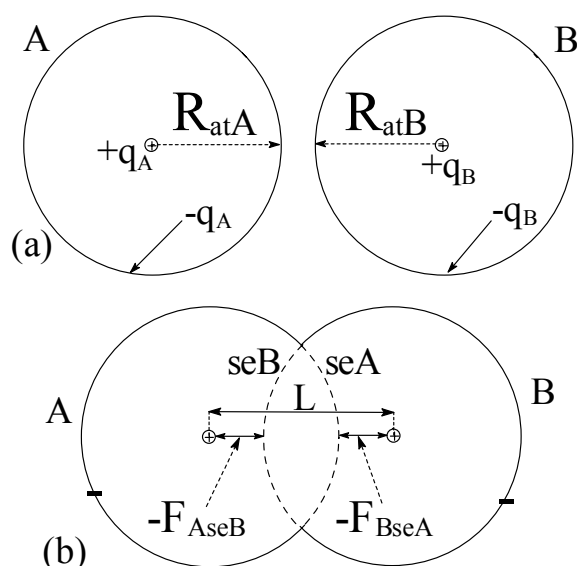


Рисунок 3 – Схема возникновения кулоновских сил притяжения между двумя взаимно проникающими атомами. (а) атомы не взаимодействуют; (в) атомы притягиваются друг к другу электростатическими силами F_{AseB} и F_{BseA} . Пунктирными линиями обозначены проникающие участки. R_{atA} и R_{atB} – радиусы вза-

имно проникших оболочек атомов А и В; $+q_A$ и $+q_B$ – положительные заряды ядер атомов А и В; $-q_A$ и $-q_B$ – отрицательные заряды внешних электронов, равномерно распределенные по сферическим оболочкам соответствующих атомов

2.2. Кулоновские силы отталкивания между структурными модельными атомами

В оболочку одного атома в зависимости от типа решетки проникает различное количество сегментов оболочек других атомов. У сегментов, как и у оболочек, заряды отрицательные. Поэтому между сегментами действуют электростатические силы отталкивания $+F_{Cse}$, рис.4. Их значения тоже рассчитываются по закону Кулона с учетом сферичности поверхностей. Результаты расчетов показали что даже сумма сил ($F_{Cse12} + F_{Cse32}$) взаимного отталкивания одного сегмента (se2) всеми другими проникшими в этот атом (ат4) сегментами (se1) и (se2) не может уравновесить силу межатомного притяжения ($F_{Cattr42}$), которая обусловлена притяжением между одним из проникших сегментов (se2) и некомпенсированным внутренними электронами положительным зарядом ядра атома (ат4) в который этот сегмент (se2) проник.

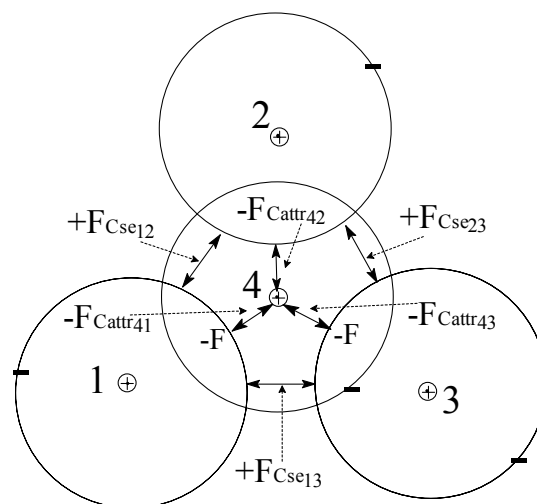


Рисунок 4 – Схема электростатических сил притяжения (F_{Cattr}) и отталкивания (F_{Cse}) при взаимном проникновении в один атом нескольких атомов

Тем не менее, ГЦК, ОЦК, алмазная как и все другие кристаллические решетки, являются стабильными структурными формами веществ. Из этого следует, что в конденсированном состоянии между атомами действует

еще другая сила отталкивания (F_{rep}), которая вместе с суммой кулоновских сил взаимного отталкивания сегментов (F_{Cse}) уравнивает кулоновскую силу притяжения (F_{Cattr}). Поскольку при взаимодействии всех трех сил структуры конденсированного состояния стабильны, то все силы межатомного взаимодействия уравновешены. Следовательно, третья сила межатомного взаимодействия (она же – вторая составляющая сила межатомного отталкивания) должна быть по величине равной разнице абсолютных значений двух только что рассмотренных кулоновских сил межатомного взаимодействия:

$$|F_{\text{rep}}| = |F_{\text{Cattr}}| - |F_{\text{Cse}}|. \quad (1)$$

3. Тепловая сила отталкивания

Атомы в твердом теле занимают большую часть междядерного пространства в кристаллической решетке и, следовательно, рассмотрение атомов в качестве математических точек, а колебания атомов, как колебания математических маятников, является удобным, но весьма условным приближением. Кроме того, колебания атомов в большой мере обусловлены притоком внешней энергии и столкновениями друг с другом и, следовательно, являются не свободными, а вынужденными. Более того, каждый атом в конденсированном состоянии связан с другими атомами и, в первую очередь, с ближайшими. Следовательно, и поэтому колебания атомов не являются свободными и не могут быть независимыми. Далее, зависимость между смещениями атомов при колебаниях в кристаллической решетке и возвращающей силой не является пропорциональной, то есть, не соответствует закону Гука. Сила межатомного взаимодействия зависит от расстояния между ядрами прямо пропорционально при деформации кристаллов только в упругой области, то есть при изменении межатомного расстояния не более, чем на 1-2%. А амплитуда колебаний атомов может достигать 5-10% и более междядерного расстояния. Таким образом, колебания атомов в кристаллической решетке нельзя считать гармоническими. В большинстве случаев, тепловое расширение изотропно, из чего следует, что в во многих случаях направления смещений атомов при колебаниях равновероятны или хаотичны.

3.1. Кинетическая и потенциальная составляющие теплоемкости

При нагревании вещество поглощает энергию. Мерой поглощения энергии одним

атомом является атомная теплоемкость (c_{pAt}), значение которой можно получить делением удельной теплоемкости на число атомов в единице массы. Известно, при нагреве объем конденсированных сред, и в том числе кристаллических тел, в большинстве случаев увеличивается. Увеличение объема означает увеличение расстояний между атомами. На увеличение расстояний между атомами затрачивается энергия. Эту энергию можно считать потенциальной составляющей атомной теплоемкости ($c_{\text{pAt}}^{\text{p}}$).

Тепловое расширение твердого тела и, следовательно, увеличение расстояний между атомами происходит из-за увеличения средней амплитуды колебаний атомов. Если амплитуда колебаний атомов увеличивается при той же частоте колебаний, то это означает, что атом в процессе колебаний пролетает больший путь, чем при меньшей амплитуде. Следовательно, для увеличения амплитуды колебаний необходима дополнительная энергия. Эта энергия является кинетической составляющей атомной теплоемкости. Соответственно, атомная теплоемкость состоит из двух частей: кинетической ($c_{\text{pAt}}^{\text{k}}$) и потенциальной ($c_{\text{pAt}}^{\text{p}}$):

$$c_{\text{pAt}} = c_{\text{pAt}}^{\text{k}} + c_{\text{pAt}}^{\text{p}}. \quad (2)$$

Смещения атома, который колеблется относительно узла кристаллической решетки, ограничены атомами первой координационной сферы. Так как среднее положение атома соответствует положению узла кристаллической решетки, то можно считать, что после каждого смещения атом возвращается обратно в узел кристаллической решетки, и на каждое смещение атома в одном направлении приходится такое же смещение в противоположном направлении. Если, в среднем, смещения составляют величину X , то за один период таких колебаний длина пути (S) атома равна $4X$. Среднюю величину смещений называют амплитудой атомных колебаний. Она обычно выражается в процентах от межатомного расстояния ($X = yd_1$), где $y \approx 0.05 \div 0.10$. Если средняя частота колебаний равна $\nu \text{ с}^{-1}$, то средняя скорость такого движения атомов $V = Sv \text{ мс}^{-1} = 4X\nu \text{ мс}^{-1}$. Соответственно, кинетическая энергия, которая затрачивается на хаотичные смещения атома $E_{\text{At}}^{\text{k}} = MV^2/2 \text{ кгм}^2\text{с}^{-2}$, где M – атома. При увеличении амплитуды колебаний атома при нагреве на ΔT кинетическая энергия атома увеличивается на величину: $\Delta E_{\text{At}}^{\text{k}} = 0.5M\nu^2(S_2^2 - S_1^2)$, где ν – частота колебаний атомов в

твердом теле $\approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, S_1 и S_2 – расстояния, которые проходит атом за один период при колебаниях до и после нагрева на ΔT . Как правило, в твердом теле увеличение амплитуды колебаний отражает коэффициент теплового удлинения α . Тогда $S_2 = 4X(1 + \Delta T\alpha)$. Учитывая все вышесказанное, увеличение кинетической энергии одного атома в твердом теле при повышении температуры на ΔT можно рассчитать, используя выражение:

$$\Delta E_{\text{At}}^k = (n)^2 8Mv^2(d_1)^2(2\Delta T\alpha + \Delta T^2\alpha^2), \quad (3)$$

а $\Delta E_{\text{At}}^k/\Delta T$ – является, соответственно, кинетической частью атомной теплоемкости, то есть $\Delta E_{\text{At}}^k/\Delta T = c_{\text{pAt}}^k$.

Потенциальную часть атомной теплоемкости можно определить как разницу между общей атомной теплоемкостью (c_{pAt}) и ее кинетической составляющей (c_{pAt}^k):

$$c_{\text{pAt}}^p = c_{\text{pAt}} - c_{\text{pAt}}^k. \quad (4)$$

В рассматриваемой модели взаимно проникающих атомов каждый атом в конденсированном состоянии непосредственно взаимодействует с теми атомами, оболочки которых проникли в его оболочку. Поэтому в ГЦК структуре изменение потенциальной составляющей теплоемкости каждого атома при тепловом расширении складывается из изменений его потенциальной энергии относительно всех 12 атомов, с которыми он взаимодействует в результате парного взаимного проникновения оболочек. То есть, на удельное удлинение одной межатомной связи затрачивается одна двенадцатая потенциальной составляющей атомной теплоемкости: ${}^{1\text{fcc}}c_{\text{pAt}}^p = c_{\text{pAt}}^p/12$, а в общем случае:

$${}^1c_{\text{pAt}}^p = c_{\text{pAt}}^p/N_s, \quad (5)$$

где N_s учитывает структуру простого вещества, а именно число областей взаимного проникновения и их расположение относительно друг друга и относительно атома, в который они проникли. Проникшие сегменты оболочек разных атомов могут быть разными по размеру. Например, если решетка простого вещества ОЦК, то каждый атом, если он не на поверхности, ребре, вершине и т.п., имеет 8 областей взаимного проникновения с атомами из $1^{\text{й}}$ координационной сферы и 6 областей меньшего размера с атомами из $2^{\text{й}}$ координационной сферы [2, 3].

3.2. Сила отталкивания

В предыдущем разделе показано, как можно определить потенциальную составляющую теплоемкости, которая во время теплового расширения затрачивается каждым атомом на удельное удлинение одной межатомной связи (${}^1c_{\text{pAt}}^p$). Если известен коэффициент теплового удлинения α , то можно вычислить величину удельного удлинения межатомной связи ($d_1\alpha$). Тогда значение силы со стороны одного атома вдоль одной связи, в результате действия которой при нагреве удлиняется межатомное расстояние, равно:

$$F_{\text{hs}} = {}^1c_{\text{pAt}}^p/(d_1\alpha). \quad (6)$$

Предположим, что сила теплового удлинения (F_{hs}) и является второй силой отталкивания (F_{repAt}), которая является неизвестной в выражении (1). Тогда

$$F_{\text{Cattr}} = F_{\text{Cse}} + F_{\text{hs}}, \quad (7)$$

и

$$F_{\text{repAt}} = F_{\text{hs}}. \quad (8)$$

Следовательно, хотя механизм действия тепловой силы межатомного отталкивания пока не ясен, тем не менее, оказалось, что ее величину, как и других – тростатических можно вычислить.

Таким образом, с помощью модели взаимно проникающих атомов можно моделировать не только формирование геометрии атомных структур. Ее возможности оказались значительно шире.

4. Применение структурной модели атомов в материаловедении

Структурная модель взаимно проникающих атомов позволила приблизиться к решению ряда не новых и недавно возникших вопросов материаловедения на атомарном уровне. Найдена возможность моделирования формирования кристаллических структур непосредственно из атомов [2, 3] без предварительных предположений о ней. На основе описанной выше схемы появления сил притяжения, отталкивания и связи при сближении модельных атомов предложена схема уменьшения поперечного сечения при упругом растяжении и наоборот [4]. Получены расчетные данные о связи состава и параметров решетки сплавов типа AuAg [5], хотя и несоответствующие правилу Вегарда, но подтверждаемые экспериментальными результатами. Показано, как могут формиро-

ваться структуры алмаза, графита и фуллеренов из атомов углерода с одинаковыми размерами [6]. Показано, как при одинаковом составе Fe_3C могут формироваться разные формы цементита [7]. Отмечена возможность корреляции электрической проводимости с атомной структурой веществ, имеющих свойства простых проводников, диэлектриков, полупроводников, сверхпроводников и высокотемпературных сверхпроводников [8]. Рассмотрены также такие проблемы, как атомная структура границ и стыков зерен; и механизм роста зерен в поликристаллах; полиморфные превращения и, в частности, феррита в аустенит и обратно в железе. Эти работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на конференциях металловедов в Екатеринбурге (2001), Уфе (2002) и Тольятти (2006) и опубликованы в тезисах этих конференций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бери Р.С., Смирнов Б.М. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов // УФН. – 2005. – Т.175. №4. – С. 376-411.
2. Титоров Д.Б. Формирование плоских и пространственных структур из сферических тел с взаимопроникающими оболочками // Кристаллография. – 2001. – №1. – С. 25-27.
3. Титоров Д.Б. Моделирование кристаллических структур из сферических тел с взаимно проникающими оболочками // Поверхность. – 2003. – №6. – С. 93-98.
4. Titorov D.B. The Model formation of crystal lattices with mutually penetrating of heterogeneous balls // Crystallogenes and mineralogy, State University Saint Petersburg. 2001. P. 393-394.
5. Titorov D.B. Formation of material structure with mutually penetrating atoms // Proceedings of conference. International conference "Modern materials science: Achievements and problems". Under editing of NASU academician Valery V. Skorokhod. Frantsevich Institute for Problem Materials Science of NASU. Kiev. Ukraine. 2005. v.1. P. 25-26.
6. Титоров Д.Б. Формирование структуры алмаза, графита и фуллерена из модельных взаимно проникающих атомов // Шестая международная конференция "Рост кристаллов и тепломассоперенос" ICSC-2005. Сборник трудов (под редакцией В.П. Гинкина). – Обнинск, 2005. – Т.3. – С. 646-655.
7. Титоров Д.Б. Моделирование формирования возможных структурных форм цементита // ФММ. – 2007. – Т.103. №4. – С. 413-419.
8. Титоров Д.Б. Построение общей схемы электропроводимости на основе модели взаимно проникающих атомов // Научное обозрение. – 2005. – Т.5. – С. 4-7.