

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.782+666.266.6

О СЛУЧАЙНОЙ УПАКОВКЕ ОДНОАТОМНЫХ СТРУКТУР

© 2008 М. Н. Магомедов *

*Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала**Статья поступила 11 апреля 2007 г.*

Изучена зависимость первого координационного числа k_n от k_y — коэффициента упаковки для четырех кубических структур: ГЦК, ОЦК, простой кубической и алмазной. Замечено, что зависимость $k_n(k_y)$ с коэффициентом достоверности $R_d = 1$ описывается полиномом третьей степени: $k_n = -71,76782 + 467,78914 k_y - 925,48451 k_y^2 + 603,01146 k_y^3$.

Показано, что функция $k_n(k_y)$ имеет N -петлю с максимумом при $k_n = 6,32$; $k_y = 0,454$ и минимумом при $k_n = 5,84$; $k_y = 0,573$. Касательные в экстремумах пересекают кривую $k_n(k_y)$ при $k_y = 0,4$ и $k_y = 0,625$. В области N -петли, т.е. при $5,84 \leq k_n \leq 6,32$ и $0,4 \leq k_y \leq 0,625$, определенному значению координационного числа соответствуют два или три значения коэффициента упаковки. Поэтому эту область значений k_n и k_y можно определить как область "случайной упаковки". Представленные оценки хорошо согласуются с результатами как геометрических, так и численных расчетов. Показано, что для одноатомных твердых веществ, имеющих параметры "случайной упаковки", разница между удельными объемами твердой и жидкой фаз незначительна. Указано, что в области, где $\partial k_n / \partial k_y \leq 0$ возможен эффект "дилатанции".

Ключевые слова: случайная упаковка, координационное число, коэффициент упаковки, дилатанция, плавление, кристаллизация, стеклование.

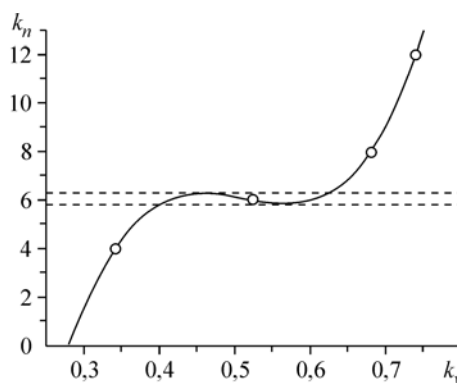
Основной проблемой "случайной упаковки" (RCP — random close packing) одинаковых сфер является вопрос о критерии "случайности", который используется при численном моделировании упаковок. В работах [1—3] ясно указывалось, что параметры "случайной упаковки" зависят как от алгоритма создания данной структуры, так и от числа сфер, использованных при численном моделировании, и от потенциала взаимодействия сфер. И хотя было предложено несколько подходов к определению параметров "случайной упаковки", но природа ее не ясна до сих пор. Между тем параметры "случайной упаковки" широко используются при расчете свойств как аморфных материалов, так и жидких сред [4, 5]. В связи с этим необходимо дать четкое определение области "случайной упаковки". Одному из возможных вариантов аналитического определения параметров "случайной упаковки" и посвящена данная работа.

В основу определения "случайной упаковки" мы положим зависимость первого координационного числа k_n от k_y — коэффициента упаковки для четырех кубических структур: ГЦК ($k_n = 12$; $k_y = \pi 2^{1/2} / 6 = 0,7405$), ОЦК ($k_n = 8$; $k_y = \pi 3^{1/2} / 8 = 0,6802$), простой кубической ($k_n = 6$; $k_y = \pi / 6 = 0,5236$) и алмазной ($k_n = 4$; $k_y = \pi 3^{1/2} / 16 = 0,3401$). Если анализировать зависимость $k_n(k_y)$ для четырех данных структур, то методом наименьших квадратов легко получить, что с коэффициентом достоверности $R_d = 1$ зависимость $k_n(k_y)$ описывается полиномом третьей степени

$$k_n = -71,76782 + 467,78914 k_y - 925,48451 k_y^2 + 603,01146 k_y^3. \quad (1)$$

* E-mail: mahmag@iwt.ru

Рис. 1. Зависимость первого координационного числа k_n от k_y — коэффициента упаковки структуры для четырех кубических структур. Линия — результат аппроксимации с коэффициентом достоверности $R_d = 1$ полиномом третьей степени (1)



Так как значения k_n и k_y для четырех кубических структур определены с высокой степенью точности, то полученный по четырем точкам полином (1) можно считать закономерной зависимостью непрерывной функции первого координационного числа при непрерывном изменении аргумента k_y . Непрерывное изменение коэффициента упаковки структуры $k_y = Nv_a / V$ можно осуществлять либо тепловым изменением плотности числа атомов (N/V) при неизменном значении объема атома (v_a), либо пластической деформацией решетки, либо активацией структуры однородно распределенными по объему V вакансиями, либо полигонизацией структуры [5, с. 71], либо другим путем.

Как видно из рис. 1, функция $k_n(k_y)$ имеет N -петлю со следующими параметрами: $k_n = 6,32$; $k_y = 0,454$ (максимум), $k_n = 5,84$; $k_y = 0,573$ (минимум), касательные в экстремумах пересекают кривую при $k_y = 0,4$ и $0,625$. В области $0,454 \leq k_y \leq 0,573$ имеем $\partial k_n / \partial k_y \leq 0$, что можно трактовать как область механической неустойчивости кристаллической решетки с данными значениями k_n и k_y . Ясно, что в устойчивой решетке должно быть $\partial k_n / \partial k_y \geq 0$.

В области N -петли, т.е. при $5,84 \leq k_n(\text{RCP}) \leq 6,32$ и $0,4 \leq k_y(\text{RCP}) \leq 0,625$, определенному значению координационного числа соответствуют два или три значения коэффициента упаковки. Поэтому эту область и можно определить как область "случайной упаковки".

Именно неоднозначное соответствие между значениями k_n и k_y мы будем считать критерием "случайности упаковки". При $5,84 \leq k_n(\text{RCP}) \leq 6,32$, ввиду неоднозначности коэффициента упаковки, величина k_y может случайным образом с равной вероятностью иметь любое из трех возможных значений, лежащих в интервале $0,4 \leq k_y(\text{RCP}) \leq 0,625$. Это приводит к тому, что в области "случайной упаковки" структура, обладая локальным порядком ($k_n = \text{const}$), имеет и случайную природу, ибо величина k_y может меняться как в пространстве, так и во времени. Например, в данный момент времени две координационные сферы с одинаковым значением k_n могут иметь разные значения k_y . С другой стороны, рассматриваемая координационная сфера в следующий момент времени, не изменяя величины k_n , может резко менять величину коэффициента упаковки.

Представленные оценки области "случайной упаковки" хорошо согласуются с результатами как геометрических, так и численных расчетов параметров RCP: $k_n(\text{RCP}) = 6 \div 7$; $k_y(\text{RCP}) = 0,56 \div 0,637$ [1—3]. Кроме этого, как показывают эксперименты, из всех одноатомных кристаллов в простой кубической упаковке кристаллизуется только один элемент — очень редкий и малоизученный металл полоний (α -Po-84) [6]. Можно полагать, что такое редкое распространение простой кубической упаковки среди одноатомных кристаллов есть результат того, что ее структурные параметры, как видно из рис. 1, лежат в области механической неустойчивости: $\partial k_n / \partial k_y \leq 0$.

Экспериментальные значения отношения удельных объемов жидкой фазы и кристалла при температуре плавления одноатомных кристаллов, представленные в работах [6—11], можно сгруппировать по структурному типу следующим образом:

$$V(l)/V(s) = \begin{cases} 1,11—1,16 \text{ для ГЦК кристаллов инертных газов,} \\ 1,03—1,07 \text{ для ГЦК и ГПУ металлов } (k_n(s) = 12, k_y(s) = 0,7405), \\ 1,02—1,04 \text{ для ОЦК металлов } (k_n(s) = 8, k_y(s) = 0,6802), \\ 0,96—0,99 \text{ для ромбического Bi и Sb } (k_n(s) \cong 5, k_y(s) \cong 0,44 [4]), \\ 0,88—0,95 \text{ для Si и Ge со структурой алмаза } (k_n(s) = 4, k_y(s) = 0,3401). \end{cases} \quad (2)$$

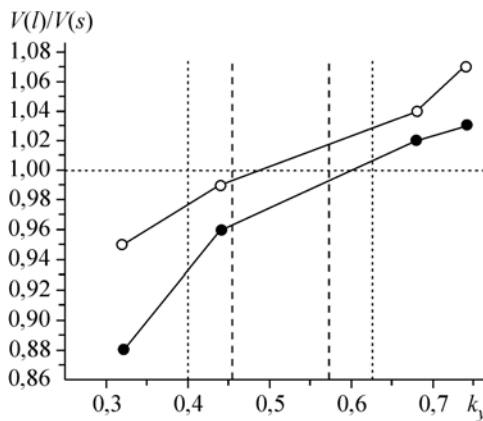


Рис. 2. Зависимость отношения объемов жидкой и твердой фаз при температуре плавления от коэффициента упаковки кристаллической структуры для структурных групп одноатомных веществ, указанных в (2). Темные точки — максимальные, а светлые точки — минимальные значения из (2). Точечными вертикальными линиями указана область "случайной упаковки": $0,4 \leq k_y(\text{RCP}) \leq 0,625$. Пунктирными вертикальными линиями показана область между экстремумами зависимости (1): $0,454 \leq k_y \leq 0,573$, где $\partial k_n / \partial k_y \leq 0$

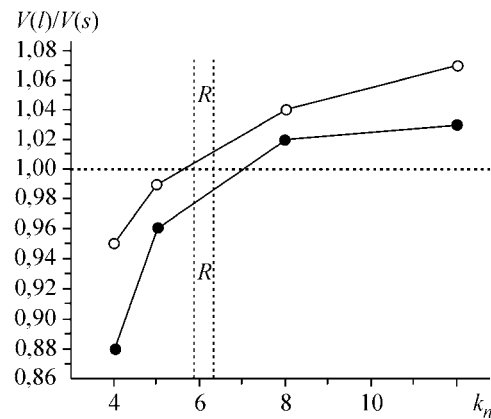


Рис. 3. Зависимость отношения объемов жидкой и твердой фаз при температуре плавления от величины первого координационного числа кристаллической структуры для структурных групп одноатомных веществ, указанных в (2). Темные точки — максимальные, а светлые точки — минимальные значения из (2). Пунктирными вертикальными линиями указана область "случайной упаковки": $5,84 \leq k_n(\text{RCP}) \leq 6,32$

При этом мы, так же как и авторы работы [4], считаем, что ромбическая структура типа A7 имеет "среднее первое координационное число", равное $k_n(s) \cong 5$. Это связано с тем, что диаметр первой координационной сферы (где $k_n(s) = 3$) отличается от диаметра второй координационной сферы структуры A7 (где находятся 3 атома) на 15—25 %.

На рис. 2 и 3 показана зависимость величины $V(l)/V(s)$ от значений $k_y(s)$ и $k_n(s)$. Из данных графиков легко видеть, что в области "случайной упаковки" и особенно в области, где $\partial k_n / \partial k_y \leq 0$, величина $V(l)/V(s)$ близка к единице. Это говорит о том, что в области "случайной упаковки" и особенно в области механической неустойчивости решетки разница между твердой и жидкой фазой незначительна. Это подтверждается также следующими фактами.

1). При моделировании жидкой фазы при температуре плавления для коэффициента упаковки хорошо подходят следующие значения: $k_y(l) = 0,58—0,637$ [4]; $k_y(l) = 0,45—0,50$ [5]; $k_y(l) = 0,50—0,55$ [12]; $k_y(l) = 0,43—0,52$ [13].

2). Переход системы жестких сфер в стеклообразное состояние происходит при значениях коэффициента упаковки, лежащих в интервале: $k_y(g) = 0,515$ [5]; $k_y(g) = 0,55—0,61$ [12]; $k_y(g) = 0,60—0,64$ [14].

3). При $k_y(g) = 0,555 \pm 0,005$ возможен эффект "дилатанции" (dilatancy) [12] — увеличения удельного объема при сдвиговой деформации. Можно полагать, что дилатанция при данном значении k_y обусловлена механической неустойчивостью решетки: $\partial k_n / \partial k_y \leq 0$ (см. рис. 1).

4). При $k_y = 0,45$ на кривой зависимости давления от k_y , рассчитанной в модели "однократного заполнения жестких сфер", заметно что-то вроде точки перегиба [5, с. 281]. Гувер и Ри (Hoover W. G., Ree F. H. — 1968) интерпретировали ее как точку, в которой твердая фаза могла бы стать механически неустойчивой: если бы не искусственное ограничение движения в пределах ячейки, кристаллическая структура разрушилась бы [5].

5). В работе [15] на основании анализа структур кристаллов почти всех простых веществ был сделан следующий вывод: "Следует обратить внимание на наличие щели в области $6,5 < K_s < 7,5$, где K_s — эффективное координационное число, величина которого включает вклады от нескольких координационных сфер атомов в решетке". Ни одна из кристаллических модификаций химических элементов не обладает структурным числом, попадающим в интер-

вал $6,5 < K_S < 7,5$. При этом до щели располагаются решетки, типичные для неметаллов и металлоидов, а за щелью — решетки металлов.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из функциональной зависимости (1) определены параметры области "случайной упаковки": $5,84 \leq k_n(\text{RCP}) \leq 6,32$ и $0,4 \leq k_y(\text{RCP}) \leq 0,625$, где одному значению координационного числа соответствуют два или три значения коэффициента упаковки.

2. Показано, что для одноатомных твердых веществ, имеющих параметры "случайной упаковки", при переходе в жидкую фазу величина $V(l)/V(s)$ близка к единице.

3. Тот факт, что из всех одноатомных веществ только один элемент имеет простую кубическую упаковку, говорит о том, что ее структурные параметры лежат в области механической неустойчивости, где $\partial k_n / \partial k_y \leq 0$ и где возможен эффект "дилатанции".

Автор благодарит А.Д. Филенко, К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения ЭММиПУ РАН (контракт № ИПГ-06-ОЭ) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-33468а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **84**, N 10. – P. 2064 – 2067.
2. Kansal A.R., Torquato S., Stillinger F.H. // Phys. Rev. E. – 2002. – **66**, N 4. – P. 041109(1-8).
3. O'Hern C.S., Silbert L.E., Liu A.J., Nagel S.R. // Ibid. – 2003. – **68**, N 1. – P. 011306 (1-19).
4. Lu H.M., Jiang Q. // Phys. Stat. Solid. (b). – 2004. – **241**, N 11. – P. 2472 – 2476.
5. Займан Дж. Модели беспорядка. – М.: Мир, 1982. [Ziman J.M. Models of Disorder. Cambridge: Cambridge University Press, 1979.]
6. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. – М.: Высшая школа, 1976.
7. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979.
8. Gorecki T. // Z. Metallkde. – 1974. – **65**, В 6. – S. 426 – 431.
9. Ефимов Ю.В., Дмитриев В.Н. // Расплавы. – 1988. – **2**, № 2. – С. 3 – 7.
10. Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. – М.: Металлургия, 1982. [Ubbelohde A.R. The Molten State of Matter. – Chichester: Y. Wiley and Sons Ltd., 1978].
11. Хайрулин Р.А., Станкус С.В. Экспериментальное исследование температурных и межфазных изменений плотности германия и кремния // Теплофизические свойства веществ и материалов. – Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1986. – С. 5 – 15.
12. Onoda G.Y., Liniger E.G. // Phys. Rev. Lett. – 1990. – **64**, N 22. – P. 2727 – 2730.
13. Bhattacharya I., Singh U.P., Mohanty U.A. // Phys. A. – 1991. – **175**, N 3. – P. 473 – 484.
14. Аникеев А.В., Медведев Н.Н. Структурные особенности плотных упаковок твердых сфер. Тезисы докл. XIII Симп. межмолек. взаимодейств. и конформациям молекул. – Санкт-Петербург, 19 – 23 июня 2006. – С. 31.
15. Добротворский А.М., Широков Д.В. // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 12. – С. 2184 – 2189.