

## Уравнение состояния и поверхностные свойства аморфного железа

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, 367030 Махачкала, Россия  
e-mail: mahmag4@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 февраля 2020 г.  
В окончательной редакции 27 марта 2020 г.  
Принято к публикации 20 апреля 2020 г.

Показано, что на нелинейной зависимости первого координационного числа ( $k_n$ ) от коэффициента упаковки ( $k_p$ ) структуры однокомпонентного вещества можно выделить три особые точки, соответствующие аморфным структурам. На основе парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса рассчитаны уравнения состояния и свойства железа как для этих трех аморфных структур, так и для кристаллического состояния. Показано, что при  $k_p = 0.45556$  и  $k_n = 6.2793$  достигается минимум химического потенциала, т.е. эта упаковка является термодинамически устойчивой аморфной структурой, соответствующей жидкой фазе. Энергетически эквивалентная ей точка с таким же значением  $k_n$ , но с  $k_p = 0.6237$ , является термодинамически неустойчивой аморфной структурой, соответствующей твердой фазе. Показано, что удельная поверхностная энергия аморфного твердого металла больше, чем аморфной жидкой фазы, но меньше, чем металла в кристаллическом состоянии. Это должно приводить к тому, что поверхность кристаллического металла должна стремиться к аморфизации.

**Ключевые слова:** структура, аморфизация, температура Дебая, железо, уравнение состояния, модуль упругости, поверхностная энергия.

DOI: 10.21883/JTF.2020.10.49806.62-20

### Введение

Известно, что при низкотемпературной конденсации или при скоростном охлаждении расплава (т.е. при закалке) многие простые (т.е. однокомпонентные) вещества переходят в аморфное состояние [1,2]. Свойства аморфного вещества существенно отличаются от свойств его кристаллического состояния. Но структура аморфного состояния точно не определена, что приводит к широкому интервалу значений как первого координационного числа ( $k_n$ ), так и коэффициента упаковки ( $k_p$ ), которые характеризуют эту аморфную структуру [3–8]. В большинстве экспериментальных и теоретических исследований утверждается, что аморфному состоянию простого вещества соответствует область:  $0.55 \leq k_p \leq 0.64$  [1,4,7,8].

С другой стороны, для определения аморфной структуры в [5] была использована функция  $k_n(k_p)$ , полученная на основании изучения зависимости  $k_n(k_p)$  для 4-х кубических структур: гранецентрированной кубической (ГЦК:  $k_n = 12$ ;  $k_p = \pi 2^{1/2}/6 = 0.7405$ ), объемно центрированной кубической (ОЦК:  $k_n = 8$ ;  $k_p = \pi 3^{1/2}/8 = 0.6802$ ), простой кубической упаковки (ПКУ:  $k_n = 6$ ;  $k_p = \pi/6 = 0.5236$ ) и алмазной кубической упаковки (АКУ:  $k_n = 4$ ;  $k_p = \pi 3^{1/2}/16 = 0.3401$ ). Зависимость  $k_n(k_p)$  с коэффициентом достоверности, равным единице, описывается полиномом 3-й степени

следующего вида:<sup>1</sup>

$$k_n(k_p) = -71.76782 + 467.78914 \cdot k_p - 925.48451 \cdot k_p^2 + 603.01146 \cdot k_p^3. \quad (1)$$

Другими авторами для зависимости  $k_n(k_p)$  в аморфных структурах были предложены следующие выражения:

$$k_n(k_p) = 1.275 + 6.1383 \cdot k_p + 5.5116 \cdot k_p^2 \quad [6], \quad (2)$$

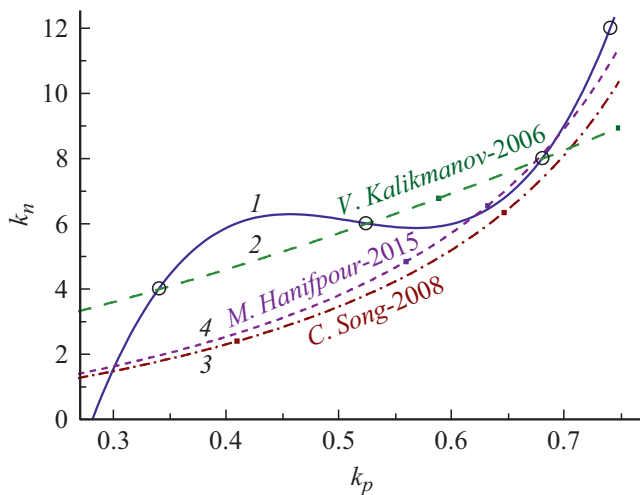
$$k_n(k_p) = \alpha_H 2(3)^{1/2} k_p / (1 - k_p) \quad [7, 8], \quad (3)$$

где корректирующий множитель брали в виде:  $\alpha_H = 1$  в [7], и  $\alpha_H = 1.1$  в [8].

На рис. 1 показаны графики этих зависимостей: 1 — зависимость (1) из [5], 2 — зависимость (2) из [6], 3 — зависимость (3) при  $\alpha_H = 1$  из [7], линия 4 — зависимость (3) при  $\alpha_H = 1.1$  из [8]. Из рис. 1 видно, что зависимость (1) в отличие от зависимостей из [6–8] лучше описывает весь диапазон возможных структур однокомпонентных веществ.

Как было показано в [5], и как это видно из рис. 1, зависимость (1) имеет N-петлю, и в области  $5.855 \leq k_n \leq 6.2793$  и  $0.4 \leq k_p \leq 0.6237$  одному значению  $k_n$  соответствуют два или три значения  $k_p$ . Поэтому

<sup>1</sup> Здесь и далее аппроксимация соответствующих зависимостей полиномами различных степеней осуществлялась методом наименьших квадратов, встроенным в графопостроитель Origin.



**Рис. 1.** Зависимость первого координационного числа от коэффициента упаковки простого вещества. Символы — данные для 4-х кубических структур: ГЦК, ОЦК, ПКУ и АКУ. Сплошная линия 1 — зависимость (1) из [5], штриховая линия 2 — зависимость (2) из [6], пунктирная линия 3 — зависимость (3) при  $\alpha_H = 1$  из [7], штрихпунктирная линия 4 — зависимость (3) при  $\alpha_H = 1.1$  из [8].

эта структурная область была определена в [5], как область „случайной упаковки“. Это согласуется с оценками координационного числа в „случайной упаковке“, полученными другими авторами в работах [1,3,6–8]:  $k_n = 6 - 6.08$ .

Как было указано в [9], на зависимости (1) можно выделить три характерные точки: две точки экстремумов зависимости  $k_n(k_p)$  и точку пересечения зависимости  $k_n(k_p)$  с касательной в точке максимума данной зависимости:

1 — рыхлая аморфная упаковка:

$$k_p(1) = 0.4555, \quad k_n(1) = 6.2793,$$

2 — средняя аморфная упаковка:

$$k_p(2) = 0.56762, \quad k_n(2) = 5.855, \quad (4)$$

3 — плотная аморфная упаковка:

$$k_p(3) = 0.623, \quad k_n(3) = 6.2793.$$

Отметим, что значения  $k_p$  в экстремумах, т.е.  $k_p(1)$  и  $k_p(2)$  близки к оценкам, полученным моделированием системы жестких сфер методом Монте-Карло в работе [10]: жидкость и кристалл сосуществуют между точкой замерзания:  $k_{p,solidus} = 0.494 \pm 0.002$ , и точкой плавления:  $k_{p,liquidus} = 0.545 \pm 0.002$ .

В [9] было показано, что в точке 1 достигается минимум удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца ( $f_H$ ), т.е. эта упаковка является термодинамически устойчивой структурой. Так же было показано, что в точках 1 и 3 значения  $f_H$  совпадают:  $f_H(1) = f_H(3)$ .

В [9] был проведен расчет температуры Дебая ( $\Theta$ ) в точках 1 и 2 для 12 однокомпонентных металлов, а также для Si и Ge. Результаты расчета показали хорошее согласие с экспериментальными оценками величины  $\Theta$  для аморфного состояния. Но величина  $\Theta$  определяется в основном значением  $k_n$ , которое в точках 1 и 3 одинаково. Кроме того, расчеты в [9] были проведены при изохорическом изменении аргумента  $k_p$ , т.е. без изучения давления в системе. Также в [9] не было учтено изменение межатомного взаимодействия при вариации структуры вещества. Поэтому в настоящей работе было рассчитано уравнение состояния  $P(V, T)$  и свойства аморфного железа в точках 1–3 зависимости (4), с учетом зависимости парного межатомного взаимодействия от структуры железа. Было сделано сравнение полученных в точках 1–3 результатов со свойствами железа в кристаллическом состоянии при  $P = 0$ . На основании полученных результатов был сделан вывод о соответствии указанных в (4) точек параметрам твердого аморфного железа.

## 1. Метод расчета свойств твердого металла

Положим, что атомы в металле взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннард–Джонса следующего вида [11]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (5)$$

где  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциала,  $b > a > 1$  — параметры.

Тогда, используя приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, температуру Дебая как функцию первого координационного числа ( $k_n$ ) и расстояния между центрами ближайших атомов ( $c = (6k_p v / \pi)^{1/3}$ ) можно определить в виде [11,12]

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \times \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (6)$$

Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана, функция  $A_w$  определяет энергию „нулевых колебаний“ атомов в кристалле,  $v = V/N$  — удельный объем,  $V$  и  $N$  — объем и число атомов в кристалле:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_0}{c} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n},$$

где  $m$  — масса атома,  $\hbar$  — постоянная Планка.

Используя приближение „взаимодействия только ближайших соседей“ и описывая колебательный спектр

вещества по модели Эйнштейна, для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца можно использовать выражение [11,13]:

$$f_H(k_n, c, T) = \left(\frac{k_n}{2}\right) D \cdot U(R) + 3k_F \Theta_E(k_n, c) \times \left\{ \left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{T}{\Theta_E(k_n, c)}\right) \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E(k_n, c)}{T}\right) \right] \right\}, \quad (7)$$

где  $T$  — температура,  $\Theta_E$  — температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [13]:  $\Theta = (4/3)\Theta_E$ ,  $R = r_o/c$  — относительная линейная плотность вещества, функция потенциальной энергии в соответствии с (5) равна:

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a}.$$

Исходя из формулы (7), для уравнения состояния и изотермического модуля упругости ( $B_T$ ) можно получить выражения [14]

$$P = - \left(\frac{\partial f_H}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{k_n}{6} D \cdot U'(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot E_w \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] \frac{1}{v}, \quad (8)$$

$$B_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} D \cdot U''(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot (\gamma - q) \times E_w \left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 3N \cdot k_B \cdot \gamma^2 \cdot T \cdot F_E \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] \frac{1}{v}. \quad (9)$$

Здесь введены следующие функции:

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2},$$

$$v = \frac{\pi c^3}{6k_p}, \quad U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a}.$$

Из формулы (6) легко найти выражения для первого ( $\gamma$ ) и второго ( $q$ ) параметров Грюнайзена, которые входят в (8) и (9). Они имеют вид

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v}\right)_T = \frac{b + 2}{6 + (1 + X_w)},$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln v}\right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{1 + X_w}, \quad (10)$$

где введена функция  $X_w = A_w \xi / \Theta$ , которая определяет роль квантовых эффектов.

Так как температура Дебая (6) не зависит от температуры при изохорическом нагреве, то изохорную и изобарную теплоемкости можно определить в виде [13]

$$C_v = 3N \cdot k_B \cdot F_E \left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad C_p = C_v(1 + \gamma \alpha_p T), \quad (11)$$

где изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [13] следующего вида:

$$\alpha_p = \frac{\gamma C_v}{V \cdot B_T} = \frac{\gamma \cdot C_v}{N \cdot B_T [\pi r_o^3 / (6k_p)]} \left(\frac{v_0}{v}\right),$$

$$v_0 = \frac{\pi r_o^3}{6k_p}. \quad (12)$$

Из выражений (6)–(8) можно получить формулы для химического потенциала (т.е.  $g$  — удельной энергии Гиббса) и удельной (на атом) энтропии системы:

$$g = f_H + P \cdot v,$$

$$s = - \left(\frac{\partial f_H}{\partial T}\right)_v = 3k_B \left\{ - \ln \left[ 1 - \exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \right] + \left(\frac{\Theta_E}{T}\right) / \left[ \exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (13)$$

Для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии ( $\sigma$ ) простого вещества, было получено следующее выражение [11,15]:

$$\sigma(R, T) = - \frac{k_n D R^2}{12 \alpha^2 r_o^2} L_E(R, T), \quad (14)$$

где введенные функции имеют следующий вид:

$$L_E(R, T) = U(R) + 3H_w(R, T),$$

$$H_w(R, T) = \frac{6\gamma}{(b + 2)} \frac{k_B \Theta_E}{D k_n} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T}\right). \quad (15)$$

Как было показано в работах [11,12,14], формулы (6)–(15) справедливы для любых  $R$ – $T$ -условий, которые соответствуют твердой фазе простого вещества.

Зависимость коэффициента Пуассона от  $R$ – $T$ -аргументов можно рассчитать по формуле, полученной в работе [16]:

$$\mu_p(R, T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{48 X_{sc}(R, T) \cdot \gamma^2}, \quad (16)$$

где введено соотношение между поверхностными и объемными силами в виде

$$X_{sc}(R, T) = \frac{\sigma(R, T)}{c \cdot B_T(R, T)}.$$

Если известны параметры межатомного потенциала (5), то с помощью формализма из (6)–(16) можно рассчитать как уравнение состояния, так и указанные

свойства однокомпонентного вещества с данной структурой (т.е. при данных значениях  $k_n$  и  $k_p$ ) и при любых (соответствующих твердой фазе) значениях удельного объема  $v$  и температуры  $T$ . Так как формализм из (6)–(16) получен при использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“, и при использовании колебательного спектра модели Эйнштейна, то приложение этого формализма к аморфной структуре не потребует каких-либо доработок.

Отметим, что формализм из (6)–(16) не учитывает наличие электронной подсистемы. Это обосновывается тем, что потенциал (5) описывает парное взаимодействие электронейтральных атомов. Как было показано в [14,17,18], погрешности, возникающие при расчете решеточных свойств металла при исключении из рассмотрения электронной подсистемы, пренебрежимо малы.

## 2. Межатомное взаимодействие в аморфном металле

Параметры парного потенциала межатомного взаимодействия (5) определяют из экспериментальных данных вещества с конкретной кристаллической структурой. Но в настоящей работе изучается твердое железо ( $m(\text{Fe}) = 55.847 \text{ а.м.у.}$ ) с различной структурой в точках 1–3 из (4). Как было показано в [17] параметры межатомного потенциала железа при переходе из ОЦК в ГЦК структуру изменяются. Например, для фазы  $\alpha\text{-Fe}$ , имеющей ОЦК структуру ( $k_n = 8$ ,  $k_p = 0.6802$ ), параметры потенциала (5) равны [14]:

$$r_o(8) = 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D(8)/k_B = 12561.53 \text{ К}, \\ b(8) = 8.37, \quad a(8) = 3.09.$$

Для ГЦК фазы  $\gamma\text{-Fe}$  ( $k_n = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ ) в [17] были изучены различные наборы параметров потенциала (5). Лучшие результаты расчета свойств были получены при следующих значениях параметров:

$$r_o(12) = 2.5445 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D(12)/k_B = 8384.467 \text{ К}, \\ b(12) = 8.26, \quad a(12) = 2.12.$$

Эти изменения межатомного потенциала происходят из-за перераспределения электронной плотности по парным межатомным связям при изменении структуры кристалла. Поэтому для изучения свойств в точках 1–3 из (4) необходимо определить зависимость параметров потенциала (5) от параметров структуры простого вещества.

Для определения зависимости  $r_o(k_p)$  было использовано эмпирическое соотношение между межатомным расстоянием и коэффициентом упаковки кристалла с кубической структурой [19]: если при полиморфном превращении величина коэффициента упаковки  $k_p$  возрастает в последовательности:

$$k_p = 0.3401 \text{ (АКУ)} \rightarrow 0.5236 \text{ (ПКУ)} \\ \rightarrow 0.6802 \text{ (ОЦК)} \rightarrow 0.7405 \text{ (ГЦК)},$$

**Таблица 1.** Значения параметров межатомного потенциала (5) для железа в различных структурных точках

Структура	$D/k_B$ , К	$r_o$ , $10^{-10} \text{ м}$	$V_o$ , $\text{см}^3/\text{мол}$
1: $k_p = 0.45556$ , $k_n = 6.2793$	12962.34	2.4125	9.718
2: $k_p = 0.56762$ , $k_n = 5.8550$	13061.17	2.4386	8.056
3: $k_p = 0.62370$ , $k_n = 6.2793$	12962.34	2.4493	7.428
ОЦК: $k_p = 0.6802$ , $k_n = 8$	12561.53	2.4775	7.049
ГЦК: $k_p = 0.7405$ , $k_n = 12$	11629.80	2.5448	7.018

то длина межатомной связи возрастает в последовательности:

$$r_o(k_p)/r_o(4) = 1.02 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.11 \rightarrow 1.14.$$

Эту зависимость можно аппроксимировать с коэффициентом достоверности равным единице полиномом 3-й степени следующего вида:

$$r_o(k_p)/r_o(8) = 0.014478 + 5.146225k_p \\ - 9.186595k_p^2 + 5.514874k_p^3. \quad (17)$$

Для определения зависимости глубины потенциала  $D$  от параметров структуры были использованы два значения: для ОЦК кристалла и для молекулы  $\text{Fe}_2$ :

$$D(8)/k_B = 12561.53 \text{ К} \quad \text{и} \quad D(1)/k_B = 14192.06 \text{ К}.$$

Здесь первое значение взято из работы [14], а вторая величина определена из энергии диссоциации молекулы  $\text{Fe}_2$  из [19,20]:  $D(1) = 118 \text{ кДж/мол}$ . По этим двум точкам была построена линейная зависимость вида

$$D(k_n) = D(8) + \{[D(1) - D(8)]/7\}(8 - k_n).$$

Таким образом, для железа было получено

$$D(k_n)/k_B = 12561.53 + 232.933(8 - k_n) \text{ [К]}. \quad (18)$$

Ввиду отсутствия каких-либо данных по зависимости степенных параметров потенциала (5) от параметров структуры кристалла простого вещества для области  $0.45 < k_p < 0.68$ , при расчетах свойств в точках 1–3 из (4) были взяты данные, соответствующие ОЦК-железу:

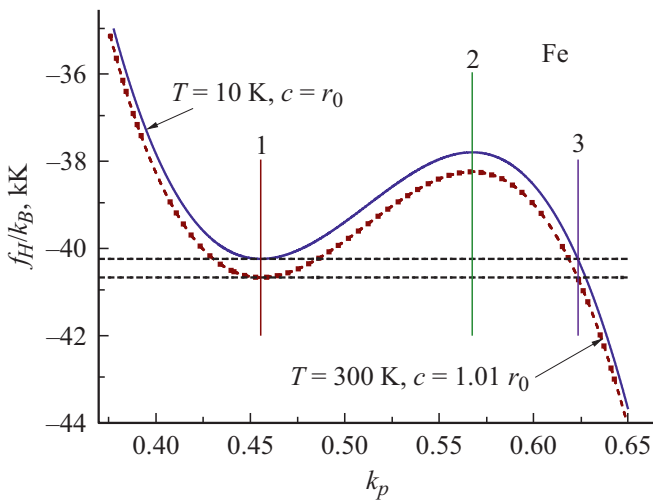
$$b = 8.37 \quad \text{и} \quad a = 3.09.$$

В табл. 1 показаны значения параметров потенциала (5), полученные по формулам (17) и (18) для 5 структур Fe: трех аморфных в точках из (4), ОЦК и ГЦК.

На рис. 2 показано изохорно-изотермическое изменение удельной свободной энергии Гельмгольца ( $f_H/k_B$  в [ $10^3 \text{ К}$ ]) с изменением  $k_p$ , полученные для железа,

**Таблица 2.** Рассчитанные свойства железа с различной структурой при 300 К и  $P = 0$ 

Структура	$V$ , $\text{cm}^3/\text{mol}$	$v/v_0$	$-g/k_B$ , К	$\Theta$ , К	$B_T$ , GPa	$\alpha_p$ , $10^{-6}\text{K}^{-1}$	$C_p/Nk_B$	$\sigma(100)$ , $10^{-3}\text{J/m}^2$	$\mu_p$	$s/k_B$
1	9.862	1.0148	40698	381.7	93.51	43.13	2.844	1434.63	0.389	3.252
2	8.182	1.0156	38270	365.4	105.58	46.33	2.867	1525.54	0.380	3.373
3	7.537	1.0147	40698	376.0	122.40	43.21	2.851	1716.30	0.376	3.294
ОЦК	7.134	1.0121	50167	415.1	161.24	34.13	2.793	2202.88	0.372	3.020



**Рис. 2.** Изохорно-изотермическая зависимость удельной свободной энергии Гельмгольца ( $f_H/k_B$  в  $[10^3 \text{ K}]$ ) от величины  $k_p$ . Сплошная верхняя кривая получена при:  $c = r_0$  и  $T = 10 \text{ K}$ , штриховая нижняя кривая получена при:  $c = 1.01r_0$  и  $T = 300 \text{ K}$ . Цифрами 1–3 и вертикальными линиями указаны положения точек из (4). Горизонтальными штриховыми прямыми показаны касательные в точках 1.

с учетом изменения параметров потенциала (5) по формулам (6), (7), (17) и (18). Сплошная верхняя кривая получена при  $T = 10 \text{ K}^2$  и при расстоянии между центрами ближайших атомов равно:  $c = r_0$ . Штриховая нижняя кривая получена при  $T = 300 \text{ K}$  и  $c = 1.01r_0$ . Цифрами 1–3 и вертикальными линиями указаны положения точек 1–3 из (4). Горизонтальными штриховыми прямыми показаны касательные в точках 1.

Из рис. 2 видно, что изохорно-изотермическая зависимость  $f_H(k_p)$  при любых температурах образует S-петлю и имеет минимум в точке 1. Это указывает на то, что такая упаковка атомов в точке 1 является термодинамически устойчивой структурой. Также видно, что точки 1 и 3 имеют равную удельную свободную энергию Гельмгольца, которая при  $P = 0$  совпадает с удельным термодинамическим потенциалом Гиббса, т.е.

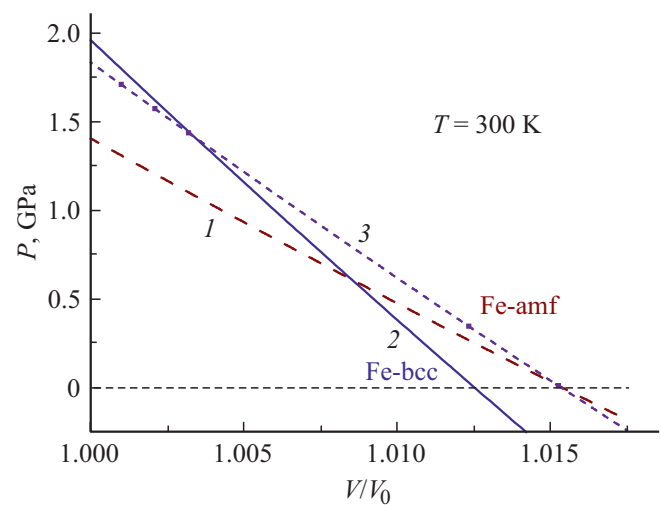
<sup>2</sup> Значение  $T = 10 \text{ K}$  взято, чтобы показать — как меняется S-петля на зависимости  $f_H(k_p)$  при разных температурах. Жидкая фаза при  $T = 10 \text{ K}$  находится в равновесии с твердой (аморфной либо кристаллической) фазой не может.

с химическим потенциалом. Поэтому свойства железа были изучены для этих двух аморфных структур в точках 1 и 3 из (4). Для сравнения были также рассчитаны свойства ОЦК-железа.

### 3. Результаты расчета свойств Fe для различных структур

Определив зависимость параметров потенциала (5) от структуры железа и используя формализм (6)–(16), были рассчитаны термодинамические свойства статической упаковки железа в точках 1, 3 и для ОЦК кристалла. На основе полученных результатов было показано, что структуру в точке 3 можно считать соответствующей твердому аморфному состоянию железа. Статическая упаковка — это структура, в которой отсутствует самодиффузия атомов по объему системы.

В табл. 2 представлены значения рассчитанных свойств железа для структур 1–3 из (4) и для ОЦК-Fe. Расчеты сделаны при  $T = 300 \text{ K}$  и  $P = 0$ . Экспериментальные значения свойств ОЦК-Fe при  $T = 300 \text{ K}$



**Рис. 3.** Изотермы (при 300 К) уравнения состояния ( $P$  в [GPa]) железа с различной статической структурой. Штриховая линия 1 — расчет для точки 1, сплошная линия 2 — расчет для ОЦК-Fe, точечная линия 3 — расчет для упаковки 3 из (4).

и  $P = 0$ , которые приводятся в литературе, лежат в следующих интервалах:

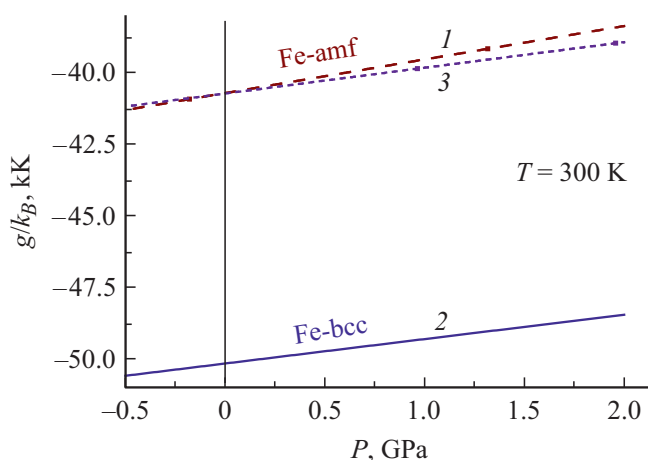
$$\begin{aligned} \Theta(\text{BCC})/[\text{K}] &= 420 - 476 [11], 386 - 478 [21], \\ B_T(\text{BCC})/[\text{GPa}] &= 164 \pm 7 [22] - 171.11 [23], \\ \alpha_p(\text{BCC})/[10^{-6} \text{ 1/K}] &= 33 - 39 [24], \\ C_p(\text{BCC})/(Nk_B) &= 3.004 [23], 3.002 - 3.022 [21], \\ \sigma(\text{BCC})/[10^{-3} \text{ J/m}^2] &= 1910 - 2525 [25], 2280 \pm 43 [26], \\ \mu_p(\text{BCC}) &= 0.28 [23] - 0.32 [21]. \end{aligned}$$

В [2], исходя из значений скорости звука, для температуры Дебая аморфного Fe было получено:  $\Theta(\text{Amorph}) = 346.2 \text{ K}$ , а для жидкой фазы:  $\Theta(\text{Liquid}) = 364.7 \text{ K}$ .

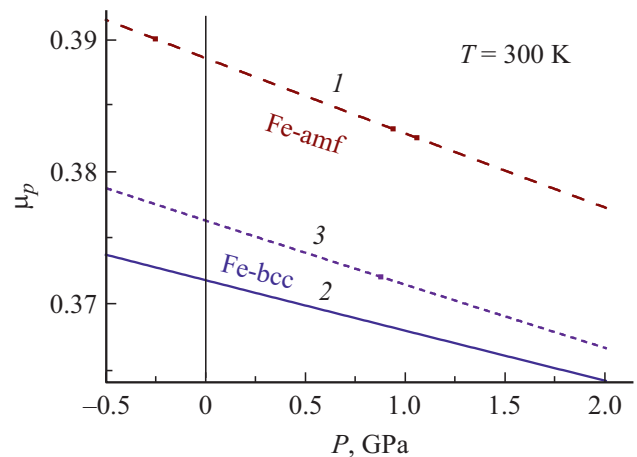
На рис. 3–5 представлены изотермические (при 300 K) зависимости различных термодинамических свойств для следующих статических структур: штриховая линия 1 — соответствует рыхлой аморфной упаковке (точка 1 на рис. 2:  $k_p(1) = 0.45556$ ,  $k_n(1) = 6.2793$ ), сплошная линия 2 получена для ОЦК-Fe, точечная кривая 3 — соответствует плотной аморфной упаковке (точка 3:  $k_p(3) = 0.6237$ ,  $k_n(3) = 6.2793$ ).

На рис. 3 показана изотермическая (при 300 K) зависимость от нормированного объема:  $v/v_o = (c/r_o)^3 = R^{-3}$ , функции давления:  $P = -(\partial f_H / \partial v)_T$  — для железа с различной структурой ( $P$  в [GPa]). Из рис. 3 и табл. 2 видно, что при  $T = 300 \text{ K}$  и  $P = 0$  аморфные структуры имеют больший нормированный объем, причем значения  $v/v_o$  в точках 1 и 3 почти совпадают. Но значения молярного объема ( $V$ ) в точках 1 и 3 при  $T = 300 \text{ K}$  и  $P = 0$  существенно отличаются. Причем значение  $V(3)$  лишь на 5.6% больше, чем  $V(\text{ОЦК})$ . Вывод о распухании вещества при аморфизации его структуры согласуется с результатами экспериментальных работ, указанных в обзорах [1–4,7,8].

На рис. 4 показаны изотермические (при 300 K) зависимости от давления ( $P$  в [GPa]) химического потенциала ( $g$  — удельной энергии Гиббса), рассчитанной по



**Рис. 4.** Изотермические (при 300 K) зависимости от давления химического потенциала ( $g$  в  $[10^3 \text{ K}]$ ). Сплошная линия 2 — расчет для ОЦК-Fe, штриховая линия 1 — расчет для точки 1, точечная линия 3 — расчет для точки 3.



**Рис. 5.** Изотермические (при 300 K) зависимости коэффициента Пуассона от давления для железа с различной статической структурой. Сплошная линия 2 — расчет для ОЦК-Fe, штриховая линия 1 — расчет для точки 1, точечная линия 3 — расчет для точки 3 из (4).

формуле (13). Как видно из рис. 4 и табл. 2, химические потенциалы аморфных структур 1 и 3 при  $T = 300 \text{ K}$  и  $P = 0$  совпадают. Это говорит о термодинамическом равновесии между состояниями в точках 1 и 3 при  $T = 300 \text{ K}$  и  $P = 0$ . Также видно, что при переходе из аморфного состояния в ОЦК структуру величина  $g$  уменьшается, т.е. энергия при таком переходе выделяется.

На рис. 5 показаны изотермические (при 300 K) зависимости от давления ( $P$  в [GPa]) коэффициента Пуассона, рассчитанного по формуле (18). Как видно из рис. 5 и табл. 2, величина  $\mu_p$  при  $T = 300 \text{ K}$  и  $P = 0$  для аморфных структур всегда выше, чем для кристалла. При этом значение  $\mu_p(3)$  лишь на 1.1% больше, чем  $\mu_p(\text{ОЦК})$ .

Из представленных в табл. 2 значений удельной поверхностной энергии следует, что величина  $\sigma$  для аморфных структур всегда меньше, чем у кристалла. Поверхностная энергия твердого аморфного железа на 22% меньше чем у ОЦК железа, и на 11–16% больше, чем у жидкой фазы. Это должно приводить к аморфизации поверхности кристаллического металла. Этим же можно объяснить также появление „квази-жидкого“ слоя на поверхности кристалла [27,28].

Из представленных в табл. 2 значений удельной энтропии для четырех статических структур следует, что энтропия аморфных состояний всегда выше, чем энтропия кристалла. При этом наиболее разупорядоченной является структура в точке 2, которая, согласно данным из [10], наиболее близка к области фазового перехода кристалл–жидкость:

$$\begin{aligned} k_{p \text{ solidus}} &= 0.494 \pm 0.002 \leq k_p(\text{Melting}) \\ &\leq k_{p \text{ liquidus}} = 0.545 \pm 0.002. \end{aligned}$$

Отметим также, что структура в точке 2 близка к области, где наблюдается переход жидкости в стекло:  $k_{pGlass} = 0.58$  [29,30].

## Заключение

Показано, что структура в точке 1 из (4) соответствует устойчивой статической упаковке жидкой аморфной фазы. Структура в точке 2 разделяет метастабильные аморфные статические структуры жидкой и твердой фаз. Структура в точке 3 соответствует неустойчивой статической твердой аморфной структуре, которая находится в термодинамическом равновесии с состоянием из точки 1. Из точки 3 система может флуктуационным путем либо перейти без изменения энергии в точку 1, либо перейти с выделением энергии в кристаллическое состояние.

Определены значения параметров парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса для различных структур железа. Используя полученные параметры потенциала, изучено уравнение состояния железа при  $T = 300$  К для различных статических структур. Рассчитаны термодинамические свойства различных статических структур железа при  $T = 300$  К и  $P = 0$ .

Впервые рассчитана удельная поверхностная энергия аморфного железа при  $T = 300$  К и  $P = 0$ . Показано, что поверхностная энергия твердого аморфного железа на 22% меньше, чем у ОЦК кристалла, и на 11–16% больше, чем у жидкой фазы. Это должно приводить к аморфизации поверхности кристаллического металла и появлению „квази-жидкого“ слоя как на поверхности кристалла, так и на поверхности твердой аморфной структуры.

## Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013\_мк и Программы Президиума РАН № 6 (грант № 2-13).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
- [2] *Singh R.N., Ali I.* // Intern. J. Appl. Phys. Mathem. 2013. Vol. 3. N 4. P. 275–279. DOI: 10.7763/IJAPM.2013.V3.220
- [3] *Melnikov G., Emelyanov S., Ignatenko N., Manzhos O.* // Key Eng. Mater. Trans Tech. Public. 2018. Vol. 781. P. 137–142. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.781.137
- [4] *Baule A., Morone F., Herrmann H.J., Makse H.A.* // Rev. Modern Phys. 2018. Vol. 90. N 1. P. 015006 (1–56). DOI:10.1103/RevModPhys.90.015006
- [5] *Магомедов М.Н.* // Журн. структурной химии. 2008. Т. 49. N 1. С. 164–167. [*Magomedov M.N.* // J. Structur. Chemi. 2008. Vol. 49. N 1. P. 166–159.] DOI: 10.1007/s10947-008-0021-8
- [6] *Kalikmanov V.I.* // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. N 12. P. 124505 (1–10). DOI: 10.1063/1.2178812
- [7] *Song C., Wang P., Makse H.A.* // Nature. 2008. Vol. 453. N 7195. P. 629–632. DOI: 10.1038/nature06981
- [8] *Hanifpour M., Francois N., Robins V., Kingston A., Allaei S.V., Saadatfar M.* // Phys. Rev. E. 2015. Vol. 91. N 6. P. 062202 (1–9). DOI: 10.1103/PhysRevE.91.062202
- [9] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 20. С. 32–35. DOI: 10.21883/JTF.2020.10.49806.62-20 [*Magomedov M.N.* // Tech. Phys. Lett. 2019. Vol. 45. N 10. P. 1042–1046. DOI: 10.1134/S1063785019100249]
- [10] *Hoover W.G., Ree F.H.* // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. N 8. P. 3609–3617. DOI: 10.1063/1.1670641
- [11] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с. [*Magomedov M.N.* Study of Interatomic Interaction, Vacancy Formation and Self-Diffusion in Crystals. M.: Fizmatlit, 2010.]
- [12] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 56–62. [*Magomedov M.N.* // Tech. Phys. 2013. Vol. 58. N 9. P. 1297–1303.] DOI: 10.1134/S106378421309020X
- [13] *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 383 с. [*Girifalco L.A.* Statistical Physics of Materials. NY.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.]
- [14] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 48–54. [*Magomedov M.N.* // Tech. Phys. 2015. Vol. 60. N 11. P. 1619–1625.] DOI: 10.1134/S1063784215110195
- [15] *Магомедов М.Н.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 487–504. [*Magomedov M.N.* // Crystallography Reports. 2017. Vol. 62. N 3. P. 480–496.] DOI: 10.1134/S1063774517030142
- [16] *Пичугин Е.Ф.* // Известия вузов. Физика. 1962. № 6. С. 77–84. [*Pichugin E.F.* // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii: Fizika. 1962. № 6. P. 77–84.]
- [17] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 549–556. [*Magomedov M.N.* // Tech. Phys. 2017. Vol. 62. N 4. P. 569–576.] DOI:10.1134/S1063784217040156
- [18] *Huang X., Li F., Zhou Q., Meng Y., Litasov K.D., Wang X., Liu B., Cui T.* // Scientific Reports. 2017. Vol. 6. P. 19923 (1–3). DOI: 10.1038/srep19923
- [19] *Batsanov S.S., Batsanov A.S.* Introduction to structural chemistry. Heidelberg, London, NY.: Springer Science & Business Media, 2012. 545 p. DOI: 10.1007/978-94-007-4771-5
- [20] *Luo Y.R.* Bond dissociation energies / in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition, (Edited by David R. Lide). Boca Raton, FL: CRC Press (Taylor and Francis Group), 2009. 2804 p. <https://notendur.hi.is/agust/rannsoknir/papers/2010-91-CRC-BDEs-Tables.pdf>

- [21] *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Metallurgia, 1989. 382 с. [*Zinov'ev V.E.* Teplofizicheskie svoistva metallov pri vysokikh temperaturakh (The Thermophysical Properties of Metals at High Temperatures), Moscow: Metallurgiya, 1989.]
- [22] *Wilburn D.R., Bassett W.A.* // American Mineralogist. 1978. Vol. 63. N 5–6. P. 591–596. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/63/5-6/591/40926>
- [23] Физические величины: Справочник / Под ред. *И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова*. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с. [Handbook of Physical Quantities, Ed. by I.S. Grigoriev and E.Z. Meilikhov (Energoatomizdat, Moscow, 1991; CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996)].
- [24] *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с. [*Novikova S.I.*, Thermal Expansion of Solids. M.: Nauka, 1974. 294 p.]
- [25] *Kumikov V.K., Khokonov Kh.B.* // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. N 3. P. 1346–1350. DOI: 10.1063/1.332209
- [26] *Kumikov V.K.* // Mater. Sci. Eng. 1983. Vol. 60. N 3. P. L23–L24. DOI: 10.1016/0025-5416(83)90016-2
- [27] *Li Y., Somorjai G.A.* // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. N 27. P. 9631–9637. DOI: 10.1021/jp071102f
- [28] *Бокарев В.П., Горнев Е.С., Тодуа П.А.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 155–155. DOI: 10.7868/S0023476113010062
- [29] *Pusey P.N., van Megen W.* // Nature. 1986. V. 320. N 6060. P. 340–342. DOI: 10.1038/320340a0
- [30] *Campos M., Speck T.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. N 1. P. 014501. DOI: 10.1063/1.5134842