

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.20.Gy, 71.10.-w, 71.20.-b, 71.22.+i, 71.23.An, 71.55.Jv, 75.20.Hr

Кластерная модель жидкого или аморфного металла. Квантово-статистическая теория. Жидкость

А. И. Мицек

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Жидкие (Ж) и аморфные (АМ) металлы представлены системой N_M кластеров K_j из внутренних (v) и поверхностных (s) катионов. K_j разделены полостями (h_j) с зонными электронами. Квантовая теория исходит из зонных (t) и кулоновских (Q) связей для непереходных металлов. В переходных Ж-металлах добавляются ковалентные связи (Γ) и флуктуации химических связей (ФХС). Броуновское движение (БД) и коэффициент диффузии $D(T)$ как функции температуры T связаны с энтропией S кластеров и зонных электронов. Включение $S(N_M)$ моделирует плавление. Температура этого перехода первого рода $T_L(\Gamma, Q, t)$ интегрально выражается через энергии зонных квазичастиц ϵ_k и ФХС. Постоянное магнитное поле B проявляет $3d$ -кластеры в непереходных Ж-металлах (Ga, Sn, ...). Переменное поле $B(\omega)$ на частотах $\omega \geq 10^3$ разделяет (за счёт скин-эффекта) поверхность и объём сплава. Лёгкие примеси (C, O, ...), вступая в реакции в присутствии термических и электромагнитных полей, изменяют состав Ж-сплава и его спектры.

Рідкі (Р) та аморфні (АМ) метали представлено системою N_M кластерів K_j із внутрішніх (v) і поверхневих (s) катіонів. K_j розділені порожнинами (h_j) з зонними електронами. Квантова теорія виходить із зонних (t) і Кулонових (Q) зв'язків для неперехідних металів. У перехідних Р-металах додається ковалентний зв'язок (Γ) і флюктуації хемічного зв'язку (ФХЗ). Броунів рух і коефіцієнт дифузії $D(T)$ як функції температури T пов'язані з ентропією S кластерів і зонних електронів. Включення $S(N_M)$ моделює топлення. Температура цього переходу першого роду $T_L(\Gamma, Q, t)$ інтегрально виражається через енергії зонних квазичастинок ϵ_k і ФХЗ. Постійне магнетне поле B виявляє $3d$ -кластери у неперехідних Р-металах (Ga, Sn, ...). Змінне поле $B(\omega)$ на частотах $\omega \geq 10^3$ відділяє (за рахунок скін-ефекту) поверхню і об'єм стопу. Легкі домішки (C, O, ...), вступаючи в реакції за наявності термічних і електромагнетних полів, змінюють склад Р-стопу та його спектри.

Liquid and amorphous metals are represented by a system of N_M clusters K_j of interior (v) and surface (s) cations. K_j are separated by hollows (h_j) with band

electrons. The quantum theory proceeds from the band (t) and Coulomb (Q) bonds for nontransition metals. In transition liquid metals, the covalent bonds (Γ) and chemical bonds' fluctuations (CBF) are added. The Brownian motion and diffusion coefficient $D(T)$ as the functions of temperature T are connected with entropy S of clusters and band electrons. The melting is modelled taking into account $S(N_M)$. The temperature of this phase transition of first kind $T_L(\Gamma, Q, t)$ is integrally expressed through the energies of band quasi-particles, ϵ_k , and CBF. Constant magnetic field manifests $3d$ -clusters in nontransition liquid metals (Ga, Sn, ...). Variable field $B(\omega)$ with frequency $\omega \geq 10^3$ separates the surface and the bulk of alloy due to skin effect. Light impurities (C, O, ...) change the composition of liquid alloy and its spectra, when they enter into reactions in the presence of thermal and electromagnetic fields.

Ключевые слова: кластерная модель жидких металлов, зонные спектры, флуктуации химических (ковалентных) связей, структура и свойства жидких сплавов.

(Получено 15 января 2014 г.; окончат. вариант — 23 августа 2014 г.)

1. МОДЕЛЬ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ. ВВЕДЕНИЕ

Жидкие (Ж) фазы металлов и их сплавов, как одна из основ техники, подвержены весьма интенсивному изучению. Теоретические исследования наиболее многочисленны феноменологическими методами [1]. Кристаллизация образцов металлов и сплавов является самостоятельной отраслью науки. С теоретической точки зрения фазовый переход первого рода из Ж- или аморфного (АМ) состояния характеризуется появлением трансляционной инвариантности. Квазиимпульс k становится хорошим квантовым числом. Однако общими для несимметричных Ж- и АМ-состояний можно считать локально-интегральные электронные характеристики: энергию Ферми $\epsilon_F(\mathbf{r})$, магнитный момент $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, электросопротивление $R(\mathbf{r})$ и другие. Их приходится вводить для совокупности узлов \mathbf{r} , в которые теория помещает ионы. Эти совокупности (области) можно представить моделью кластеров.

В чистом Ж-металле кластеры K катионов разделены пустотами (полостями h). Кластеры АМ-состояния разделены полостями h , содержащими аморфизирующие катионы ($Zr^{(+)}$, $P^{(+)}$, $B^{(+)}$, ...) или анионы [2]. Поэтому Ж-среда допускает броуновское движение [1], в отличие от АМ-фазы. Трансляционная несимметричность Ж- и АМ-состояний теория интерпретирует как неоднородность среды, разделённой на однородные кластеры либо чистого металла, либо сплава, и на полости h резко отличного от кластеров свойства. При кристаллизации полости h переходят в ансамбль границ кристаллитов (зёрен). В технически метастабильных образцах (плёнках, усах и т.п.) эти границы играют важнейшую роль [3]. Роль полостей

h для Ж- и АМ-фаз ещё важнее.

Если знание свойств Ж-металлов, в основном, важно для оптимизации получения технических сплавов, то АМ-соединения интересны своими свойствами. Например, магнитомягкие ферромагнетики (ФМ) или ФМ с пониженными потерями на вихревые токи [3].

Разница между трансляционно-инвариантной (кристаллической (К)) фазой и Ж- или АМ-фазами определяется энтропией. Квазихаотичность последних фаз выражается в их нестабильной неоднородности (см. [2]). Выявляются мини- (нано-) субъекты их составляющие. Современная теория Ж- (АМ-) металла (сплава) часто исходит из системы кластеров (псевдо-кристаллитов), разделённых пустотами (порами h). Простейшее представление перехода первого рода кристаллизации Ж \rightarrow К видится в объединении К кластеров в трёхмерные ($D = 3$) зерна, а поры выстраиваются в двумерные ($D = 2$) их границы. Вводя расчётную модель, считаем кластеры (K_j) трёхмерными (их размер $L_v \sim 1$ нм), поры — двумерными ($D = 2$) с длиной $L_s \sim L_v$ и толщиной $\Delta L_s < 1$ нм. Динамика пор (и кластеров) зависит от температуры T .

Геометрия K_j и стабильность пор (h) метгласса зависит от аморфизаторов. Поэтому существенна неоднородность концентрации аморфизатора $c_B(\mathbf{r})$, например, для В($2s^22p^1$). Из-за нестабильности его электронной оболочки можно предполагать наличие как катиона V^+ , так и аниона V^- . Поэтому его взаимодействие с катионами матрицы Fe^+ и т.п. распадается на диагональное кулоновское отталкивание ($Q_+ > 0$) или притяжение ($Q_- < 0$) и недиагональную (ковалентную) связь (Γ) катионов $Fe^{(+)}-V^{(+)}$. Зонные электроны представляем фермионами $f_{r\sigma}$ в узлах \mathbf{r} со спином σ . Их энтропия (особенно в Ж-фазе) играет важнейшую (часто не учитываемую при интерпретации опыта, см., например, [2]) роль в энергетическом балансе фаз.

Волновая функция аморфизатора (В) учитывает два состояния иона [4]:

$$\psi_r^+(V) = \xi_- P_r^2 + \xi_+ P_r^1, \quad P_r^n = \{P_{r\sigma}^n c_{rs}\}, \quad P_{r\sigma}^n = \prod_{\mu=1}^n a_{r\mu\sigma}^+, \quad c_{rs}^2 = (1 + \sigma s_r)/2, \quad (1.1)$$

в форме многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) локальных электронов $a_{r\mu\sigma}$. Спин иона s_r . Условия локальности ковалентных электронов ($P_r^+ = \bar{P}_r$) [4]:

$$P_{r\sigma} \bar{P}_{r\sigma} = 1, \quad [P_r^n, \bar{P}_R^n]_{\pm} = \delta_{rR} \quad \text{для } n = 1 \text{ или } 2, \quad \sum_j \xi_j^2 = 1, \quad (1.2)$$

амплитуды $\xi_j(T)$ зависят от места иона В (K_j или h).

Рассматриваем соединения Fe. Высокоспиновые и низкоспиновые (НС) его ионы подчиняются волновой функции:

$$\Psi_r^+(\text{Fe}) = \xi_3 D_r^3 + \xi_1 D_r^1 + \sum \xi_{b\sigma} f_{r\sigma}^+, \quad \xi_b^2 = n_b, \quad D_r^3 = \{d_{r\sigma}^3 c_{rS}\}, \quad c_{rS}^2 = (1 + \sigma S_r)/2, \\ [d_{r\sigma}^j \bar{d}_{R\sigma'}^j]_+ = \delta_{rR} \delta_{\sigma\sigma'} \text{ при } d_r \bar{d}_r = 1. \quad (1.3)$$

Учитываем «высокий» спин $S = 3/2$ и делокализацию части (n_b) $3d$ -электронов подгруппы t_{2g} . Оба типа катионных состояний иона Fe и V^+ приводят к флуктуациям химических связей (ФХС) в антисимметричных (фермионных) пространствах Фока.

Приходим к ФХС после разложения МЭОС в ряды Фурье типа:

$$d_r = d_0 + \sum_k d_k e^{ikr}, \quad d_k^j = \sum_r d_r e^{-ikr} / N \xi_j^2, \quad [d_k^j, \bar{d}_q^j]_+ = \delta_{kq} / N \xi_j^2. \quad (1.4)$$

Немагнитный характер жидкого Fe даёт возможность использовать амплитуды d_k^1 ФХС в форме D_k , пренебрегая спиновым фактором МЭОС ($c_{rS}^2 \rightarrow 1$).

Разделение некристаллических фаз на Ж и АМ позволяет упростить расчёты: в случае Ж положить $\xi_3 \cong 0$, в случае АМ, наоборот, $\xi_1 \rightarrow 0$, $n_b \cong \text{const} \cong 1/3$ [4]. Основную роль играют ковалентные связи:

$$H_j^{\text{cov}} = -\sum \Gamma^{ij} (r - R) D_r^i \bar{D}_R^j \xi_j^2, \quad r - R = \rho \sim a, \quad H^b = -\sum t(\rho) f_r^+ f_R, \quad (1.5)$$

с параметрами Γ и зонные (энергии перескоков электронов t и энергии Ферми $\epsilon_F(\mathbf{r})$). Энергии перескоков зависят от расстояния ρ между ионами, а ϵ_F оказывается локальной характеристикой.

Некристаллические («мягкие») фазы Ж и АМ можно теперь представить в виде сочетания кристаллических кластеров K_j и межкластерных пор h_{ij} между K_i и K_j . Число кластеров N_K . В каждом кластере N_j катионов $3d$ -металла (Fe, ...). В системе $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x$ структуру АМ-поры предполагаем в виде соединения $x \rightarrow 1/2$. Фазе Ж соответствует пора, ковалентными связями через пору можно пренебречь. Для неё остаются зонные связи с перескоками электронов. Их энергия $t_h(\rho \sim \Delta L_s) \ll t_K(\rho \sim a)$, что резко увеличивает энтропию зонных электронов $S_{el}(T)$. В фазе Ж к ней добавляется энтропия подвижных кластеров $S_K(T)$, ответственная за броуновское движение.

Структура и энергия Ж-фазы исследуется в разд. 2. Энтропия простой жидкости анализируется в разделе 3. Динамика кластеров, броуновское движение (БД) и диффузия в Ж-металле моделируются в разд. 4. Температура перехода первого рода жидкость–кристалл $T_L(\Delta E)$ в разд. 5 сопоставляется с изменением энергии связи ΔE . Электросопротивление (ЭС) непереходного Ж-металла $R(T)$ связывается с электрон-электронным рассеянием в разд. 6. Гораздо большее ЭС переходного Ж-металла обуславливается (разд. 7 и 8) рассеянием на ФХС. Влияние магнитной индукции B на непереходные и переходные Ж-сплавы выясняется в разд. 9. Роль лёгких

примесей исследуется в разд. 10. Обсуждение и выводы приведены в разд. 11.

2. ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Главное отличие жидкости от кристалла — большая энтропия. Неметаллическая жидкость (вода, масло, нефть, ...) характеризуется энтропией кластеров K_j (S_K). Хотя есть цикл работ (см. [5]), анализирующих делокализацию H^+ или D^+ вдоль водородных связей молекул H_2O в воде. Добавление энтропии зонных электронов S_{el} в Ж-металлы отличает их термические, электрические и другие свойства от свойств неметаллических (как органических, так и неорганических) жидкостей.

Энтропию кластеров S_K обычно рассматривают в рамках их подвижности как функционал их скоростей v_j методом Максвелла. Её вид —

$$S_K[\mathbf{v}_j] = -k_B \ln W, W(m) = f(T)m^{-p}, p > 1, m = M/N_K, M = \sum M_j, (2.1)$$

где M_j — масса кластера. Усреднение при расчёте статистической суммы W усложняется изменением в процессе движения геометрии K_j и их массы из-за диффузии катионов. Распределение скоростей v_j считаем однородным. Тогда основной характеристикой статистической суммы $W(T, m)$, кроме температуры T , оказывается средняя масса кластера m . При заданной массе образца M она определяется числом N_K кластеров.

Вводим энергии связи внутри кластеров (E_K) в термодинамический потенциал (ТДП) Φ_L :

$$\Phi_L = E_K N_K - k_B T [\ln f(T) + p \ln N_K + \text{const}], E_K = E_K^L - E_K^K > 0. (2.2)$$

Явно учитываем ослабление энергии связи (ковалентной + зонной) внутри кластера E_K^L по сравнению с таковой в твёрдом кристалле металла. Варьируем (2.2) по N_K :

$$N_K = pk_B T / E_K, m(T) \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow \infty. (2.3)$$

Число кластеров в жидкости возрастает с ростом T , их масса m уменьшается. Это типично для неметаллической жидкости. Число зонных электронов (проводимости) $N_b = 0$.

Энергию E_K связываем отчасти с механическими свойствами кристаллической фазы, например, с модулем Юнга $C_k(T)$.

Металлическая жидкость отличается высокой плотностью $N_b \sim 10^{22}$ зонных электронов. Их участие в проводимости электрического тока (перескоки между ионами t) различается внутри j -

кластера (t_M) и внутри поры (t_h) между j и i кластерами. Для перескоков электронов вводим гамильтониан, бинарный по операторам зонных фермионов $f_{r\sigma}$ со спином σ (в точке \mathbf{r} предполагается катион):

$$H_M = - \sum_{(r,R) \in M} t_M(\rho) f_{Mr}^+ f_{MR}, \quad \rho = R - r, \quad f_{M(h)r} = \sum_k f_{M(h)k} e^{ikr} / \sqrt{N_b}. \quad (2.4)$$

Аналогичный гамильтониан вводим для фермионов f_{hr} пор с заменой t_M на t_h (опускаем здесь также спин σ). Узлы пространства r и R для поры (h) принадлежат соседним кластерам. При $\Delta L > a$ (параметр решётки кластера M) интеграл перескока $t_M \gg t_h > 0$.

При переходе в \mathbf{k} -представление (2.4) налагаем условие квазипериодичности как для решёток кластеров (точнее, для их интегральной матрицы M), так и для среды пор. Для перескока на границе кластера (выход электрона в пору) вводим гамильтониан M - h -перескока (аналогичный также для (2.4) в \mathbf{k} -представлении):

$$H^{M-h} = - \sum_{k,q} t_{Mh}(k) Z_{q-k} f_{Mq}^+ f_{hk} + \text{H.c.}, \quad (2.5)$$

где:

$$t(k) = \sum_r t_r e^{ikr}, \quad \varepsilon_{M(h)k} = t_{M(h)}(0) - t_{M(h)}(k), \quad \tilde{\varepsilon}_{M(h)k} = \varepsilon_{M(h)k} - \varepsilon_{M(h)F} \quad (2.6)$$

и формально введена локальная энергия Ферми ε_{iF} ($i = M, h$). Интеграл неортогональности для электронов в поре:

$$Z_{q-k} = \sum_r e^{ir(q-k)}, \quad r \sim \Delta L. \quad (2.7)$$

Зонный спектр жидкости будет резко отличаться от такового для кристалла.

Для его расчёта вводим функции Грина:

$$G_k^{M(h)} = \left\langle \left\langle f_{M(h)k} \mid f_{hk}^+ \right\rangle \right\rangle, \quad (2.8)$$

подчиняющиеся уравнениям движения:

$$\begin{aligned} (E - \tilde{\varepsilon}_{Mk}) G_k^M + \sum_q t_{Mh}(q) Z_{k-q} G_q^h &= 0, \\ (E - \tilde{\varepsilon}_{hq}) G_q^h + \sum_p t_{hM}(p) Z_{q-p} G_p^M &= 1, \quad Z_{q-p} = Z_{p-q}^*. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Отсюда находим слабо перенормированный зонный спектр кластеров (M):

$$E_{Mk} \cong \tilde{\varepsilon}_{Mk} + O(|t_{Mh}|^2), \quad \varepsilon_{MF} = \varepsilon_F \sim t_M(0), \quad \varepsilon_{hF}(n_{eh}) \ll \varepsilon_F, \quad (2.10)$$

где ε_F — энергия Ферми твёрдого металла, n_{eh} — плотность зонных

электронов в полости h .

В жидкой фазе появляется «жидкостная» (добавочная) зонная ветвь:

$$E_{hk} \cong \tilde{\varepsilon}_{hk} - \sum_p t_{Mh}(p)t_{hM}(k)/(E - \tilde{\varepsilon}_{Mp}), \quad E_{hF} \cong \varepsilon_{hF} - |t_{hM}|^2 / \varepsilon_{MF}. \quad (2.11)$$

Теперь можно перенормировать результат (2.3) для металлов. Однако, в отличие от молекулярных жидкостей (H_2O и др.), следует учесть влияние поверхности катионного кластера.

3. ЭНТРОПИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ. СИСТЕМА КЛАСТЕРОВ–ПОР

По аналогии с «двухзонным» спектром фермионов проводимости (2.11) найдём «мягкие» ветви ФХС системы кластеров M . Вводим для граничных НС Fe ионов ($n = 1$) МЭОС (пренебрегая спинами локальных $a_{r\mu\sigma}$ электронов):

$$W_r = \{W_{r\sigma}c_{r\sigma}\}, \quad c_{\sigma}^2 \cong 1, \quad W_{r\sigma} = W_r = W_0 + \sum_k W_k e^{ikr}, \quad W_k = \sum_r e^{-ikr} / N_s \quad (3.1)$$

где доля поверхностных катионов:

$$c_s = N_s / N \sim N^{2/3}, \quad N_v \cong N, \quad [W_k, \bar{W}_q]_+ = \delta_{kq} / N_s. \quad (3.2)$$

Спектры ФХС рассчитываем методом функций Грина (двухвременных, боголюбовских):

$$G_k^s = \langle\langle \bar{W}_k | W_k \rangle\rangle, \quad G_{qk}^v = \langle\langle \bar{D}_q | W_k \rangle\rangle. \quad (3.3)$$

Уравнения движения находим, вводя гамильтониан ФХС, полученный разложением Фурье ковалентного гамильтониана:

$$H^{\text{cov}} = -\sum_{rR} \Gamma^{jj} D_r^j \bar{D}_R^j - \sum_{rR} (\Gamma^{vs} D_r \bar{W}_R + \text{H.c.}), \quad j = v, s, \quad H = H_0 + \sum_{kq} H[k, q]. \quad (3.4)$$

Гамильтониан ФХС:

$$\frac{1}{N} H[k, q] = \sum_k \tilde{\Gamma}_k^{jj} D_k^j \bar{D}_k^j - c_s \sum_{kq} [\Gamma^{vs}(k) D_k \bar{W}_q + \text{H.c.}], \quad \tilde{\Gamma}^{vv} = \Gamma^{vv}, \quad \tilde{\Gamma}^{ss} = c_s \Gamma^{ss}, \quad (3.5)$$

получаем, вводя приближения «квазипериодичности», как для системы кластеров M , так и для системы пор h :

$$\Gamma^{jj}(k) = \sum_{\rho} \Gamma^{jj}(\rho) e^{ik\rho}, \quad \Gamma^{vs}(k) = \sum_{\rho} \Gamma^{vs}(\rho) e^{i[kr - q(r+\rho)]} = \Gamma(q)(\delta_{kq} + Z_{k-q}). \quad (3.6)$$

Интегралом неортогональности Z_{q-k} пренебрегаем для кластеров, в отличие от системы зонных электронов раздела 2.

Уравнения движения:

$$\begin{aligned} G_k^s(E - \Gamma_k^{ss}) - \sum_q \Gamma^{vs}(q) G_{qk}^v(\delta_{kq} + Z_{q-k}) &= 1/N_s, \\ (E - \Gamma_k^{vv})G_k^v - c_s \Gamma^{vs}(k)G_k^s &= 0, \quad G_{kq}^v \rightarrow G_k^v. \end{aligned} \quad (3.7)$$

В этих приближениях система (3.7) диагонализует гамильтониан (3.5).

При $c_s \ll 1$ получаем объёмную E_k^v и поверхностную E_k^s ветви ФХС для $\Gamma^{vv} \gg \Gamma^{ss}$:

$$E_k^v \cong \Gamma_k^{vv} + c_s R_k, \quad E_k^s \cong \Gamma_k^{ss} - c_s R_k, \quad |\Gamma^{sv}(k)|^2 / (\Gamma_k^{vv} - \Gamma_k^{ss}) = R_k. \quad (3.8)$$

Их вклад в ТДП зависит от концентрации поверхностных ионов c_s , причём при малости E_k^v роль «поверхностных» ФХС быстро возрастает с ростом T .

Оценим вклад в ТДП системы кластеров с концентрацией катионов N_M :

$$\Phi_M \cong -\Gamma^{vv}(1 - c_s) - \Gamma^{ss}c_s + c_s \sum_k E_k^- N_k^s, \quad N_v = N - N_s, \quad (3.9)$$

При $T \gg T_L$ (температуры перехода кристалл–жидкость первого рода) функция Ферми:

$$n_F = [\exp(\beta E) + 1]^{-1} \rightarrow (1 - \beta E)/2, \quad E \rightarrow E_k^-. \quad (3.10)$$

Разность ТДП системы кластеров (3.9) и кристалла Φ_K ($c_s = 0$):

$$\Delta E_M = \Phi_M - \Phi_K = c_s [\Gamma^{vv} - \Gamma^{ss} + \Phi_{CBF}(E_k^-)] > 0, \quad c_s \sim N_M^{2/3}, \quad (3.11)$$

где вклад ФХС в виде последнего члена (3.9) не конкретизирован. Он зависит, в частности, от формы кластеров и зонно-ковалентных связей.

Теперь сравним зависимость числа кластеров N_M и их среднего размера $\nu_M \sim 1/N_M$ в металле и неметаллической жидкости (2.3). Добавляем к (3.11) зонный вклад в ТДП (2.11) $\Delta \Phi_b \cong -\bar{t}_L(T)N_s$. Величина, приведённая к среднему интегралу \bar{t}_L перескока, зависит от ещё большего числа факторов, чем ΔE_M , и требует специального рассмотрения. Суммарный ТДП Ж-металла:

$$\Phi_L(N_M) = \Phi_0(T) + (\Delta E_M - \bar{t}_L)N_M^{2/3} - RT \ln N_M \quad (3.12)$$

варьируем по числу кластеров и получаем:

$$N_M = [3RT / (\Delta E_M - \bar{t}_L)]^{3/2} \quad (3.13)$$

в форме, заметно отличающейся от (2.3). Прежде всего, добавочная подвижность электронов (зонных в данном рассмотрении) t_L разукрупняет кластеры. Но и перенормировка ковалентных связей на поверхностях кластеров Γ^{ss} и «мягкие» ФХС (E_k^-) также «разжижают» металл.

4. ДИНАМИКА КЛАСТЕРОВ, БД И ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТИ

Энтропию частиц простой (идеальной) жидкости $S_L[\nu]$ классическая теория выводит из распределения Максвелла для их скоростей ν [5]. Следствиями $S_L[\nu]$ являются БД и облегчённая диффузия атомов с коэффициентом $D_L(T) \gg D_K(T)$ кристалла. Кластерная модель исходит из энтропии ансамбля N_{cl} кластеров K_j (массой m_j) со скоростями ν_j . К ней добавляется энтропия зонных электронов в полостях h_{ij} Ж-металла и энтропия диффузии отдельных ионов.

«Кластерную» энтропию S_L^K снова рассчитываем через вероятность W (2.1):

$$S_L^K = -k_B \ln W, \quad W = \text{const}(mT)^p, \quad p > 1, \quad m = M_0/N_{cl}, \quad (4.1)$$

где m — средняя масса кластера, M_0 — образца. Здесь использовано обобщение формулы Сакура–Тетроде [5] для «идеального газа» независимых кластеров. С энтропийным членом (4.1) в ТДП Φ конкурирует рост энергии E_{cl}^L в жидкости, по сравнению с E_{cl}^K кристалла:

$$\Delta E_{cl} = E_{cl}^L - E_{cl}^K > 0, \quad \Phi_{cl} = N_{cl} \Delta E_{cl}. \quad (4.2)$$

Варьируя:

$$\Phi_L(N_{cl}) = \Phi_{cl} - TS_L^K, \quad N_{cl} \cong pk_B T / \Delta E_{cl}, \quad (4.3)$$

получаем дробление Ж-образца с ростом T .

Рост числа кластеров (4.3) обусловлен разностью (4.2), т.е. появлением поверхностной энергии кластера. Согласно (4.1), движение (динамика) кластеров ускоряется, и при $T \rightarrow \infty$ получаем из (4.3) рост $N_{cl} \rightarrow N$ (приближение к числу атомов), т.е. приближение к точке кипения.

Теорию БД рассмотрим сначала в простейшем случае (4.1) неметалла. Модельный характер БД в суспензии есть столкновение введённой частицы t и K_j . Часть импульса Δk_j кластера:

$$\Delta k_j = m_j \Delta \mathbf{v}_j = M_t \mathbf{v}_t, \quad \bar{m}_j = M_0 / N_{cl}(T) \sim 1/T \quad (4.4)$$

K_j передаёт частице t . Сложная зависимость $v_j(T)$ от вязкости определяет интенсивность БД. Усредняя при этом $\Delta\bar{v}_j \sim N_{cl}T \sim T^2$, получаем из (4.4) среднюю скорость броуновской частицы:

$$\bar{v}_t = \bar{m}_j(T)\Delta\bar{v}_j/M_t \sim T \quad (4.5)$$

согласно (4.3).

Средняя скорость БД (4.5) растёт с ростом T . Увеличивается число столкновений частиц примеси. Они дробятся и перемешиваются с \mathcal{J} -средой. В итоге примесь растворяется в \mathcal{J} -среде всё быстрее с ростом T . Введение коэффициента вязкости $\alpha(T)$ приводит к затуханию осцилляций броуновских частиц и более сложной зависимости $\bar{v}_t(\omega)$ от частоты ω их столкновений.

Переходя к \mathcal{J} -металлам, учитываем сначала зонные электроны e^- в h_{ij} полостях. Они связываются с катионами t -частиц и тормозят БД. Переходные \mathcal{J} -металлы создают ковалентные связи K_j-t (детально это рассматривается ниже). Частицы t в море зонных электронов непременных \mathcal{J} -металлов легко заряжаются отрицательно. Такую примесь «море» e^- выталкивает. Таким образом, непременный металл с ростом T очищается (например, очищение Au, Ag, ... от примесей неметаллов).

Диффузию (сначала изотопов) в \mathcal{J} -металле данная модель делит на перескоки катионов между кластерами $[K_i] \rightarrow [K_j]$ и их движение через h -поры. Диффузии катионов соответствует добавочная энтропия S_{dif}^L . Вводим коэффициент диффузии в принятой форме (через энергию активации u_L) $D_L(T)$. Через вероятность W_d процесса диффузии выражаем S_{dif}^L . Вероятность выражаем (линейно в простейшем приближении) через D_L :

$$S_{dif}^L \rightarrow -k_B \ln W_d, \quad D_L = D_0 \exp(-u_L/T), \quad (4.6)$$

причём предэкспоненциальный фактор D_0 связан с числом кластеров N_{cl} .

Число диффундирующих катионов (как и D_0) зависит от площади S_{cl} поверхности кластера, которая возрастает с числом N_{cl} :

$$D_0 \sim \Delta L S_{cl} = q N_{cl}^{2/3} \Delta L \quad (4.7)$$

и от ширины ΔL (поры) канала диффузии.

Энергия активации u_L диффузии катиона с поверхности кластера K_j создаётся связью (ковалентной Γ^{ss} для переходного \mathcal{J} -металла) с массой кластера. Отрыв его от K_j происходит как в результате теплового возбуждения (ФХС), так и взаимодействия с потоком зонных электронов в полости (увлечением). Акт диффузии заканчивается прилипанием к K_i ($i \neq j$), после прохождения интервала ΔL (по-

ры h). Диффузия (её энтропия (4.6)) добавляет в ТДП член ($Nk_B = R_d$):

$$\Delta\Phi_{\text{dif}} = R_d \{u_L - T[\ln D_0 + \ln \kappa]\}, \quad \ln D_0 = \ln(\tilde{q}\Delta L) + (2/3) \ln N_{\text{cl}}. \quad (4.8)$$

Этот член добавляется к ТДП (4.3) динамики кластеров.

Динамика пор h_{ij} (зонных электронов в порах) даёт вклад в ТДП через энтропию:

$$S_h^L = -k_B \ln W_h, \quad E_h(ij) = N_s t_e, \quad (4.9)$$

которая связана с плотностью зонных электронов в поре N_s и энергией их перескоков t_e . Экранированный кулоновский потенциал позволяет выразить $t_e(\Delta L)$:

$$t_{ej}(\Delta L) = (t_0/\Delta L_j) \exp(-\Delta L_j/r_e), \quad a < \Delta L_j < 10a, \quad (4.10)$$

где a — параметр решётки твёрдого металла.

Статистическая сумма в (4.9):

$$W_h = N_{\text{cl}} \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad \beta = 1/k_B T, \quad (4.11)$$

подставляется в ТДП:

$$\Delta\Phi_h = -R_h T \ln \int_a^{10a} dy \exp[\beta t_e(y)]. \quad (4.12)$$

Интеграл (4.12) при $\beta t_e < 1$ приводит к:

$$\Delta\Phi_h = -TR_h (\ln N_{\text{cl}} - F/T), \quad R_h = N_s k_B, \quad F \sim t_0. \quad (4.13)$$

Здесь N_s — доля поверхностных (зонных) электронов. Член (4.13) перенормирует динамику и БД (особенно для непереходных) Ж-металлов.

В переходных Ж-металлах существенную роль играет также (4.8) и ковалентные энергии катионов.

5. ПЕРЕХОД КРИСТАЛЛ–ЖИДКОСТЬ (ОЦЕНКА T_L)

Линию (поверхность) перехода первого рода кристаллизации $T = T_L(\hat{P}, \mathbf{B}, \mathbf{D})$ при заданных значениях давления \hat{P} , магнитной (B_j) или электрической (D_j) индукции находим, уравнивая ТДП кристалла Φ_K и жидкости Φ_L . Сумму кулоновских (ковалентных и др.) энергий $\Gamma_K(T)$ для N катионов и энергий $t_K(T)$ зонных электронов твёрдого металла:

$$\Phi_K = -\Gamma_K(T)N - t_K(T)N_e \quad (5.1)$$

сравниваем с ТДП жидкости:

$$\Phi_L = \Phi_{0L}(T) - TS_L(N_M, T), \quad N_M = N_{cl}. \quad (5.2)$$

Энергетическая часть (5.2):

$$\Phi_{0L} = -N[\Gamma_M(T) - \Gamma^{ss}(T)] - t_M N_{ve} - t_s N_{se} \quad (5.3)$$

с учётом поверхностных связей Γ^{ss} и интегралов перескока t_M (кластера) и t_s (его поверхности) отличается от (5.1), особенно за счёт поверхностных N_{se} зонных электронов. Но главное отличие в энтропии (5.2).

Предполагая, что разность (5.1) и (5.3) $F_{KL}(T)$ слабо зависит от T , приравниваем этой разности энтропийный член (5.2). Сначала варьируем его по числу кластеров N_M в форме:

$$\Phi_{SL} = -TS_L(N_M) = TR_K[p \ln(\tilde{M}_0 T/N_M) + \ln(q\Delta L) - (u_L/T) + (2/3) \ln N_M] - TR_h(\ln N_M - F/T). \quad (5.4)$$

Вводя снова эффективную разность энергий (3.13) кластеров $\Delta\tilde{E}_M$, получаем:

$$N_M = R_+ T/\Delta\tilde{E}_M, \quad R_+ = R_h + 5R_K/3. \quad (5.5)$$

Растущее с ростом T число кластеров (5.5) для разных Ж-металлов определяется как разностью их энергий связи ΔE_{cl} , так и различием взаимодействующих катионов (через R_K) и зонных электронов (через R_h).

Подставляя (5.5) в (5.4) и добавляя F_{KL} к F , получаем их сумму F_1 . На линии перехода первого рода, из условия $\Phi_{SL} \cong 0$, получаем для температуры кристаллизации (без учёта гистерезиса ликвидус-солидус) $T = T_L$ уравнение:

$$T\{1 - R \ln(T/\Delta E_L)\} = B, \quad \Delta E_L = \Delta\tilde{E}_M/R_+, \quad T \rightarrow T_L, \quad (5.6)$$

где

$$R = R_+/p \ln \tilde{M}_0, \quad B = F_1 R_h/R_K p \ln \tilde{M}_0. \quad (5.7)$$

Эффективные значения связи ΔE_L , как и энергетические параметры R и B , зависят от нескольких модельных характеристик (рис. 1).

Важнейшая для (5.6) переменная есть ΔE_L , как и:

$$\Delta\tilde{E}_M \cong (\Gamma_M - \Gamma^{ss}) + (t_M + t_s) - (\Gamma_k + t_k). \quad (5.8)$$

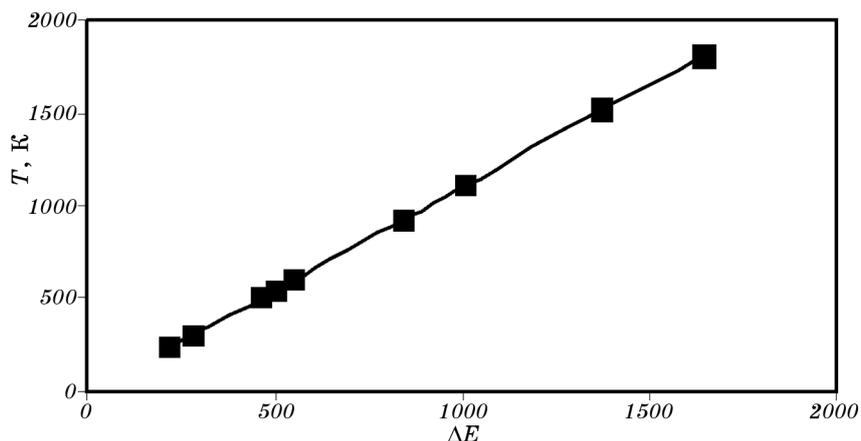


Рис. 1. Рассчитанные зависимости температуры плавления T_L от разности энергий связи ΔE . Величина ΔE оценена по данным [22]. Точки на графике соответствуют чистым металлам (Hg, Sn, ...).

«Вытолкнутые» в полости h зонные фермионы дают доминирование зонной (металлической) энергии Ж-фазы ($t_M + t_s$) над таковой в кристалле (t_k), заодно и над «поверхностными» ковалентными связями Γ^{ss} . Имеем, полагая $\Gamma_k \cong \Gamma_M$:

$$\Delta E_M \cong (t_M + t_s - t_k) - \Gamma^{ss} > 0 \tag{5.9}$$

Сравнительные оценки ΔE для разных Ж-металлов (рис. 1) даны как на основе характеристик их кристаллов (упругих модулей \bar{C}), так и жидкостей (поверхностное натяжение, ...).

6. ЭС $R(T)$ НЕПЕРЕХОДНОГО Ж-МЕТАЛЛА

Для полноты характеристик Ж-металлов важны сведения об их ЭС. Ток \mathbf{J} проходит через кластеры, преодолевая фононное (в основном) рассеяние. Этот вклад в ЭС $R_{ph}(T) \sim T$. Его носители e^- рассеиваются затем на границах кластеров (s), прыгая через полости h . Поэтому основной поток \mathbf{J} можно представить сложением токов n_{ev} в кластерах и n_{es} на их поверхности (в полости):

$$\mathbf{J}_j = q_j n_{ej}, \quad j = (K, h) = (v, s). \tag{6.1}$$

к-представление зонных электронов (разных):

$$f_{vk} = \sum_r f_{vr} e^{ikr} / \sqrt{N_v}, \quad f_{sk} = \sum_r f_{sr} e^{ikr} / \sqrt{N_s}, \tag{6.2}$$

где числа «кластерных» N_v и «полостных» N_s зонных электронов:

$$N_v = N_{cl} \sum_k n_{vk}/N, \quad N_s = N_{cl} \sum_k n_{sk}/N, \quad n_{jk} = f_{jk}^+ f_{jk}. \quad (6.3)$$

Суммирование по \mathbf{k} учитывает объёмы кластеров и числа их граней.

Электронный гамильтониан с учётом электрон-электронного рассеяния:

$$H_e = H_0 + \sum_{jk} \tilde{\epsilon}_{jk} f_{jk}^+ f_{jk} - \sum_{qk} [t_{vs}(k) f_{vk}^+ f_{sk} Z_{q-k} + \text{H.c.}] + \sum (\gamma f_{vk}^+ f_{sk}^+ f_{sq} f_{vq'} + \text{H.c.}), \quad (6.4)$$

где интеграл неортогональности представлений K и h зонных электронов:

$$Z_{k-q} = \sum_r e^{i(k-q)r}, \quad r \in \Delta L, \quad (6.5)$$

«оправдывает» рассеяние токовых носителей на границах кластеров.

Диагонализация (без учёта рассеяния) (6.4) даёт перенормировку спектров объёмных (кластерных) зонных электронов и их «освобождённой» части в полостях h . Реальную часть перенормировки можно учесть изменением локальных (кластерных и полостных) энергий Ферми $\epsilon_{Fj}(\mathbf{r})$. В общей форме ϵ_{Fj} неоднородны ($j = v, s$). Основной объём Ж-металла занят кластерами, поэтому важно рассеяние объёмных носителей заряда f_{vr} . Перенормировки ϵ_{Fj} квадратичны по t_{vs} . Учитываем также, что:

$$\sum_k Z_k = 0, \quad \sum_k |Z_k|^2 = N_{es}. \quad (6.6)$$

Мнимая часть перенормировки даёт затухание τ_k

Его обратная часть (частота рассеяния):

$$\omega_e(k) = \text{Im} \epsilon_k^{(1)} = 2\pi \sum_q |t_{sv}(q)|^2 \delta(\tilde{\epsilon}_{vk} - \tilde{\epsilon}_{sq}). \quad (6.7)$$

δ -функция Дирака снимает интеграл по q при:

$$q^2 = (\epsilon_{vk} - \epsilon_{Fv} + \epsilon_{Fs}) 2m_s^*, \quad \epsilon_{jk} \cong k^2/2m_j^*. \quad (6.8)$$

Предполагая, что $T \sim T_L \ll \epsilon_{Fj}/k_B$, не учитываем «максвелловские хвосты» (термические части зонных спектров). Тогда интегральное рассеяние:

$$\bar{\omega}_e \cong \text{const} N_{es} \sim N_{ev}^{2/3} \sim N_{cl}^{2/3}, \quad \text{const} \sim |t_{sv}(q)|^2 \quad (6.9)$$

Увязка этих данных с данными о диффузии (т.е. $D(T)$), о скоростях БД и т.п. позволит выделить параметры энергий связи $\hat{\Gamma}, \hat{t}$.

Используем для плотности кластеров непереходного Ж-металла

(3.13) и получаем:

$$\bar{\omega}_e = \text{const}[R/(\Delta E_M - \bar{t}_L)]T \sim T, \quad R_L \sim T. \quad (6.10)$$

Складывая (6.10) с фононным рассеянием R_{ph} , получаем линейную зависимость ЭС непереходного Ж-металла от T . Различие $R(T)$ разных Ж-металлов связано с параметрами кластеров ΔE_M и полостных электронов t_L .

7. ЗОННЫЙ СПЕКТР ПЕРЕХОДНОГО Ж-МЕТАЛЛА

Сравним теперь переходный Ж-металл с непереходным (раздел 6).

Внутри кластеров K_j и в полостях h зонные электроны f_k имеют разные интегралы перескока $t_j(\mathbf{r})$ и энергии Ферми $\varepsilon_{Fj}(\mathbf{r})$. Для «полостных» (h) электронов f_h (без учёта спина σ) есть перескоки между кластерами K_j и K_i . Постулируем одинаковость интегралов $t_{ij} = t(\Delta L)$ и делим «кластерные» электроны на объёмные f_{vk} и поверхностные f_{sk} . Зонный гамильтониан:

$$\begin{aligned} H_e = & - \sum_{rR} t(r-R) f_r^+ f_R + \sum_k \tilde{\varepsilon}_{vk} f_{vk}^+ f_{vk} + \sum_k \tilde{\varepsilon}_{sk} f_{sk}^+ f_{sk} + \\ & - \sum_{rR} (\gamma_D D_r f_R + \text{H.c.}) - \sum_{rR} (t_s f_r^+ f_{sR} + \text{H.c.}) - \sum_{rR} (t_v f_{vr}^+ f_{sR} + \text{H.c.}). \end{aligned} \quad (7.1)$$

Здесь явно учтены связи «полостных» электронов с поверхностными (как и в непереходных металлах), но добавлены связи зонных и ковалентных (γ_D) электронов. Число ковалентных электронов ($n = 1$) [6] выбирается для γ -Fe и других ионов.

Переходим в \mathbf{k} -представление:

$$f_{jr}^+ = \sum_k f_{jk}^+ e^{ikr} / \sqrt{N_j}, \quad j = v, s, \quad N_v \sim N_{\text{cl}}, \quad N_s \sim N_{\text{cl}}^{2/3}, \quad N_f \sim N. \quad (7.2)$$

Вводим снова интеграл неортогональности:

$$Z_{k-q} = \sum_r e^{i(k-q)r}, \quad \sum_k Z_{k-q} = 0, \quad \sum_k |Z_{k-q}|^2 / N = 1, \quad \tilde{\varepsilon}_{jk} = \varepsilon_{jk} - \varepsilon_{Fj}. \quad (7.3)$$

С его помощью запишем гамильтониан в \mathbf{k} -представлении:

$$\begin{aligned} H_e[k, q] = & \sum_{jk} \tilde{\varepsilon}_{jk} f_{jk}^+ f_{jk} - \sum_{kq} (\gamma_D Z_{k-q} D_k f_q + \text{H.c.}) - \\ & - \sum_k (t_v f_{vk}^+ f_{sk} + \text{H.c.}) - \sum_{kq} (t_s f_k^+ f_{sq} + \text{H.c.}) Z_{k-q}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Диагонализируем «кластерную часть» гамильтониана (7.4).

Получаем перенормировки зонных спектров, связанные с появлением поверхностей кластеров. Отметим перенормировки локаль-

ных энергий Ферми:

$$\Delta\varepsilon_{F_V}^{(1)} \sim |t_v|^2 / (\varepsilon_{F_V} - \varepsilon_{F_S}), \quad \Delta\varepsilon_{F_S}^{(1)} = C_v |t_v|^2 / (\varepsilon_{F_V} - \varepsilon_{F_S}) + C_2 |t_s|^2 / \varepsilon_{F_S}. \quad (7.5)$$

Перенормировка спектра поверхностных зонных электронов включает «полостной» вклад. Его величина зависит от интеграла C_2 .

8. ЭС ПЕРЕХОДНОГО Ж-МЕТАЛЛА

Используя результат раздела 7, ищем важнейшую для техники характеристику переходного Ж-металла. При расчёте затухания токовых электронов f_k следует также рассматривать процессы с изменением импульса за счёт ФХС [4]:

$$\Delta H_e = \sum (\gamma_f D_r f_r^+ \bar{D}_r + \text{H.c.}). \quad (8.1)$$

Вводим функции Грина:

$$G_k^f = \langle\langle f_k | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_q^D = \langle\langle \bar{D}_q | f_k^+ \rangle\rangle, \quad G_{kqp}^D = \langle\langle D_g f_q \bar{D}_p | f_k^+ \rangle\rangle, \quad (g \in 0). \quad (8.2)$$

МЭОС (D_k) относятся к поверхностным ионам. Поэтому в уравнения для G_k^D войдут энергии ковалентных связей Γ^{ss} поверхностных катионов.

Учитываем для начала только рассеяние с изменением энергии (второй член в (7.4)). Это даёт решение для функции Грина G_q^D :

$$G_q^D \cong (1/N_s) \gamma_D Z_{k-q} G_k^f / (E - \Gamma_q^{\text{ss}}), \quad (8.3)$$

которое подставляется в уравнение для G_k^f . Получаем:

$$G_k^f \cong (E - t_k - \Delta\varepsilon_k)^{-1}, \quad t_k = t(k) - t(0), \quad \varepsilon_k = t_k + \Delta\varepsilon_k. \quad (8.4)$$

Добавка первого порядка, обусловленная процессами локализации «полостного» зонного электрона (изменения его энергии):

$$\Delta\varepsilon_k \cong \sum_q |\gamma_D|^2 |Z_{k-q}|^2 / (E - \Gamma_q^{\text{ss}}), \quad E = t_k \cong tk^2, \quad \Gamma_q^{\text{ss}} \cong \Gamma_{\text{ss}} q^2. \quad (8.5)$$

Затухание, обусловленное этим процессом:

$$1/\tau_k = \text{Im} \Delta\varepsilon_k = 2\pi \sum_q |\gamma_D|^2 \delta(t_k - \Gamma_q^{\text{ss}}), \quad \delta(t_k - \Gamma_q^{\text{ss}}) = \delta(q^2 - k^2 t / \Gamma_{\text{ss}}) \Gamma_{\text{ss}}. \quad (8.6)$$

Интеграл (8.6) по угловой части \mathbf{q} даёт константу $\sim \Omega$.

δ -функция (8.6) выделяет \mathbf{q} и частоту рассеяния:

$$q^2 = tk^2 / \Gamma_{\text{ss}}, \quad \tau_k^{-1} = \Omega N_s (\gamma_D / \Gamma_{\text{ss}})^2 \varepsilon_k, \quad \bar{t}_k^2 = \bar{\varepsilon}_k \cong \varepsilon_{Fh}, \quad (8.7)$$

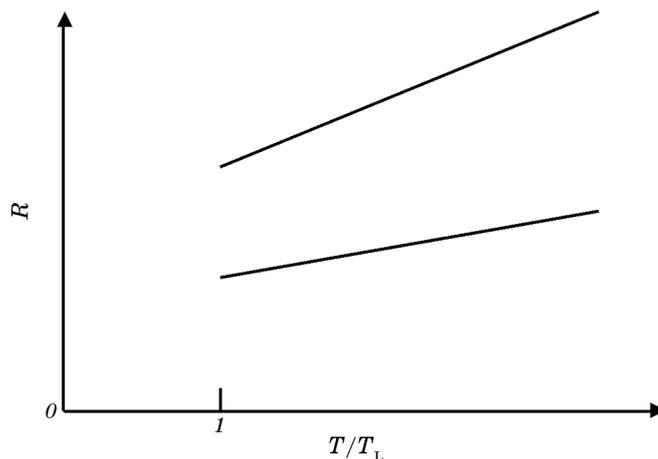


Рис. 2. Рассчитанные зависимости ЭС (R) от температуры T для переходных (верхняя кривая) и непереходных (нижняя кривая) Ж-металлов от температуры $T > T_L$. Величины параметров T_L см. на рис. 1, значения $\Gamma < k_B T_L$ оценены по данным [22].

и вводим эффективную энергию Ферми «полостных» электронов. Усреднённое обратное время релаксации и соответствующий вклад в ЭС (R_D):

$$\tau^{-1} = C_\tau N_s (\gamma_D / \Gamma_{ss})^2 \epsilon_{Fh}, \quad R_D = (m^* / Ne^2) \tau^{-1}(T), \quad (8.8)$$

Модельная формула для ЭС Друде определяет зависимость этого (ФХС) вклада в ЭС от T через число кластеров (аналогично (6.10)):

$$N_s \sim T, \quad R_D(T) \sim T, \quad |\gamma_D|^2 \gg |t_{sv}(q)|^2. \quad (8.9)$$

В отличие от непереходных металлов (формула (6.10)), ковалентная (ФХС) часть ЭС переходного Ж-металла имеет большой фактор $(\gamma_D / \Gamma_{ss})^2$. Он может быть достаточно велик из-за малости энергий поверхностных ковалентных связей Γ^{ss} (см. рис. 2). Гораздо большая ЭС (верхняя линия) переходного Ж-металла идёт существенно выше, чем (нижняя линия) для непереходного металла, как в твёрдом, так и в Ж-состоянии, согласно неравенству (8.9).

9. МАГНИТНАЯ ИНДУКЦИЯ В Ж-МЕТАЛЛЕ

Важнейшим способом воздействия является приложение («удар») магнитного поля \mathbf{B} к Ж-металлу. Приложение магнитного поля \mathbf{B} к Ж-металлу приводит к двум эффектам: 1) спиновой поляризации M и 2) силе Лоренца, действующей по-разному на электроны e^- в поло-

стях или на кластеры катионов. Для каждого спина σ можно записать:

$$H_B = -\mu_B g \sum \mathbf{B} \sigma - \mathbf{F}_j \mathbf{L}_j, \mathbf{F} = N[\mathbf{B} \times \mathbf{v}] e_j, \quad (9.1)$$

учитывая g -фактор (Ланде), заряд e_j , скорость \mathbf{v} и число носителей заряда N .

Примесь $3d$ -ионов (Fe, ...) в легкоплавком Ж-металле (Sn, Ga, ...) также может образовывать кластеры K_M объёмом $\nu_M \sim L^3$. Кластер α -Fe при $T > T_L$ (и $T_L \leq 500$ К) обменными (ковалентными) связями Fe-Fe может создавать магнитный момент $M_K \sim \nu_M$. В поле \mathbf{B} система K_{Mj} (их число N_M) будет проявлять суперпарамагнетизм с восприимчивостью:

$$\chi \sim N_M \nu_K^2 / T \text{ при } T_L < T < T_c \sim 10^3 \text{ К.} \quad (9.2)$$

Поскольку $N_M \nu_K \sim c_{\text{Fe}}$ — концентрации примеси Fe, измерение $\chi(T)$ поможет разделить значения величин кластеров (ν_K) и их число N_M при данном c_{Fe} .

В переходных Ж-металлах, в частности $3d$ -сплавах ($T_L > T_c$), поле \mathbf{B} (постоянное) силой Лоренца (9.1) влияет на динамику движущихся объектов: K_j , электронов e^- в полостях, частиц t примесей (заряженных). Ионы $\text{C}^{(+)}$, $\text{O}^{(-)}$ и т.п. в поле \mathbf{B} должны чаще вступать в реакции с образованием CO_2 и других молекул.

В переменном поле \mathbf{B} возникающие локальные («вихревые») токи могут способствовать установлению равновесия в Ж-сплаве. Скин-эффект может также способствовать изменению свойств поверхности Ж-металла. После импульса $\mathbf{B}(t)$ за время $t \sim \Delta L / \nu_K$ поверхность Ж-металла может оказаться более насыщенной SO_2 , CO_2 , H_2O , ..., чем основной объём.

10. ПРИМЕСИ В Ж-МЕТАЛЛЕ

Примеси могут кардинально менять свойства жидких металлов (стали и др.).

Рассмотрим более детально жидкий металл (Me) с лёгкими примесями, например, C. При $T > T_L$ решётка Me-C распадается на кластеры K_j данного состава. Вводим для C-иона МЭОС ($n = 1$) P_r . Гамильтониан взаимодействия C^+ с e^- (f_r) в полости (кулоновский) и с Me-ионами (тоже $n = 1$, МЭОС (например, для γ -Fe) D_r) имеет следующий вид:

$$H = -\sum_{r,R} (QP_r f_R + \text{H.c.}) - \sum_{r,R} (\Gamma^{c1} P_r \bar{D}_R + \text{H.c.}) + H_0^c, \quad (10.1)$$

где волновая функция углеродных атомов (P_r^4 для четырёх валент-

ных электронов) и иона ($P_r^+ = P_r$) в узле r :

$$\psi_r(\mathbf{C}) = \xi_0 P_r^4 + \xi_+ P_r, \quad P_k = \sum_r P_r e^{-ikr} / N_C, \quad x_C = N_C / N. \quad (10.2)$$

Гамильтониан (10.1) в \mathbf{k} -представлении:

$$H = H_{0+} - \xi_+ \sum_k [Q(k) P_k f_k + \text{H.c.}] + \sum_k (\Gamma_k^{c1} P_k \bar{D}_k + \text{H.c.}) \xi_+ + \\ + \sum_k \Gamma_k^{11} D_k \bar{D}_k + \sum_k \Gamma_k^{PP} P_k \bar{P}_k. \quad (10.3)$$

Здесь явно учтены ковалентные связи Fe–Fe (Γ^{11}) и C–C (Γ^{PP}).

Вводя явно (рассчитываемые ниже) корреляторы:

$$K_{PD}(k) = \langle P_k \bar{D}_k \rangle, \quad N_k^F = \langle D_k \bar{D}_k \rangle, \quad K_{Pf}(k) = \langle P_k f_k \rangle, \quad (10.4)$$

варьируем (10.1) с учётом внутриатомных (по Хаббарду) и C–C-связей:

$$H_{0+} = (U_C/2) x \xi_+^4 - x_C \xi_+^2 W \sum_{r,R} P_r \bar{P}_R. \quad (10.4')$$

Получаем для амплитуды (10.2) для C-ионов как функции T :

$$\xi_+^3(T) = \{ [\Gamma^{c1} K_{PD}(0) - \sum_k \Gamma^{c1} K_{PD}(k) + Q K_{Pf}(0) - \\ - \sum_k Q_k K_{Pf}(k)] / 2U_C \} + x_C \sqrt{2AW} / U_C^{3/2}. \quad (10.5)$$

Отсюда следует, что число C-ионов, растущее с ростом общей концентрации C-примеси (x), уменьшается с ростом T . Здесь символом A обозначена фигурная скобка в (10.5).

Диагонализируем спектральную часть гамильтониана (10.3), учитывая:

$$\Gamma_k^{ij} = \Gamma^{ij}(0) - \Gamma^{ij}(k) \cong \Gamma_{ij} k^2, \quad Q_k = Q(0) - Q(k) \cong Q k^2. \quad (10.6)$$

Для энергий квазичастиц (ФХС разного типа) $E \ll \varepsilon_F$ и их квазиимпульсов $k \ll k_F$ (все энергии Ферми, как кластерные, так и полостные, считаем достаточно большими для рассматриваемых Ж-металлов, и, в частности, γ -Fe), получаем:

$$E_k^{+(-)} = \Gamma_k^{11} (\Gamma_k^{PP}) \pm Y_k(\Gamma, Q), \quad (|\Gamma_k^{c1}|^2 / \Gamma_k^{11}) - |Q(k)|^2 / \varepsilon_F = Y_k. \quad (10.7)$$

Нижняя мода ФХС (E_k^-) может рассматриваться как «мягкая» для раствора.

Продолжая далее использовать метод боголюбовских функций Грина [4, 6], приходим к выражению корреляторов, входящих в ре-

зультат (10.5), через параметры модели:

$$K_{PD}(k) \cong -[\Gamma_k^{C1} / \xi_+(E_k^+ - E_k^-)] \{n_F(E_k^+) - n_F(E_k^-)\}. \quad (10.8)$$

При $k_B T_L \ll E_k$ функции Ферми в (10.8) можно аппроксимировать факторами Больцмана. Основную роль играет «мягкая» мода (10.7), которая при $Y_k < 0$ имеет щель $E_0 = -Y_0$:

$$n_F(E_k^-) \cong \exp(-\beta E_0), \quad K_{PD}(k) \cong (\Gamma_{1C} / \Gamma_{11} \xi_+) \exp(-\beta E_0). \quad (10.9)$$

Аналогично получаем:

$$K_{Pf}(k) \cong [Q(k) / \varepsilon_F \xi_+] n_F(E_k^-) \cong (Q / \varepsilon_F \xi_+) \exp(-\beta E_0). \quad (10.10)$$

Подставляем (10.10) и (10.9) в (10.5) и получаем падение числа C^+ ионов с ростом T .

Подставляем явно (10.8)–(10.10) в (10.5) и получаем этот результат в виде:

$$\xi_+^3(T) = \Gamma_c [1 - p_c \exp(-\beta E_0)] / 2U_c, \quad \Gamma_c = \Gamma_{C1} + Q. \quad (10.11)$$

Коэффициент:

$$p_c = [(\Gamma_{C1}^2 / \Gamma_{11}) + (Q^2 / \varepsilon_F)] / \Gamma_c \quad (10.12)$$

может оказаться не малым при $Q \sim \varepsilon_F$. Уменьшение числа C^+ -ионов, согласно:

$$C^+ + e^- = C^{(4)} \quad (10.13)$$

способствует очищению Fe–C-кластеров (и сплава) от C-атомов ($C^{(4)}$).

Реакция (10.13) может ускоряться в поле \mathbf{B} под действием силы Лоренца:

$$\mathbf{F}(C^+) \sim \xi_+^2 [\mathbf{v}_c \times \mathbf{B}], \quad \Delta \xi_+^2 = \zeta B h_e(T), \quad \zeta < 0, \quad (10.14)$$

где $h_e(T)$ — плотность «полостных» зонных электронов, растущая с ростом T . Таким образом, магнитное поле \mathbf{B} (как постоянное, так и импульсное) может способствовать разделению фракций жидкой стали и их стабилизации.

Обобщение теории на многокомпонентные Ж-сплавы с разными примесями (например, участие лёгких H, O, Si, ...) идёт введением соответствующих МЭОС для разных Me-катионов и амплитуд для волновых функций (и их МЭОС) примесей.

11. КОММЕНТАРИИ И ВЫВОДЫ ИЗ РАСЧЁТНОЙ МОДЕЛИ

Интерес к свойствам Ж-металлов и полупроводников [7], равно как и к их АМ-фазам [8, 9], быстро нарастает. Параллельно отмечаются недостатки теоретической интерпретации опыта. Отмечается отсутствие понимания [10] данных по кристаллизации (на примере наблюдаемых спектров Рамана в параводороде). Анализ ковалентных связей в воде [11] и их изотопического эффекта (H_2O или D_2O) привёл авторов к выводу о делокализации Н вдоль связей (эту особенность явно использует наша теория ФХС.) Отметим заодно критику [12] сведения кластерных расчётов к аналогиям с однородными системами (не учитывается трансляционная инвариантность).

Кластерный анализ кристаллизации сплавов Zr через промежуточные фазы позволяет авторам [13] выделить икосаэдрические кластеры. Кластерный термодинамический расчёт [14] описывает движение твёрдой частицы по Ж-поверхности. Аналогично исследуется ударная волновая металлизация Ar [15]. Обзор переходов сплавов Fe–Si–B из Ж в АМ и т.п. состояния смотри в [16]. Наблюдались переходы Ж–кристалл при контактном плавлении [17], при коллапсировании броуновских частиц [18], для немарковских цепочек Ж-частиц в случайном поле [19]. Поверхностное натяжение $\sigma(T)$ Ni и $\text{Ni}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$ падает с ростом T ($1200 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$) даже при переохлаждении [20]. Отметим метод псевдопотенциалов [21] расчёта жидкостей для эвтектик, хотя он и упрощает учёт зонных электронов и энтропии. Некоторые данные для оценок ΔE_M (рис. 1) взяты из [22].

12. ВЫВОДЫ

1. Из обзора литературы видим актуальность построения единой микроскопической теории Ж- и АМ-металлов. Первое условие: при плавлении металл теряет трансляционную инвариантность (дальний порядок) и хорошее квантовое число \mathbf{k} . Сохранение ближнего порядка позволяет использовать модель «кристаллических» кластеров K_j , разделённых полостями (h).

2. Катионы кластеров разделяются на группы: внутренние (v) и поверхностные (s). Аналогично разделяются зонные электроны, но к ним добавляется группа «полостных» электронов. Так удаётся ввести метод МЭОС в основу микроскопической теории. Использование множеств квазиимпульсов \mathbf{k} для групп квазичастиц-фермионов (ФХС) D_k и электронов f_k позволяет ввести также локальные энергии Ферми ε_{Fj} .

3. Универсальный метод МЭОС учитывает, что параметры локальных (диагональных) кулоновских (Q) и ковалентных (Γ) связей различаются радиусами экранирования r_e . Поверхностное натяжение

- переходных Ж-металлов определяется связями $\Gamma_{ij}^{ss}(r_s)$ катионов поверхностей кластеров K_i и K_j . Смачивание Ж-металлами плоскостей неметаллов t (Si, C, ...) отражает связи Γ_{jt}^{ss} поверхностей K_j и t .
4. Энтропия S_L складывается из энтропии (динамики) кластеров K_j и электронов в порах (h). Это отличает температуру $T_L(\Gamma, Q, t)$ кристаллизации сплава от $T_L(\Delta E)$ простой жидкости как функцию разности ΔE энергий связи фаз.
5. Число $N_M(T)$ кластеров растёт с ростом T . Растут также плотности поверхностных («мягких») квазичастиц: зонных и ФХС. Металл «разжижается».
6. БД есть следствие столкновений плавающей частицы Y с кластерами K_j . Её средняя скорость $v_Y \sim T$ прямо связана с числом кластеров $N_M(T)$.
7. В результате БД частицы Y заряжаются зонными электронами непереходного Ж-металла, дробятся и выталкиваются.
8. Энергия активации диффузии u_L определяется связью Γ^{ss} катионов на поверхности K_j . Число диффундирующих атомов (изотопов) выражается через $N_M(T)$.
9. Диффузия атомов и электронов в полостях h увеличивает энтропию, перенормирует ТДП и функцию $N_M(T)$.
10. Связь T_L с конкуренцией суммарной энергии связи ΔE (ковалентной и зонной) и суммарной энтропии S_L (кластеров, электронов, диффузии) даёт $T_L \sim \Delta E$.
11. ЭС непереходного Ж-металла $R(T)$ складывается из фононного рассеяния в кластерах и электрон-электронного рассеяния на их границах; $R_L \sim T/T_L$.
12. ЭС переходного Ж-металла увеличивается рассеянием на ФХС. Этот вклад в ЭС достаточно велик как для кристаллического, так и для Ж-металла: $R_D \sim T/\Gamma$.
13. Постоянное магнитное поле B выделяет $3d$ -кластеры в непереходных Ж-металлах (Hg, Sn, Bi, ...).
14. Переменное поле B , создавая вихревые токи, способствует очищению Ж-металла (стали, например) от примесей (C^+ , O^- , Si^+ , ...).
15. Примесные ионы (например, C^+ в стали) выбиваются с поверхности кластера Fe-C. Захватывая «полостной» электрон, они в виде атомов C^0 уходят из расплава.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шульце, *Металлофизика* (Москва: Мир: 1971).
2. Р. Уайт, Т. Джебелл, *Дальний порядок в твердых телах* (Москва: Мир: 1982).
3. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).
4. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 6: 721

- (2012).
5. Ч. Киттель, *Элементарная статистическая физика* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1960).
 6. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 3: 309 (2012).
 7. А. И. Жакин, *Успехи физических наук*, **182**, № 5: 295 (2012).
 8. A. V. Nosenko, M. G. Babich, M. P. Semen'ko, O. I. Nakonechna, and M. I. Zakharenko, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 9: 1183 (2010).
 9. Г. Е. Абросимова, *Успехи физических наук*, **181**, № 12: 1265 (2011).
 10. M. Kühnel, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, No. 24: 245301 (2011).
 11. A. Ginliani, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, No. 25: 255502 (2011).
 12. Э. З. Кучинский, Н. А. Некрасов, М. В. Садовский, *Успехи физических наук*, **182**, № 4: 345 (2012).
 13. O. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, No. 21: 215505 (2011).
 14. R. Ledesma-Alonso, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, No. 10: 106104 (2012).
 15. С. Д. Каим, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 5: 619 (2012).
 16. А. П. Шпак, А. Г. Ильинский, О. И. Слуховский, Ю. В. Лепеева, Г. М. Зелинская, И. Г. Кабан, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 6: 751 (2012).
 17. В. С. Савин, *Физ. мет. металловед.*, **113**, № 4: 428 (2012).
 18. P.-H. Chavanis, *Phys. Rev. E*, **84**: 031101 (2011).
 19. R. Martinazzo, K. H. Hughes, and I. Burghardt, *Phys. Rev. E*, **84**: 030102 (2011).
 20. H. D. Wang, J. Chang, and B. Wei, *J. Appl. Phys.*, **106**, No. 3: 033506 (2009).
 21. Д. А. Закарян, А. В. Хачатрян, *ДАН України*, № 1: 77 (2013).
 22. К. Дж. Смитлз, *Металлы* (Москва: Металлургия: 1980).

REFERENCES

1. G. E. R. Schulze, *Metallofizika (Metallphysik)* (Moscow: Mir: 1971) (Russian translation).
2. R. White and T. Jebell, *Dal'niy Poryadok v Tvyordykh Telakh (Long-Range Order in Solids)* (Moscow: Mir: 1982) (Russian translation).
3. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Real'nye Kristally s Magnitnym Poryadkom* (Kiev: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).
4. A. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Металлофиз. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 6: 721 (2012) (in Russian).
5. Ch. Kittel, *Elementarnaya Statisticheskaya Fizika (Elementary Statistical Physics)* (Moscow: Izdatel'stvo Inostrannoy Literatury: 1960) (Russian translation).
6. A. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Металлофиз. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 3: 309 (2012) (in Russian).
7. A. I. Zhakin, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **182**, No. 5: 295 (2012) (in Russian).
8. A. V. Nosenko, M. G. Babich, M. P. Semen'ko, O. I. Nakonechna, and M. I. Zakharenko, *Металлофиз. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 9: 1183 (2010).
9. G. E. Abrosimova, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **181**, No. 12: 1265 (2011) (in Russian).
10. M. Kühnel, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, No. 24: 245301 (2011).
11. A. Ginliani, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, No. 25: 255502 (2011).

12. E. Z. Kuchinskiy, N. A. Nekrasov, and M. V. Sadovskiy, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **182**, No. 4: 345 (2012) (in Russian).
13. O. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, No. 21: 215505 (2011).
14. R. Ledesma-Alonso, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, No. 10: 106104 (2012).
15. S. D. Kaim, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 5: 619 (2012) (in Ukrainian).
16. A. P. Shpak, O. G. Il'inskiy, O. I. Slukhovskiy, Yu. V. Lepeeva, G. M. Zelinska, and I. G. Kaban, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 6: 751 (2012) (in Russian).
17. V. S. Savin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **113**, No. 4: 428 (2012) (in Russian).
18. P.-H. Chavanis, *Phys. Rev. E*, **84**: 031101 (2011).
19. R. Martinazzo, K. H. Hughes, and I. Burghardt, *Phys. Rev. E*, **84**: 030102 (2011).
20. H. D. Wang, J. Chang, and B. Wie, *J. Appl. Phys.*, **106**, No. 3: 033506 (2009).
21. D. A. Zakaryan and A. V. Khachatryan, *DAN Ukrainy*, No. 1: 77 (2013) (in Russian).
22. K. J. Smitlz, *Metally (Metals)* (Moscow: Metallurgiya: 1980) (Russian translation).