

Фізико-математичні науки

УДК 538.911

**Дідоборець Олександр Йосипович**

*кандидат фізико-математичних наук, доцент,*

*доцент кафедри вищої математики та фізики*

*Дніпровський державний аграрно-економічний університет*

**Дедоборец Александр Иосифович**

*кандидат физико-математических наук, доцент,*

*доцент кафедры высшей математики и физики*

*Днепровский государственный аграрно-экономический университет*

**Dedoborez Oleksandr**

*Candidate of Physics and Mathematics Sciences, Associate Professor,*

*Associate Professor the Department of Higher Mathematics and Physics*

*Dnipro State Agrarian and Economic University*

**Клецов Александр Миколайович**

*асистент кафедри вищої математики та фізики*

*Дніпровський державний аграрно-економічний університет*

**Клецов Александр Николаевич**

*ассистент кафедры высшей математики и физики*

*Днепровский государственный аграрно-экономический университет*

**Kletskov Oleksandr**

*Assistant of Department of Higher Mathematics and Physics*

*Dnipro State Agrarian and Economic University*

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КЛАСТЕРИЗАЦІЇ В РОЗПЛАВАХ**

**МЕТАЛІВ З КРИСТАЛІЧНОЮ ГРАТКОЮ ТИПУ ГЦК**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КЛАСТЕРИЗАЦИИ В РАСПЛАВАХ**

**МЕТАЛЛОВ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ ТИПА ГЦК**

## DESIGN OF PROCESS OF CLUSTERIZATION IN FUSIONS OF METALS WITH CRYSTALLINE GRATE AS PCC

*Анотація.* Метою роботи є розробка комп'ютерної програми моделювання кластерної структури розплавів простих металів з кристалічною решіткою гранецентрованою кубічною (ГЦК) для зіставлення з експериментальними даними рентгенодифракційного аналізу. Для цього розроблені методи:

1. Розрахунок координаційних чисел по кластеру для їх наступного усереднювання за зразком і зіставлення (апроксимації) з експериментальною радіальною функцією розподілу атомів (РФРА). При цьому вибір форми кластера здійснювався відповідно до принципу Кюри-Вульфа і Браве - про мінімум поверхневої енергії кристала, що знаходиться в рівновазі зі своєю рідиною, і тим, що кристал обмежується атомними площинами з максимальною щільністю атомів. Для ГЦК ґратки їм відповідають кластери у формі: октаедра, тетраедра, ромбоедра, причому першій з названих відповідає найбільше відношення об'єму до площі поверхні, тобто вона є найбільш вірогідною.

2. Для вказаних вище форм кластерів були визначені дискретні функції форми і їх безперервні аналоги в різних напрямках трансляції.

3. По отриманим функціям були визначені Фур'є-образи (інтенсивності) для опису профілів дифракційних піків для випадку октаедра. Використанням отриманих залежностей розроблена комп'ютерна програма моделювання кластерної структури, яка полягала в апроксимації експериментальних даних рентгенодифракційних досліджень розплавів міді теоретичною моделлю. Результатами апроксимації є: визначення середнього значення координаційного числа, середньої міжатомної відстані, оптимального розміру кластера, середньої відстані між кластерами. Отримані дані для міді при температурі 1393К мають наступні значення: середня міжатомна відстань – 6,677 Å, оптимальний розмір кластера –

18,597 Å, середнє координаційне число – 0,962, середня відстань між кластерами – 0,474 Å.

**Ключові слова:** координаційні числа, оптимальний розмір кластера.

**Аннотація.** Целью работы является разработка компьютерной программы моделирования кластерной структуры расплавов простых металлов с кристаллической решеткой гранецентрированной кубической (ГЦК) для сопоставления с экспериментальными данными рентгенодифракционного анализа. Для этого разработанные методы:

1. Расчет координационных чисел по кластеру для их следующего усреднения по образцу и сопоставление (аппроксимации) с экспериментальной радиальной функцией распределения атомов (РФРА). При этом выбор формы кластера осуществлялся в соответствии с принципом Кюри-Вульфа и Бравэ - о минимуме поверхностной энергии кристалла, который находится в равновесии со своей жидкостью, и тем, что кристалл ограничивается атомными плоскостями с максимальной плотностью атомов. Для ГЦК решетки им отвечают кластеры в форме: октаэдра, тетраэдра, ромбоэдра, причем первой из названных отвечает наибольшее отношение объема к площади поверхности, то есть она является наиболее достоверной.

2. Для указанных выше форм кластеров были определены дискретные функции формы и их непрерывные аналоги в разных направлениях трансляций.

3. По полученным функциям были определенные Фурье-обиды (интенсивности) для описания профилей дифракционных пиков для случая октаэдра. Использование полученных зависимостей разработана компьютерная программа моделирования кластерной структуры, которая заключалась в аппроксимации экспериментальных данных рентгенодифракционных исследований расплавов меди теоретической моделью. Результатами аппроксимации являются: определение среднего

значения координационного числа, среднего межатомного расстояния, оптимального размера кластера, среднего расстояния между кластерами. Полученные даны для меди при температуре 1393К имеют следующие значения: среднее межатомное расстояние - 6,677 Å, оптимальный размер кластера - 18,597 Å, среднее координационное число - 0,962, среднее расстояние между кластерами - 0,474 Å.

**Ключевые слова:** координационные числа, оптимальный размер кластера.

**Summary.** The purpose of work is development of the computer program of design of cluster structure of fusions of simple metals with the crystalline grate of played centered cubic (PCC) for comparison with experimental data of X - raying. For this purpose methods are worked out:

1. Calculation of coordination numbers on a cluster for their subsequent middling according to sample and comparison (approximations) with the experimental radial function of distribution of atoms (RFDA). Thus the choice of form of cluster was carried out in accordance with principle of Curie-Woulf and Brave - about a minimum of superficial energy of crystal, being in an equilibrium with the liquid, and that a crystal is limited to the atomic planes with the maximal closeness of atoms. For PCC of grate clusters correspond them in a form: oktaedrons, tetrahedrons, romboedrons, moreover first from named corresponds most ratio of volume toward the area of surface, i.e. she is most credible.

2. For the forms of clusters indicated higher the discrete functions of form and their continuous analogues were certain in different directions of translations.

3. To the finding functions were certain Fourier- characters (intensities) for description of types of diffraction peaks for the case of oktaedrons. The use of finding dependences is work out the computer program of design of cluster structure, which consisted in approximation of experimental

*data of X - raying researches of fusions of alkaline metals a theoretical model. The results of approximation it is been: determination of mean value of coordination number, middle interatomic distance, optimal clustersize, middle distance between clusters. Calculations is executed for many alkaline metals in the wide interval of temperatures. Data for a copper at the temperature of 1393K have next values: middle interatomic distance - 6,677 Å, optimal clustersize - 18,597 Å, middle coordination number -0,962, middle c distance between clusters - 0,474 Å.*

**Key word:** *coordinating numbers, optimal clustersize.*

**Постановка проблеми.** Велика швидкість кристалізації металів є одним із свідчень кластерної структури розплавів простих металів, що зумовлює необхідність інтерпретації даних дифракційних досліджень на основі кластерної моделі структури рідин.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Структурний аналіз розплавів простих металів у рамках кластерної моделі є предметом дослідження багатьох авторів, у тому числі [1; 2; 3; 4].

**Формулювання цілей статті (постановка завдання).** Метою роботи є розробка комп'ютерної програми моделювання кластерної структури розплавів простих металів з кристалічною решіткою гранецентрованою кубічною (ГЦК) для зіставлення з експериментальними даними рентгенодифракційного аналізу.

**Виклад основного матеріалу.** Інтерпретація даних дифракційних досліджень на основі кластерної моделі структури рідин потребує виконання комплексу розрахункових завдань – від вибору форми кластера до встановлення зв'язку між параметрами моделі і даними дифракційного аналізу. Процес моделювання здійснювався за схемою використаною у роботі [1] для кластерів зі структурами об'ємноцентрованої кубічної (ОЦК)

гратки. Відповідні розрахунки відображені у даній роботі для кластерів зі структурами гранецентрованої кубічної (ГЦК) гратки.

Вибір форми кластеру визначався у відповідності з принципами Кюри-Вульфа про мінімум поверхневої енергії кристалу, що знаходиться у рівновазі зі своєю рідиною та відповідаючому принципу Браве, згідно з яким кристал обмежується атомними площинами з максимальною густиною атомів.

У ГЦК гратці такими є атомні площини  $\{110\}$ , з яких можуть бути побудовані кластери у формі: октаедра, тетраедра, ромбоедра. Причому перший із названих відповідає найбільшим відношенням об'єму до площі поверхні, тобто є найбільш ймовірним.

При інтерпретації даної радіальної функції розподілу атомів (РФРА) в рамках кластерної моделі необхідно визначити методи розрахунку координаційних чисел по кластеру для їх наступного усереднення по зразку та співставлення (апроксимації) з експериментальною РФРА. На відміну від нескінченного ідеального кристалу координаційне число атому, що відповідає  $k$ -ій координаційній сфері, залежить від його положення, тому необхідно розрахувати середнє координаційне число по кластеру для кожної координації. Очевидно, що це можливо наступним шляхом:

(1)  $Z_k = \sum_i N_{ki} Z_{ki} / N(v)$  , де  $N_{ki}$ - число атомів, які мають координаційне число  $Z_{ki}$  по кожній координаційній сфері,  $N(v)$ - число атомів у кластері, в ребрі якого  $v$ - атомів.

У загальному випадку число атомів у кластері виражається кубічною залежністю від  $v$ :

(2)  $N(v) = \alpha v^3 + \beta v^2 + \gamma v + c$ , де  $\alpha, \beta, \gamma, c$  визначається для кожної з форм кластерів. Числа:

(3)  $Q_k(v) = \sum Z_{ki} N_{ki}(v)$  також можуть бути представлені аналогічною залежністю

$$(4) \quad Q_k(v) = Z_{k\infty}(\alpha_k v^3 + \beta_k v^2 + \gamma_k v + \delta_k)$$

Але, якщо у першому випадку, параметри визначаються відносно просто, то для знаходження  $\alpha_k, \beta_k, \gamma_k, \delta_k$  необхідно визначити значення  $Q_k(v)$  для різного числа атомів у ребрі кластера ( $v$ ) по усім координаційним сферам, які використані у розрахунках. Для цього було створено алгоритм обчислення їх за допомогою ЕОМ та після їх визначення поставлена задача могла бути розв'язана для усіх використаних форм кластерів.

Як відомо, при розгляді дифракції на обмеженому об'єкті у структурному факторі доцільно використовувати функцію форми  $V(x_p)$  [2].

(5)  $a(S) = \sum_{-\infty}^{+\infty} V(x_p) \exp(iSx_p)$  де  $x_p$ - радіус-вектор, який з'єднує деякий довільно вибраний центральний атом з Р-им атомом, S- фактор розсієння. Функція форми

$$(6) \quad V(x_p) = \frac{1}{N} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sigma(x_m) \sigma(x_{m \pm p})$$

де  $\sigma(x_{m \pm p})$ - функція Евальда;

$$\sigma(x_{m \pm p}) = \begin{cases} 1, & x_{m \pm p} \in V \\ 0, & x_{m \pm p} \notin V \end{cases}, \text{ де}$$

V- об'єм деякої обмеженої області.

Були знайдені дискретні форми  $V(x_p)$  для областей різної форми структури ГЦК для кластерів у вигляді октаедра і їх безперервні аналоги. Також безперервні функції форми знайдені для усіх форм кластерів структури ГЦК. Для них не складає труднощів і знаходження Фур'є-образів, для описання профілей дифракційних піків (для випадку октаедра)

$$(7) \quad i(S) = \frac{1}{d} \int_{-L}^L V(x) e^{iS_0 x} dx = 3 - \cos \alpha - 2\alpha^2 \sin \alpha,$$

де  $\alpha = S \cdot L$ , d - міжплощинна відстань.

У яких враховувалась і характерний розмір кластера L по нормалі до сімейства відбиваючих площин, а також, врахована кратність різних трансляцій.

Програма моделювання здійснювалась за такою схемою:

1. Введення експериментального структурного фактора  $a(S)$ , де S- модуль зміни хвильового вектора при розсіянні. Запропонована процедура

демонструється на прикладі дифракційних досліджень  $a(S)$  розплаву міді при  $T=1393K$  [3].

2. Розрахунок РФРА за профілем дифракційного піку. При цьому використовувався метод аподизації [4; 5], який дозволяє зменшити осцилюючу компоненту, пов'язану з похибкою вимірювань та наявністю верхньої межі величини зміни хвильового вектора.

$$(8) \quad G(r) = (4\pi\tau)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi x \rho(x) \exp\left(-\frac{(r-x)^2}{4\tau}\right) dx = 4\pi r \rho_0 +$$

$\frac{2}{\pi} \int_0^{S_m} S[a(S) - 1] e^{-\tau S^2} \sin Sr dr$ , де  $\tau$ - константа аподизації,  $\rho(x)$ - локальна атомна густина. Причому

$$4\pi r \rho(r) = \sum_k \frac{z_k}{r_{k\sqrt{2\pi\sigma^2}}} \exp\left(-\frac{(r-r_k)^2}{2\sigma^2}\right)$$

У правій частині рівняння  $G_{\text{експ}}$  може бути знайдена мінімізацією квадратичної форми

$$(9) \quad Q = \int_{r_1}^{r_2} \{G(r) - G_e(r)\}^2 dr$$

3. Отримувалась система нормальних трансцендентних рівнянь, яка розв'язувалась методом градієнтного спуску.

Задавались вихідні значення параметрів  $z_k$ ,  $r_k$ ,  $\sigma_k$  виходячи з припущення про вид ближнього порядку відповідно положення дифракційного піку.  $\sigma_k$ - по швидкості поширення звуку та найближчим міжатомним відстаням. Вихідні  $z_k$  визначались оцінкою середніх розмірів впорядкованості в розплавах та по її формі. Вибираючи ту чи іншу форму області впорядкованості визначають такі значення її середніх розмірів, щоб відхилення теоретичного профілю дифракційного піку від експериментального було мінімальним.

4. Профіль апроксимувався виразом

$$(10) \quad i(S) = \frac{B}{d_{nk1}} \int_0^{\infty} g(L) dL \int_{-L}^L V\left(\left|\frac{x}{L}\right|\right) \cos Sx dx$$
 де модельна функція

розподілу кластерів по розмірам

$$(11) \quad g(L) = AL^{\frac{3n}{2}} \exp(-\beta L^m)$$

Коефіцієнт  $A$  визначається з умови нормування

$$\int_0^{\infty} g(L)dL = 1$$

$m=2-3$  (найкращій апроксимації відповідає  $m=3, n=1$ ).

Мінімізацією (9) визначаються  $z_k, r_k, \sigma_k$  – уточнені значення для 30 координаційних сфер.

5. Результатом апроксимації є визначення середнього значення координаційного числа, середньої міжатомної відстані, оптимального розміру кластера.

Розроблена комп'ютерна програма забезпечувала точність апроксимації 0,05%. Для приведеного об'єкту [2] отримано: середня міжатомна відстань – 6,677 Å, оптимальний розмір кластера – 18,597 Å, середнє координаційне число – 0,962, середня відстань між кластерами – 0,474 Å.

**Висновки з даного дослідження і перспективи подальшого розвитку у даному напрямі.** Розроблена комп'ютерна програма забезпечувала точність апроксимації 0,05%. Для приведеного об'єкту [2] отримано: середня міжатомна відстань – 6,677 Å, оптимальний розмір кластера – 18,597 Å, середнє координаційне число – 0,962, середня відстань між кластерами – 0,474 Å. Розроблена програма моделювання дозволяє провести дослідження змін структурних параметрів в широкому інтервалі температур. Якщо інтерпретувати теплоту кристалізації, як вивільнену сукупну поверхневу енергію кластерів, є можливість оцінити величину міжатомного потенціалу, що є окремою задачею.

### **Література**

1. Дедоборець О. Й. Моделирование процесса кластеризации в расплавах металлов с кристаллической решеткой типа ОЦК. – International Scientific Journal «Internauka». – 2017. - Т1. - № 4(26). – С.76-78.

2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: моногр. – М. 1961. – 500 с.
3. Elder O.Y., Etpresser E., Kunsch B., Stiller H. and Suda M. The Structure factor of liquid copper at 1393 K, 1833K. J. Phys. F. Metall Phys, 10(1980). P.183
4. Гуливец Н.И., Бобыль А.В., А.И. Дедоборец А.И., Пелешенко Б.И.. Функция распределения атомов макроскопических изотропных объектов в дифракционных исследованиях. Письма в ЖТФ **23**(5) 1997, с.21-26.
5. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Изд. «Наука», М.. - 1979. - с. 288.