МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 517.9+539.19+541.6

А.З. Исагулов, С. Ш. Кажикенова, Г.С.Шаихова, Д.А.Исагулова

О РЕКУРРЕНТНЫХ СООТНОШЕНИЯХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ И ФУНКЦИЙ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В РАСПЛАВАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Теоретические описания процессов, происходящих в расплавах, основаны на теории Стокса – Кирхгофа, которые в рамках классической гидродинамики выявили феноменологические связи между кинетическими свойствами расплавленных систем. В настоящее время широкое распространение получила вязкоупругая теория, отличительной чертой которой является единое описание жидкого и твердого состояний, то есть близость жидкого состояния к кристаллическому состоянию вблизи точки плавления. Иначе говоря, такая теория позволяет прогнозировать свойства расплава исходя из уравнений движения гидродинамики [1-4], основанных на межатомных взаимодействиях. При описании отдельных молекул в рамках функционала плотности в качестве приближения используется предположение о том, что электронные состояния отдельных химических связей и электроны, не участвующие в образовании связей, независимы друг от друга. Сближение молекул при образовании полупроводникового расплава приводит к возмущению состояний на связях, которое может быть сравнимым с взаимодействием связей внутри молекулы. Поэтому необходимо использовать отдельные связи в качестве начального приближения при рассмотрении жидких полупроводников. Данная модель удобна в случае, когда образование связей приводит к квазирешеточным структурам. В рамках гидродинамической методики решения системы уравнений возможны только конкретно существующие начальные условия, а ее асимптотическое решение возможно только в пределе больших времен. Теория размерности приводит к выводу о том, что корреляционная функция скоростей убывает обратно пропорционально времени, причем с коэффициентом пропорциональности равным размерности системы. Это наталкивает на мысль, что корреляционная функция убывает не по экспоненциальному закону. Как показано во многих работах, убывание идет медленно и приводит к расходимости коэффициента диффузии.

Данное сопоставление дало бы хорошее согласие, если исключить область малых времен, где классическая гидродинамика непригодна. Действительно, промежутки времени, соответствующие этой области, меньше времени, необходимого для совершения нескольких столкновений. Поэтому в данном случае требуется рассматривать расплав на квантовом уровне.

Важным преимуществом функционала плотности [2], как известно, является возможность использования первых принципов квантовой химии для оценок энергии и электронных характеристик распределения плотностей, а из этой информации вывести картину энергетических зон. Эта модель может быть применена к жидким полупроводникам.

Пусть в квазирешетке единичного объема в интервале энергий от E до $E+dE$ имеется dZ квантовых состояний (с учетом спина). Обозначим через $N(E)$ плотность состояний, т. е. число состояний в единичном интервале энергии для единичного объема квазирешетки. Тогда по определению плотности состояния запишем:

$$N(E)=dZ/dE \qquad (1)$$

Если вероятность заполнения электроном состояния с энергией E равна $f(E,T)$, то число электронов dn , находящихся в состояниях dZ, составит величину:

$$dn = f(E,T)\,N(E)dE \qquad (2)$$

Соответственно количество электронов, для которых возможный интервал энергии лежит в пределах $[E_1,E_2]$, будет равно:

$$n = \int_{E_1}^{E_2} f(E,T)\,N(E)dE \qquad (3)$$

Найдем выражение для плотности квантовых состояний в случае, когда поверхности равной энергии зоны проводимости и валентной зоны являются сферами. Тогда можно получить выражение для плотности квантовых состояний у дна зоны проводимости, обладающей сферической симметрией:

$$N(E) = 4\pi(2m_n / h^2)^{3/2}(E - E_c)^{1/2}$$

Точно так же можно определить плотность состояний вблизи верхнего края валентной зоны. Но с другой стороны, приведенное выражение связано с функционалом Томаса-Ферми-Дирака сле-

дующим соотношением:

$$(E-E_c)^{1/2}=\frac{\rho^3(3\pi^2)^3}{\sqrt{2}} \qquad (4)$$

После простых преобразований для плотности состояний можно записать:

$$N(E)=4\pi(2m_n/h^2)^{3/2}\frac{(3\pi)^3}{\sqrt{2}}\rho^3,$$

где $\rho=\{\rho_{1s},\rho_{2s},\rho_{1p},\rho_{2p},\ldots\}$.

Эти данные дают возможность квантовой трактовки молекулярных связей, образующихся в расплавах полупроводников, а также других упругих свойств высокотемпературных жидкостей. Необходимо заметить, что наибольшие успехи были достигнуты в этом направлении в работах М. Борна, Г. Грина, Дж. Кирквуда, Н. Н. Боголюбова и других. Причем основной задачей такой статистической теории жидкостей является установление связи между свойствами молекул и межатомным потенциалом, а также между термодинамическими и кинетическими свойствами расплавленных систем. При исследовании свойств расплава необходимо учитывать, по какому набору частиц производится усреднение физических величин. Как известно [2], в случае кристалла можно получить, например, информацию, относящуюся к одной единственной дислокации, но нельзя проследить за движением одного атома примеси. А в расплавах из-за высокой подвижности его частиц и вследствие отсутствия дальнего порядка (как в кристаллической решетке) ближайшие окружения различных атомов или молекул могут различаться довольно сильно, как по числу соседей, так и по их пространственному расположению. Поскольку нет возможности следить за поведением отдельного атома или группы атомов, так называемых кластеров, то результаты измерений любого свойства расплава оказываются усредненными по большому числу атомов. Когда изучается свойство, не зависящее от угловой ориентировки (в пространстве) ближайших соседей данного атома, то при усреднении по различным атомам такая ориентировка не может быть отражена в результате измерения, так что остается существенным лишь общее число атомов, расположенных на определенном расстоянии от данного атома.

Для описания данного положения выберем шаровой слой с внутренним радиусом r и наружным R, с центром в ядре произвольной частицы простого расплава (содержащего для простоты лишь атомы одного элемента). В этом случае среднее число атомов, находящихся в этом шаровом слое, будет пропорционально объему слоя $4\pi r^2 dr$ и определяется следующим соотношением:

$$dn(r)=4\pi r^2 dr R(r), \qquad (5)$$

где $R(r)$ - так называемая парная функция радиального распределения.

Функция $R(r)$ по своему физическому смыслу является плотностью числа частиц, но не средней, а локальной по отношению к некоторому произвольному атому, выбранному в качестве начала координат. В случае, когда расстояние r достаточно большое по сравнению с межатомным расстоянием r_a, то отдельные атомы, возможно, не будут испытывать действия центральной частицы и, поэтому будут располагаться независимо от нее. В этом случае мы должны подставить в уравнение (5) вместо $R(r)$ обычную среднюю плотность $R(r\to\infty)=R_0$. В случае, когда расстояние от центра данного атома слишком мало (меньше так называемого диаметра атома), то в шаровой слой не попадет ни одного ядра частицы. Функция $R(r)$ имеет при небольших расстояниях r осциллирующий характер. Именно такое поведение соответствует структуре расплава, так как в них должны проявляться некоторые черты упорядочения, свойственные кристаллу, из которого данный расплав образовался. Таким образом, должно существовать предпочтительное расстояние между ближайшими соседями, аналогичное межатомному расстоянию в кристалле, среднее число ближайших соседей, аналогичное координационному числу в решетке, и так далее. Существование элементов упорядочения в расплаве, обусловленное, в конечном счете, собственным объемом молекул и особенностями межатомного потенциала, определяется термином «ближний порядок».

Ранее нами была определена парная функция радиального распределения $R(r)$ [2], описывающая среднее размещение частиц расплава вокруг некоторого произвольного атома. Теперь это необходимо обобщить на случай, когда нас будут интересовать взаимные расположения числа атомов. Для этого выберем в расплаве объем dV. Пусть среднее число частиц в этом атоме окажется равным $dn=R_0\,dV$, где R_0 - плотность числа частиц (число частиц в единице объема). Если считать dV достаточно малым, то dn будет намного меньше единицы. Вследствие этого, произведение $R_0\,dV$ можно рассматривать как вероятность обнаружения частицы расплава в объеме dV: $dW_1=R_0\,dV_1$. Выделим в расплаве следующие элементы объема dV_1 и dV_2 вблизи точек с радиус – векторами r_1, r_2. Определим вероятность того, что в объемах dV_1 и dV_2 одновременно будут находиться две частицы:

$$dW_{12}=R_2(r_1,r_2)dV_1dV_2, \qquad (6)$$

где функция $R_2(r_1,r_2)$ – так называемая бинарная корреляционная функция.

Если предположить, что объемы dV_1 и dV_2 расположены далеко друг от друга, то вероятности попадания частиц в эти объемы становятся независимыми и по теореме об умножении вероятностей мож-

но записать:

$$dW_{12} = dW_1 dW_2 = R_0^2 dV_1 dV_2.$$

Из соотношений (6) видно, что при больших величинах $|r_1 - r_2|$ следует $R_2(r_1, r_2) = R_0^2$. Точно также, аналогично сказанному выше, можно ввести вероятность $dW_{1,2,...,n}$ того, что в объемах $dV_1, dV_2, ..., dV_n$ окажется по одной частице.

Определим $dW_{1,2,...,n}$ как:

$$dW_{1,2,...,n} = R_n(r_1, r_2, ..., r_n) dV_1 dV_2 ... dV_n. \quad (7)$$

Кроме этого, можно установить связь между бинарной корреляционной функцией и парной функцией радиального распределения $R(r)$. Вероятность нахождения двух частиц в объемах dV_1 и dV_2 можно представить в виде произведения двух вероятностей: во-первых, что в объеме dV_1 окажется одна частица - dW_1 и, во-вторых, что на расстоянии $|r_1 - r_2|$ от первой частицы окажется вторая - dW_2. Таким образом, dW_2 — это вероятность второго события при условии, что первое уже наступило:

$$dW_2 = R(|r_2 - r_1|) dV_2.$$

Вероятности dW могут быть нормированы следующим образом:

$$\int dW_1 = \int_V R_0 dV_1 = R_0 V = N,$$

где N — полное число частиц расплава.

$$\int dW_2 = \int R_2(r_1, r_2) dV_1 dV_2 = N(N-1),$$

и соответственно:

$$dW_n = \frac{N!}{(N-n)!}.$$

На практике для удобства расчетов целесообразно переформулировать корреляционные функции и вероятности так, чтобы первые стали безразмерными и чтобы нормировочные интегралы равнялись единице. Для этого вводим новые вероятности заданной конфигурации n - частиц расплава:

$$dW_n = \frac{1}{V^n} F_n(r_1, r_2, ..., r_n) dV_1 dV_2 ... dV_n, \quad (8)$$

где $dV_i = dx_i dy_i dz_i$, x_i, y_i, z_i — координаты i-той частицы.

Далее можно потребовать, чтобы новая вероятность нормировалась на единицу $\int dW_n = 1$, т. е.

$$\frac{1}{V^n} \int F_n(r_1, r_2, ..., r_n) dV_1 dV_2 ... dV_n = 1. \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) видно, что

$$d\omega_n = \frac{N!}{(N-n)!} dW_n.$$

С учетом соотношений (7) и (9), находим связь между корреляционными функциями R_n и F_n :

$$R_n(r_1, r_2, ..., r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{V^n} F_n(r_1, r_2, ..., r_n). \quad (10)$$

Отметим, что корреляционные функции двух последующих порядков связаны между собой соотношением (10), вытекающим из определения вероятности [5]. Введем теперь полную потенциальную энергию системы:

$$dW_n = A \exp\left[-\frac{U(r_1, r_2, ..., r_n)}{kT} \right] dV_1 dV_2 ... dV_n.$$

Тогда можно построить рекуррентные соотношения для F_N, которые позволяют найти корреляционные функции низших порядков:

$$F_N(r_1, r_2, ..., r_n) = V^N A \exp\left[-\frac{U(r_1, r_2, ..., r_n)}{kT} \right].$$

Вычисление указанных интегралов в настоящее время может быть легко проведено пока лишь для газов, у которых плотность частиц мала. А прямое определение корреляционных функций расплава с помощью статистической механики выполнить довольно трудно. В таких случаях прибегают к численным методам, таким как метод Монте – Карло, используя возможности компьютерной техники. Предположим, что нас интересует среднее значение некоторого экстенсивного физического свойства расплава $M_n(r_1, r_2, ..., r_n)$, определяемого взаимным расположением группы из n - частиц. В различных областях расплава n - конфигурации будут отличаться друг от друга, так что значения свойства M_n будут колебаться вокруг этого среднего значения. Поскольку вероятность расположения частиц в dW_n – конфигурации описывается корреляционной функцией $F_n(r_1, r_2, ..., r_n)$, то усреднение величины M_n выполняется интегрированием с весом F_n :

$$\overline{M}_n = \int M_n(r_1, r_2, ..., r_n) dW_n =$$

$$= \frac{1}{V^n} \int M_n(r_1, ..., r_n) F_n(r_1, ..., r_n) dV_1 dV_2 ... dV_n = 1.$$

В расплаве, содержащем N частиц, число различных групп из n - частиц равно $\frac{N!}{(N-n)!n!}$. Поэтому значение свойства M_n для всего объема расплава:

$$M_n(N) = \frac{1}{V^n} \frac{N!}{(N-n)!\,n!} \times$$

$$\int M_n(r_1, r_2, ..., r_n) F_n(r_1, r_2, ..., r_n) dV_1 dV_2 ... dV_n.$$

Наиболее часто рассматривают свойства, зависящие либо от координаты одной частицы, либо от взаимных расстояний пар частиц, то есть свойства, определяемые парными взаимодействиями. В первом случае:

$$\overline{M}_1(N)=\frac{N}{V}\int M_1(r_1)F_1(r_1)dV_1.$$

Из уравнения (10) следует, что

$$F_1(r_1)=\frac{V}{N},\ R_1=\frac{V}{N},\ R_0=1,$$

поэтому:

$$\overline{M}_1(N)=\frac{N}{V}\int M_1(r)\,dV\,.$$

Для свойства, определяемого парными взаимодействиями, можно записать:

$$\overline{M}_2(N)=\frac{N(N-1)}{2V^2}\int M_2(r_1,r_2)F_2(r_1,r_2)dV_1dV_2.$$

После некоторых преобразований имеем:

$$\overline{M}_2(N)=\frac{R_0}{2}\int M_2(r_1,r_2)R\ (|r_2-r_1|)dV_1dV_2.$$

Обозначая $|r_2-r_1|$ через r, запишем:

$$\overline{M}_2(N)=2\pi N\int_0^\infty M_2(r)R(r)r^2dr. \quad (11)$$

Важным примером применения уравнения (11) является вычисление полной энергии расплава в приближении, когда потенциальная энергия системы может быть представлена в виде суммы энергий парного взаимодействия частиц. Если парный потенциал обозначить через $U(r)$ и учесть, что средняя кинетическая энергия одноатомной частицы равна $1.5kT$, то для полной энергии справедливо следующее соотношение:

$$U=\frac{3}{2}NkT+2\pi N\int_0^\infty U(r)R(r)r^2dr.$$

Описанные выше результаты показывают, что знание корреляционных функций $F_1,F_2,...,F_n$ необходимо для расчета целого ряда термодинамических свойств металлического расплава. Методы квантовой статистической физики позволяют выразить коэффициенты сдвиговой и объемной вязкостей с помощью корреляционных функций. Это дает возможность вскрыть физическую природу строения вещества через операторы вторичного квантования, тем самым для исследования может быть подключен мощный аппарат квантовой физики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 *Кажикенова С. Ш.* Аппроксимация стационарной модели неоднородной несжимаемой жидкости // Вестник КузГТУ , 2010. -№ 6. – С.113-116.

2 *Кажикенова С. Ш.* Радиальные функции распределения и корреляционные функции для расплавленных систем // Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Академик Е. А. Букетов – ученый, педагог, мыслитель». – Караганда, 2005. – С. 380-384.

3 *Сулейменов Т., Малышев В. П., Исагулов А. З., Кажикенова С. Ш., Тиштыкбаева К. Д., Абдрахманов Б. Т.* Исходные соотношения для компьютерного моделирования радиальных функций распределения и корреляционных функций для расплавленных систем // Труды Карагандинского государственного технического университета. – 2005. - № 2. – С. 51-54.

4 *Кажикенова С. Ш.* Структурные особенности металлических расплавов // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Наука та інновації – 2005». – Дніпропетровськ, 17-31 жовтня, 2005. – С. 44-47.

5 *Регель А. Р., Глазов В. М.* Физические свойства электронных расплавов. – М., 1980. – 296 с.

□ Авторы статьи:

Исагулов Аристотель Зейнуллинович, докт. техни. наук, проф.каф. прикладной математики и информатики (Карагандинский гос. университет им.Е.А.Букетова) Тел. 8(7212)770385

Кажикенова Сауле Шарапатовна, докт. техни. наук, проф. каф. прикладной математики и информатики (Карагандинский гос. университет им.Е.А.Букетова) Email: sauleshka555@mail.ru

Шаихова Гульназира Сериковна, канд. техн. наук, доц. каф. прикладной математики и информатики (Карагандинский гос. университет им.Е.А.Букетова) Тел. 8(7212)770385

Исагулова Диана Аристотелевна, магистрант Карагандинского гос. университета им.Е.А.Букетова Тел. 8(7212)770385