

05.3

Температурно-концентрационная зависимость корреляционного радиуса флуктуаций концентрации в жидких бинарных системах

© Е.В. Калашников, А.Г. Амброк

Институт проблем машиноведения РАН

Поступило в Редакцию 27 ноября 1996 г.

В работе рассмотрена зависимость корреляционного радиуса флуктуаций концентрации в жидких бинарных системах в широкой области температур и составов. Найдена количественная связь между корреляционным радиусом, концентрацией и температурой. Показано, что величина корреляционного радиуса определяется наличием областей различной термодинамической устойчивости однородного раствора, разграниченных бинадалью и спинодалью.

Одной из величин, отражающих особенности межатомного взаимодействия и поведения системы, является корреляционный радиус флуктуаций плотности. Эта величина является своеобразной мерой пространственной независимости флуктуаций [1]. При переходе от однокомпонентной системы к бинарной существенную роль начинают играть флуктуации концентрации. При этом температурно-концентрационная зависимость корреляционного радиуса концентрации ξ в широком интервале температур и составов неизвестна. Такая неопределенность ξ (в широкой области температур и составов) не дает возможности оценить влияние термодинамического состояния расплава на его превращения в твердое тело. В частности, при рассмотрении задач фазового перехода "жидкость-твердое тело", [2], как правило, ограничиваются приближением статистической независимости флуктуаций концентрации. Это соответствует корреляционному радиусу, сопоставимому с межатомными расстояниями [1], и сходству свойств бинарных расплавов, вне зависимости от особенностей межатомного взаимодействия.

Вместе с тем во многих бинарных системах (например, в эвтектических [3,4]) жидкое состояние при определенных температурах и составах характеризуется неоднородным концентрационным строением расплава. Можно предположить, что концентрационная неоднородность является следствием сильных корреляций флуктуаций концентрации в расплаве [4]. Такое поведение расплава предполагает, что и корреляционный радиус концентрации флуктуаций будет зависеть от исходного состава расплава и его температуры.

Таким образом, чтобы оценить влияние корреляций флуктуаций в жидкой системе на переход "жидкость-твердое тело", в частности на стеклообразование (или аморфизацию) при разных составах и температурах [5] и на кристаллизацию [6], важно знать температурно-концентрационную зависимость корреляционного радиуса концентрации ξ в бинарной жидкой системе.

Чтобы выявить такую зависимость ξ , примем во внимание, что сильные корреляции флуктуаций характерны для критических явлений [7]. Из теории межфазных критических явлений [1] известно, что корреляционный радиус флуктуаций равен "толщине" — концентрационному профилю поверхностного слоя. Для более детального анализа поверхности (или границ раздела) в работах [8,9] был развит подход, который позволяет рассчитывать число мономерных слоев, формирующих поверхностный слой, и учитывает неустойчивость однородного, хаотического распределения атомов обоих компонентов по мономерным слоям.

Целью настоящего сообщения является определение корреляционного радиуса в зависимости от состава и температуры на основе учета неустойчивостей формирования границы раздела.

В [8,9] толщина поверхностного слоя определялась количеством мономерных слоев t с концентрацией $x^{(t)}$, отличной от средней объемной x . Так как толщина поверхностного слоя в однокомпонентной системе равна корреляционному радиусу плотности [1], то для бинарной системы корреляционный радиус флуктуаций концентрации равен

$$t \approx \xi.$$

В [8] даны иллюстрации для модели с фиксированным числом мономерных слоев. В настоящей работе приведены результаты расчетов для модели с неограниченным числом мономерных слоев.

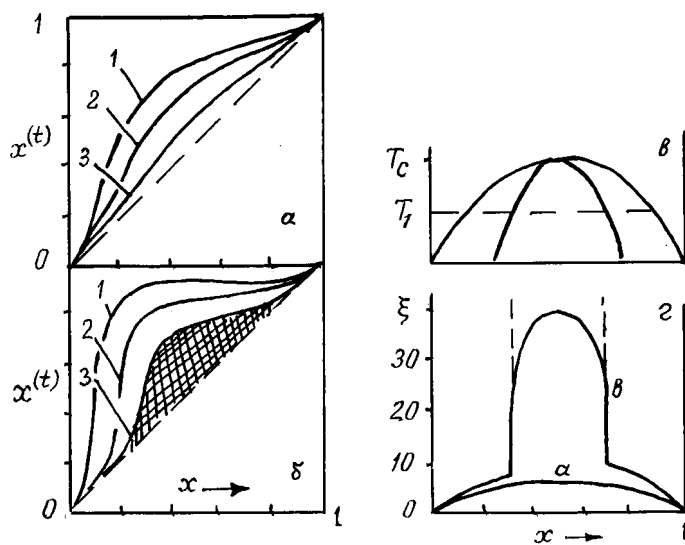


Рис. 1. Распределение концентрации $x^{(t)}$ компонента B по моноатомным слоям t и корреляционного радиуса ξ в зависимости от концентрации x того же компонента в объеме системы. a – b для разных температур: a — для $T > T_c$; b — для $T_1 = T < T_c$. Концентрации приведены в атомных долях: $0 \leq x \leq 1$; номера моноатомных слоев t обозначены цифрами: $t = 1, 2, 3, \dots$. Заштрихованные части рисунков соответствуют числу моноатомных слоев, из которых может быть составлена система. δ — границы различной термодинамической устойчивости распределения компонентов по моноатомным слоям [8]: K — купол распада, S — спинополь; Y, M, L — устойчивые, метастабильные, лабильные состояния однородного распределения компонентов по моноатомным слоям; T_c — критическая температура, $T_1 < T_c$. ξ — корреляционный радиус: кривая a соответствует $T > T_c$, кривая b — для $T = T_1 < T_c$; пунктир соответствует неограниченному числу моноатомных слоев.

В частности, при формировании границы (поверхности) раздела (рис. 1, a, b) при температурах T , ниже критической температуры T_c , возникают области различной термодинамической устойчивости хаотического распределения атомов обоих компонентов по моноатом-

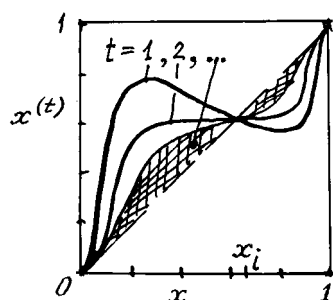


Рис. 2. Распределение концентрации $x^{(t)}$ компонента B по моноатомным слоям t в зависимости от концентрации x того же компонента в объеме для системы с инверсией распределения при $x = x_i$ для $T < T_c$.

ным слоям (рис. 1, в). Эти области разграничены кривыми купола распада и спиноподалью и определяются отношением энергии взаимообмена (составленной из энергий взаимодействия однородных и разнородных атомов) к температуре. Как показано на рис. 1, в, г, в области устойчивых состояний однородного распределения компонентов ($T > T_c$) корреляционный радиус ξ оказывается достаточно малым: $\xi \approx 1-3$ моноатомным слоям.

Начиная с околоскритической температуры и с дальнейшим ее понижением число моноатомных слоев возрастает. В устойчивой и метастабильной областях происходит медленное увеличение числа моноатомных слоев: два или три монослоя в устойчивой и три-четыре в метастабильной областях. При соответствующей температуре в лабильной области (ограниченной спиноподалью) величина ξ резко возрастает. Она становится равной числу всех моноатомных слоев, принятых в модели. (Например, для сравнения: для модели с $t = 40$ моноатомным слоям $\xi = 40$, рис. 1, г.) Фактически неограниченное увеличение числа моноатомных слоев в модели ведет к неограниченному их увеличению в лабильной области. Таким образом, корреляционный радиус ξ становится равным линейным размерам системы. Иными словами, исчезает разница между поверхностным слоем и объемом. Система в области составов и температур, ограниченной спиноподалью, оказывается когерентной — полностью связанной и ведет себя как единое целое.

Интересная ситуация возникает в системе с инверсным поведением концентрации в моноатомных слоях (рис. 2), которая реализуется при близких значениях поверхностных энергий чистых компонентов. В этом случае, независимо от температуры, при составе x_i , происходит инверсия распределения компонентов по монослоям поверхностной области. Температурно-концентрационная зависимость t как бы распадается на два интеграла. Однако при этом изменение толщины поверхностного слоя на каждом из этих концентрационных интервалов идентично.

Таким образом, используя концепцию неустойчивости однородного раствора и исследуя поверхностные свойства, удалось найти температурно-концентрационные области различного поведения корреляционного радиуса в бинарной системе. В области составов, ограниченных спинодалью, "толщина" границы раздела как величина, характеризующая поверхность, исчезает. Система, являясь сильно неоднородной, становится связанной — когерентной. А корреляционный радиус становится не меньше линейного размера системы.

Список литературы

- [1] Роулисон Д., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 376 с.
- [2] Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука. 1980. 407 с.
- [3] Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 151 с.
- [4] Калашников Е.В. // Расплавы. 1990. № 3. С. 40–70.
- [5] Тверьянович Ю.С., Калашников Е.В., Ильченко О.В., Амброк А.Г. // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 3. С. 291–298.
- [6] Кукушкин С.А., Григорьев Д.А. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 4. С. 1262–1271.
- [7] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 255 с.
- [8] Амброк А.Г., Голяндин С.Н., Калашников Е.В. // Поверхность. 1989. № 4. С. 137–142.
- [9] Амброк А.Г., Калашников Е.В. // Рост кристаллов. Т. 18. М.: Наука, 1990. С. 5–17.