

# ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН

---

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК4)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ  
МЕЗАХИМИИ В ПРОПЕДЕВТИКЕ  
МЕТАХИМИИ



Chem.Lab.NCD

Новосибирск, 2014

**Макроскопические свойства карбидных фаз, дефектообразование и механизм синтеза интерметаллидов амальгамы ртути как функция ансамблей мезоструктуры**

*Куталин С.А.*

*профессор, доктор химических наук,*

*академик МАН ЦНЗ и РАТ.*

*Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Иллюстрируется возможность расчёта макроскопических свойств карбидов переходных металлов, дефектообразования (плотность, температура плавления, характеристическая температура Дебая, стандартная энтальпия, энтропия) и механизм синтеза интерметаллидов амальгам ртути как функции квантово – флуктуационных ансамблей мезоструктуры вещества с использованием моделей КЛОП и КРЭП.

*Введение*

Квантово – флуктуационная модель твердого тела (КФМ – ТТ) рассматривает состояние тела как мезоструктуру физико-химического материаловедения (сталь, стекло, керамика, бетон) квазиупругой среды, где ближний и дальний порядок, как и само дефектообразование, представляются мезоструктурой (например, мезоатом, мезобласт) как система квантово – флуктуационная, описываемая гипергеометрическим дифференциальным уравнением (ГГ-ДФУ) в модели «хаоса» – «порядка» ([http://kutolin.ucoz.ru/dis\\_2014\\_ottisk1s.pdf](http://kutolin.ucoz.ru/dis_2014_ottisk1s.pdf)), решением которого является каноническое уравнение квантовых ансамблей в мезоструктуре ([http://kutolin.ucoz.ru/dis\\_2014\\_ottisk2s.pdf](http://kutolin.ucoz.ru/dis_2014_ottisk2s.pdf)) физико-химической системы.

Поэтому моделируемое искомое свойство  $Y_M$ , теоретически рассчитываемое в рамках квазиатомной модели вещества (КваМВ) достаточно близко экспериментально наблюдаемому свойству материала  $Y_3$ , а разница между этими величинами  $\Delta = Y_3 - Y_M$  случайна, т.е модель строения твердого тела  $Y_M$  есть «закон» для описания набора свойств, получаемых в эксперименте в форме  $Y_3$  для заданного материала. Далее можно утверждать, что наблюдаемое расхождение, хотя и стремится к

нулю, но связано с вполне определенным механизмом возможных флуктуаций в рамках наблюдаемой модели таким образом, что выявленный закон распределения  $F$  позволяет рассчитать величину  $\Delta$  как функцию произведения полученной функции распределения  $F$  и среднего значения расчетной величины  $Y^{CP}$  в последовательности рассчитываемых по модели величин:  $Y^1_M, Y^2_M, Y^3_M, \dots, Y_M$ , т.е.  $\Delta = F \cdot Y^{CP}_M$ .

Таким образом, получают точное решение задачи физического материаловедения в форме соотношения:  $Y_{\Omega} - Y_M = \pm \Delta$ , где по существу  $Y_M$  – есть стационарный закон, описывающий искомое свойство  $Y_{\Omega}$  как функцию необходимого и достаточного числа аргументов какой-то квазиатомной модели вещества, величина которой связана с функцией распределения  $F$ , а её описание есть флуктуации ансамблей мезаструктуры в рамках соответствующего кинетического или диффузионного механизма. Таким образом, переход от  $Y^M$  к более точной модели  $Y^1_M$  естественно приводит к замене  $\Delta$  на  $\Delta^1$ , но не изменяет ни функции распределения  $F$ , ни вида кинетического или диффузионного уравнения соответствующего функции распределения  $F$ , которые остаются инвариантными к такому преобразованию.

По существу на такой модельно-статистический подход накладывается лишь одно условие, в котором разница между  $Y_{\Omega} - Y_M$  – должна быть случайна. При этом относительно выбранного закона распределения всегда можно указать параметры (дисперсия, асимметрия, эксцесс), отличающие такой закон распределения  $F$  от нормального закона.

Поэтому построение такой модельно-статистической закономерности для описания свойств материала в рамках КФМ – ТТ в физическом материаловедении возможно, прежде всего, в компьютерном эксперименте, в котором могут быть обобщены не только собственные, но и накопленные в литературе сведения, а получаемые величины  $Y_M$  и  $\Delta$  в компьютерном эксперименте тем самым учитывают как возможные неточности в описании эксперимента, так и недоработки в способах обработки материала для подготовки эксперимента.

Модельно-статистический эксперимент используется для нахождения модельных зависимостей, описывающих физико-химические свойства, например, карбидных фаз (плотность, температура плавления, характеристическая температура Дебая), т.е. макросвойств системы, а сама КФМ – ТТ – модель явилась основой для понимания форм

химического взаимодействия в карбидных фазах между атомами (углерод–металл; металл–металл; углерод–углерод). Общеизвестно, что такие макрофизические свойства как  $D$  – плотность;  $T_{пл}$  – температура плавления;  $QD$  – характеристическая температура Дебая являются основой построения полуэмпирических моделей твердого тела по Линдеману, Борну, Капустинскому, Карапетьянцу, Кирееву и т.д. Тем самым моделирование этих свойств в компьютерном эксперименте позволяет понять особенности строения твердого тела в рамках теории КФМ – ТТ.

*Моделирование макроскопических физико-химических свойств карбидных фаз, статистическая достоверность и механизм дефектообразования в карбидах*

Для дальнейших расчетов на ЭВМ энергия основного состояния валентных электронов каждого компонента карбида задавалась рядом

$$E(k) = b_1 P_0(k) + b_2 P_1(k) + b_3 P_2(k)$$

где  $k$  – величина квазиимпульса.

$$P_0(k) = 1$$

$$P_1(k) = k - 7$$

$$P_2(k) = k^2 - 14k + 35$$

где  $P_0, P_1, P_2$  – полиномы Чебышева,  $b_1, b_2, b_3$  – коэффициенты Чебышева полиномов Чебышева для  $S, P_0, P_1$ , и  $S_0, d_0, d_1, d_2$  – подрешеток металла и углерода.

Таким образом, каждый подуровень можно охарактеризовать тремя коэффициентами Чебышева, сопоставив подрешетке переходного металла в карбиде 12 аргументов из коэффициентов Чебышева (с  $X_1$  по  $X_{12}$ ), за тринадцатый аргумент  $X_{13}$  взято положение энергии Ферми в карбиде. Подрешетка углерода характеризуется соответственно 9 аргументами из коэффициентов Чебышева с  $X_{14}$  по  $X_{22}$ . Полученные коэффициенты Чебышева для карбидов и положение энергии Ферми использованы далее как аргументы с  $X_1$  по  $X_{22}$  для поручения регрессионных соотношений на ЭВМ, позволяющих установить связь между физико-химическими свойствами карбидов и их электронным строением. Литературные данные заимствовались из справочных руководств.

Полученные регрессионные уравнения для расчета (температуры плавления, плотности, твердости, характеристической температуры Дебая, изменения энтальпии образования из простых веществ и энтропии в стандартных условиях) позволили установить, что свойства карбидов переходных металлов зависят как от строения валентной полосы металла,

так и углерода, а также энергии Ферми. Интересным является тот факт, что для описания свойств материалов оказались «информационными» не все (22) коэффициента Чебышева, а лишь некоторые (табл.1) из них ( $X_4, X_7, X_8, X_{12}, X_{14}, X_{15}, X_{17}, X_{19}, X_{22}, X_{13}$ ). Это коэффициенты, описывающие электронное строение  $d$ -полосы подрешетки переходного металла и строение  $s$  и  $p$  полос подрешетки углерода. Используя полученные регрессионные уравнения (табл.2) и значения «информационных» коэффициентов Чебышева, можно вычислять физико-химические свойства малоизученных или вообще не изученных карбидов (табл.3). Небольшая ошибка прогноза свойств, составляющая 5–12%, позволяет также использовать данные уравнения в тех случаях, когда наблюдается большое расхождение в результатах экспериментального определения физико-химических свойств карбидов между различными авторами. Таким образом, были получены уравнения, позволяющие не только количественно рассчитать свойства карбидов переходных металлов, но и установить связь между «формированием» свойств химической среды и электронным строением компонентов [Куголин С.А., Комарова С.Н. и др.], участвующих в образовании этой химической среды, что позволило, используя карты распределения, построить зонную структуру, достоверно отражающую межзонные переходы (табл.4). Хотя отклонение  $\Delta$  наблюдаемых макроскопических величин от моделируемых на ЭВМ было и невелико, но имело смысл оценить, во-первых, случайно ли такое отклонение, а также оценить параметры такого отклонения от нормального закона и попытаться дать заключение о гипотезе, т.е. законе, которому подчиняется функция распределения такого отклонения. Расхождение между эмпирическими теоретическим распределением ( $Y_{\text{э}}$  и  $Y_{\text{расч}}$ ) может быть удовлетворительно оценено по критерию Бернштейна  $D$ .

Таблица 1

«Информационные» коэффициенты Чебышева  
карбидов переходных материалов

Уровень валент. полосы	Уровень Ферми	Подрешетки металла				Подрешетки углерода				
		s	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	s(b <sub>1</sub> )	s(b <sub>2</sub> )	P <sub>0</sub> (b <sub>1</sub> )	P <sub>0</sub> (b <sub>3</sub> )	P <sub>1</sub> (b <sub>3</sub> )
Значение коэф. Чебышева	X <sub>13</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>14</sub>	X <sub>15</sub>	X <sub>17</sub>	X <sub>19</sub>	X <sub>22</sub>
Ti C	3,81	0,179	0,352	-0,056	-0,006	-0,383	0,072	0,055	0,005	0,008
Zr Co.97	-0,68	-0,128	0,047	-0,002	-0,007	-0,329	0,061	0,055	0,005	0
Hf Co.97	-8,16	-0,460	-0,318	0,060	-0,019	-0,339	0,064	0	0	0
V Co.96	3,67	0,396	0,297	-0,045	0,004	-0,398	0,075	0,071	0,006	0,009
Nb C	-1,33	-0,168	-0,003	0,007	-0,009	-0,363	0,068	0,060	0,005	0
Ta Co.99	-6,8	-0,494	-0,352	0,068	-0,021	-0,365	0,069	0	0	0
Mo C	-2,34	-0,267	-0,083	0,021	-0,013	-0,378	0,071	0,058	0,005	0
WC	-7,75	-0,666	-0,508	0,095	-0,028	-0,378	0,071	0	0	0

Таблица 2

Уравнения расчета физико-химических свойств карбидов  
переходных металлов как функции «информационных» коэффициентов  
Чебышева

Свойство	Регрессионное уравнение	Относительная ошибка, %
Плотность, D г/см <sup>3</sup>	$D = -1,32 + 75,97X_8 + 0,05X_{13} + 147,18X_{15} - 12,68X_{17}$	6,7
Температура плавления, T° C	$T = 9049,51 + 29,48X_{13} + 14957,35X_{14} - 62634,55X_{19}$ $T = 3434 - 976,69X_4$	13 4,3
Характеристическая температура Дебая Q К	$Q = 355,15 + 509,66X_7 + 5579,41X_{15}$	4,8
Изменение энтальпии образования, H <sub>0</sub> 298 ккал/моль	$H = 176,72 + 669,15X_{12} + 365,95X_{14}$	30
Энтропия, S <sub>0</sub> 298 кал/моль.град	$S = 9,15 - 336,36X_{22}$	9,3

Таблица 3

Результаты расчета физико-химических свойств карбидов  
переходных металлов

Соединение	D, г\см-3		T <sup>0</sup> С, плавл.		Q <sub>D</sub> °К		-H <sup>0</sup> <sub>298</sub> ккал\моль		S <sup>0</sup> <sub>298</sub> ккал\моль.град	
	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет
Ti C	4,92	4,52	3257	3259	934	936	54,0	40,58	5,80	6,0
Zr C0.97	6,66	6,77	3530	3559	700	719	47,7	51,61	8,5	9,5
Hf C0.97	12,67	12,23	3830	3883	552	550	54,2	39,62	9,85	9,5
VC 0.96	5,48	5,23	2648	3047	934	924	35,4	33,75	6,77	6,47
Nb C0.99	7,82	8,38	3613	3598	-	736,05	34,0	37,87	13,3	9,5
Ta C0.99	14,4	13,65	3985	3916	-	919	30,6	29,1	10,1	9,5
Mo C	8,88	9,86	2600	3031	-	793	24,0	29,7	-	9,5
WC	15,77	15,94	2867	3167	-	492	8,4	19,67	8,5	9,5

Таблица 4

Зонная структура ниобия

Параметры зонной структуры	Символы в индексах Бриллюэна	Результаты, эВ	
		расчет	экспер.
1. Ширина s-полосы углерода	-	10,34	10,5
2. Щель между s- и p-полосой углерода	-	0,54	
	-	6,80	
3. Ширина p-полосы углерода	-	7,87	7,0
4. Щель между p-полосой углерода и d-полосой	-	19,58	
5. Ширина d-полосы	-	7,89	7,8
	-	17,95	
	-	8,70	
6. Занятая часть d-полосы ниобия	E <sub>F</sub> - Г <sub>1</sub>	7,89	7,5
7. Занятая часть валентной полосы	E <sub>F</sub> - Г <sub>1</sub>	13,33	14,0
8. Энергия Ферми	E <sub>F</sub>	- 1,33	

Чем ближе критерий  $D_k$  к единице, тем полнее согласие эмпирического распределения с теоретическим:

$$D = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^k \frac{(m_i - m_i^0)^2}{m_i^0 \left(1 - \frac{m_i^0}{n}\right)}$$

где  $m_i$  – эмпирические частоты по интервалам ;

$m_i^0$  – теоретические частоты по интервалам;

$k$  – число интервалов, на которые разбита область значений наблюдаемой случайной величины.

Данными методами отклонение  $\Delta\rho$  рентгеновской плотности моделируемого значения  $D_m$  по формулам компьютерного эксперимента, т.е  $\Delta\rho = D_p - D_m$ , а также пикнометрического значения плотности  $D_n$  от моделируемого  $D_m$ , т.е.  $\Delta n = D_n - D_m$ , характеризовалось следующими параметрами:

#### **а. для величины $\Delta\rho$ :**

Критерий Бернштейна. Отклонение от 1= 0.100.

Закон распределения – Пуассона.

Параметры закона:

Среднее = 2.000.

Дисперсия = 2.667.

Ассимметрия = 0.0.

Экцесс = -5.063

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность

ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.025.

**б. для величины  $\Delta n$ :**

Критерий Бернштейна, Отклонение от 1 = 0.500.

Закон распределения – геометрический.

Параметры закона:

Среднее = 2.000.

Дисперсия = 0.667.

Асимметрия = 0.0.

Эксцесс = -5.063.

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.450.

Из полученных результатов следует, что найденные в компьютерном эксперименте решающие правила прогноза для расчета макроскопической величины – плотности являются законом для описания этого свойства в рамках стационарной модели  $D_m$ , а отклонение от такого закона случайно как для описания пикнометрического, так и рентгеновских значений плотности карбидов. Причем это отклонение имеет одинаковые параметры закона (среднее, дисперсия, асимметрия, эксцесс), по отношению к нормальному распределению.

Но для  $\Delta p$  – это закон распределения Пуассона, а  $\Delta n$  – геометрический закон. Причину такого отклонения следует искать не в особенностях электронного строения самой модели, а в механизме дефектообразования, задаваемого самим флуктуационным, дискретным законом распределения наблюдаемой величины. Более того, следует искать такой механизм в форме закона, зависящего от времени явления флуктуации. Поэтому может быть поставлен следующий вопрос; какие уравнения или система уравнений в форме механизма проводят к получению законов

Пуассона  $m$  геометрического закона распределения? Прямые аналитические методы в теории вероятностей, а также использование операционных методов позволяют ответить на этот вопрос следующим образом. Функции распределения Пуассона соответствует решение системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d^n x}{dt^n} = -CX_n + CX_{n-1}(a),$$

$$\frac{dx}{dt} = CX_0, n = 0, 1, 2, \dots (b)$$

$$a \quad X = \Gamma_{\text{ПС}} = \frac{(ct)^n e^{-ct}}{n!}$$

где  $t$  – время,

$C$  – константа скорости дефектообразования, а число флюктуирующих дефектов в области  $ct = \lambda$

Тем самым отклонение  $\Delta p$  есть кинетический процесс дефектообразования, связанный с флуктуацией реальных частиц кристалла с рентгеновской плотностью  $Dp$ . Такой броуновский процесс является обратимым, так как слабо отличается от распределения Гиббса. Этот процесс не лимитируется стадией диффузии при росте фазы карбида. Ситуация при анализе величин  $\Delta n$  иная. В данном случае функция распределения имеет вид:

$$(1-p)^n p = \frac{(1-p)^m}{p^{v-1}}$$

где  $v$  – параметр, фактически равный из условия нулю, а  $n = 1, 2, 3, \dots, m$ , где  $m$  – максимальное число появления события. Если закон этот закон есть образ  $(L)$  искомой функции, то ее оригинал в операторном исчислении будет иметь вид:

$$L^{-1} \left| \frac{(1-p)^n}{p^{v-1}} \right| = \frac{n! L_n^v(t) t^v}{\Gamma(n+v+1)}$$

где  $n!L_n^v(\tau)$  – оператор Лагерра от времени  $t$ ;  $\Gamma(n+v+1)$  –  $\Gamma$ -функция.

Но известно, что при  $v > -1$ , т.е. когда  $v = 0$ , можем записать:

$$\frac{n!L_n^v(t)t^v}{\Gamma(n+v+1)} = L_n^0(t)$$

Так как  $\Gamma(n+1) = n!$ , то получение оригинала в форме полиномов Лагерра, имеющих только действительные значения, соответствует решению дифференциального уравнения:

$$t \frac{d^2x}{dt^2} + (1-t) \frac{dx}{dt} + nt = 0 ,$$

которое следует рассматривать как уравнение диффузии, где  $X = \Gamma_{\text{ПС}}$ . Тем самым процесс отклонения величины  $D_M$  от пикнометрического значения  $D_{MВ}$  в эксперименте связи с нестационарным механизмом флуктуации дефектов, т.е. явлением диффузии. Следовало ожидать по аналогии с этим процессом, где явление дефектообразования может рассматриваться как броуновский колебательный процесс поляронов, что отклонение  $\Delta\theta = \theta_D^{\ominus} - \theta_D^{\text{М}}$  также будет определяться геометрическим законом распределения. Расчеты подтвердили это предположение: Критерий Бернштейна. Отклонение от  $1=0.500$ . Закон распределения – геометрический. Параметры закона:

Среднее = 2.000.

Дисперсия = 0.667.

Асимметрия = 0.0.

Экссесс = - 5.063.

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.450.

При этом вероятность безошибочного выбора геометрического закона распределения оказывается достаточно высокой: 0.550, а параметры закона близки параметрам закона для случая описания величины  $\Delta n$ , а

дисперсия для  $\Delta\theta$  даже меньше, чем для разброса величины  $\Delta n$ . Тем самым можно утверждать, что отклонение экспериментальных величин  $\theta_{ДЭ}$  от теоретически рассчитанных  $\theta_{ДМ}$  в каждом конкретном случае связано с диффузионным механизмом движения поляронов в фазах карбидов, а сами величины отклонений могут быть в точности предсказаны как произведение среднего значения моделируемой величины  $Y_M$  на значение функции распределения  $\Gamma_{ПС}$  для данного случая. В отношении отклонений температуры плавления, наблюдаемых в эксперименте  $T_{плд}$  и моделируемых значений  $T_{плм}$  т.е.  $\Delta_{пл} = T_{плэ} - T_{плм}$  были получены следующие результаты:

Критерий Бернштейна. Отклонение от  $1=0.700$ .

Закон распределения – Пуассона–Шарлье.

Параметры закона:

Среднее = 2.000.

Дисперсия = 4.000.

Асимметрия = 1.299.

Экцесс = - 3.656.

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения  $= 0.512$ , что свидетельствует о кинетическом механизме, приводящем к образованию отклонения  $T_{пл}$  от моделируемого значения  $T_{плэ}$ , уравнения которого аналогичны, однако в качестве функции распределения должен быть использован уже закон Пуассона–Шарлье. По существу весь экспериментальный и теоретический материал, полученный при анализе мезоструктуры карбидов переходных металлов, позволяет утверждать, во-первых, предлагаемая модель мезоструктуры вещества (КФМ – ТТ) применительно к описанию макроскопических физико-химических свойств не только пригодна для такого описания, но и дает возможность установить виды законов флуктуации экспериментально наблюдаемых величин, во-вторых, объяснить механизмы такой флуктуации по отношению к моделируемому стационарному закону рассчитываемого свойства как функции электронного строения и состава карбидной фазы, а, в-третьих, надеяться, что

аналогичные расчеты возможны и для описания механических свойств разнообразных видов сплавов и даже амальгам ртути или твердых растворов.

*Образование интерметаллидов в амальгаме. Компьютерная модель как функция электронного строения и механизм синтеза в мезоструктуре*

В литературе, с одной стороны, утверждается, что необходимым условием образования интерметаллического соединения (ИМС) из двух металлов в ртути является наличие незаполненных (полностью или частично) d- или s-оболочек хотя бы у одного металла, а с другой доказывається, что для предсказания возможности образования ИМС между двумя металлами в амальгаме требуются еще другие дополнительные сведения, кроме строения d- и s-оболочек их атомов. Подобного рода проблемная ситуация в области неорганической химии не нова. Так утверждается, что вообще «определение химического соединения на представлениях о молекулярном строении и понятиях теории химической связи вряд ли целесообразно», а с другой стороны, состав и свойство химической среды интерпретируются в рамках представлений химической связи как способа электронной коллективизации и локализации.

Для решения возникшей проблемной ситуации на примере образования ИМС в амальгаме представлялось целесообразным воспользоваться моделью мезоструктуры вещества (КФМ – ТТ), основные положения которой, апробированные в области неорганической и физической химии, нашли применение в конкретных расчетах.

Строилась на ЭВМ многофакторная линейная модель, аргументом которой служили значения сумм коэффициентов Чебышева соответствующих компонентов. Если для компонента А коэффициенты Чебышева принимали значения от  $Y_1$  до  $Y_{13}$  а для компонента В от  $Y_{14}$  до  $Y_{26}$  то аргументами, на которых строится функция, описывающая образование или отсутствие ИМС в амальгаме, являются (Таблица5):

$$X_1 = Y_1 + Y_{14}; X_2 = Y_2 + Y_{15}; \dots X_{13} = Y_{13} + Y_{26}$$

Физическое истолкование коэффициентов Чебышева как функции электронного строения компонентов разобраны ранее, а сам метод в аналогичном виде успешно использовался, например, при прогнозировании области и параметров расслаивания в бинарных системах с ограниченной растворимостью. В качестве искомого функции использовались сведения об образовании или отсутствии ИМС в амальгаме. На примере 94 бинарных систем эксперимента

было получено простое правило, позволяющее утверждать, что, если искомая функция  $G \geq 0.966$ , ИМС образуется между двумя металлами в амальгаме при комнатной температуре, а если  $G \leq 0.961$ , то нет (0). Значения  $0.966 \leq G \leq 0.961$ , заключенные в промежутке между этими значениями не позволят классифицировать образование или отсутствие образования (0) ИМС.

$$G = 10.700 X_4 + 60.198 X_5 + 0.027 X_{13} + 1.262$$

Смысл аргументов полученной линейной модели достаточно прост.

Аргумент  $X_{13}$  – есть сумма значений энергий Ферми ( $E_f$ , эВ) металлов компонентов А и В. Аргументы  $X_4$  и  $X_5$  соответствуют суммам коэффициентов Чебышева, описывающих инвариантное (1) и линейное (2) изменение валентных электронов А, В-атомов металлов для  $P_{01} - (d_{01})$  и  $P_{02} (d_{02})$  их подуровней. В табл.33 приведены значения коэффициентов Чебышева  $Y_4, Y_{17}, Y_5, Y_{18}, Y_{13}, Y_{26}$ . соответствующие  $P_{01}(d_{01}), P_{02}(d_{02}), E_f$  атомам А, В металлов и образующие аргументы:

$$X_4 = Y_4 + Y_{17}; \quad X_5 = Y_5 + Y_{18}; \quad X_{13} = Y_{13} + Y_{26}$$

Вклад включенных аргументов, рассчитанный методом включения, составил, соответственно, в ряду аргументов:  $X_4, X_5, X_{13}$  в %: 27,5; 24,9; 47,6. Максимальная относительная ошибка в определении образования ИМС в амальгаме между двумя металлами составляет, соответственно, по первому и второму компоненту 15 ÷ 19%, В табл.6 приведены результаты сопоставления литературных данных образования (1) ИМС между двумя металлами в амальгаме при комнатной температуре, отсутствия (0) ИМС с результатами прогноза, определяемого величиной  $G$ . Коэффициент корреляции модели достигает величины 0.90.

Тем самым решение проблемной ситуации в области образования ИМС между двумя металлами при комнатной температуре в мезоструктуре амальгамы в рамках компьютерного эксперимента может быть сформулировано следующим образом: Сумма значений энергии Ферми и энергий  $P_0(d_0)$  –подуровней атомов двух металлов есть необходимое и достаточное условие образования ИМС в амальгаме, когда по  $G \geq 0.966$ ; ИМС не образуется, если  $G \leq 0.961$ .

Критерий согласия Бернштейна  $D$ , используемый в качестве меры расхождения  $\Delta$  (табл.34), позволил установить, что отклонение величины  $D$  от 1 для указанной зависимости на примере анализа 94 бинарных систем не превышает 0.100, т.е. расхождение между эмпирическим

материалом литературы и теоретическим распределением  $G$  – носит случайный характер. На этом основании правило следует рассматривать как закон образования ИМС между двумя металлами в амальгаме при комнатной температуре.

Анализ статистической достоверности распределения величины  $\Delta G$  (табл. 6) позволил найти закон распределения ошибки с параметрами: среднее арифметическое 4,660; дисперсия =15,608; асимметрия 1,095; эксцесс 0.100. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения, который оказался геометрическим, составляет 0.028

Таблица 5

Значения коэффициентов Чебышева  $Y$  элементов для расчета образования ИМС в амальгаме \*

\*Для значений  $Y$  элементов в квадратных скобках приводится инвариантное значение (1). линейное (2) значение  $p_0(d_0)$  – подуровня соответствующего элемента, энергии Ферми  $E_F$ . Таблица коэффициентов Чебышева для большинства элементов приведена в приложении.

Элемент	$Y_4(Y_{17}) P_0(d_0)$	$Y_5(Y_{18}) P_{02}(d_{02})$	$Y_{13}(Y_{26}) E_F$
Co	-0,229	0,044	-5,17
Ga	-0,162	0,025	-7,48
Ge	-0,185	0,030	-4,35
Cu	-0,486	0,090	-11,42
Zn	0	0	-8,49
Sn	-0,094	0,014	-1,90
Au	-0,062	0,007	-6,8
Sb	-0,110	0,017	-2,04
Ag	-0,254	0,048	-4,62
In	-0,062	0,008	-4,76
Cd	-0,303	0,057	-10,88
Pb	-0,176	0,028	-4,80
Bi	-0,226	0,038	-5,44
Tl	-0,149	0,023	-6,39

Таблица 6

Результаты сопоставления литературных данных  
образования ИМС по правилу:

$G > \text{или} = 0,966$  – ИМС есть ;  $G < \text{или} = 0,961$  – ИМС нет.

\* Противоречие правила с литературными данными.

Система	G лит.	Грасчет	$\Delta G = \text{Глит.} - \text{Грасчет}$
Ge – Cu *	1	0,902	0,098
Co – Zn	1	1,115	-0,115
Sn – Cu	1	0,979	0,021
Ga – Cu *	1	0,736	0,237
Zn – Cu	1	0,966	0,034
Au – Cu	1	1,130	-0,130
Sb – Cu	1	0,984	-0,016
Zn – Ag	1	1,103	-0,103
Sb – Au	1	1,010	-0,010
Sn – Au	1	1,005	-0,005
Pb – Au	0	0,895	-0,895
Tl – Au	0	0,837	-0,837
Zn – Cd	0	0,938	-0,938
Bi – Cd	0	0,888	-0,888
Pb – Cd	0	0,841	-0,841
Sn – Cd	0	0,950	-0,950
Jn – Cd	0	0,855	-0,855
Jn – Zn	0	0,783	-0,783
Tl – Cd	0	0,745	-0,745
Pb – Jn	0	0,649	-0,649
Ga – Jn	0	0,543	-0,543
Tl – Pb	0	0,577	-0,577

Попытка обнаружения машинной закономерности между составом ИМС двух металлов в бинарных сплавах и в тройных амальгамах не увенчалась успехом. Для 145 исследуемых в этом плане составов коэффициент корреляции модели оказался очень низким и составил 21,8%. По-видимому такая корреляция действительно вообще отсутствует.

Правило об образовании ИМС двух металлов в бинарных сплавах и в тройных амальгамах ограничивается лишь тем, что в интервале каких-то значений  $A > G \geq B$  образуются ИМС данного состава как в бинарных сплавах, так и в амальгаме, а за пределами этого интервала образуются преимущественно только составы ИМС в бинарных сплавах. Тем более представляется интересным понять причины, по которым литературные данные об образовании ИМС между двумя металлами в амальгаме, большая часть которых соответствует составу 1 : 1, все же в ряде случаев отклоняются от обнаруженной машинной закономерности. С этой целью рассматривая изменение ИМС,  $G_0$  в амальгаме за время  $\tau$  и изменение этой

величины в слое амальгамы  $X$  радиусом  $R$ , можно написать дифференциальное уравнение при условиях  $G(X,0) = G_0(X)$ ;

$$G(+R, \tau) = G_c = \text{const}; \quad G(-R, \tau) = G_c = \text{const};$$

$$\frac{\delta G(x, \tau)}{\delta \tau} = D \frac{\delta^2 G(x, \tau)}{\delta x^2} \quad \text{где } D - \text{коэффициент диффузии.}$$

Решение этого уравнения при данных граничных условиях для относительной величины  $\theta$  будет иметь вид:

$$\theta = \frac{\Delta}{G_0 - G_c} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos M_n \frac{x}{R} \exp(-M_n^2 Fo^1), \quad (5.2.2)$$

где  $A_n = \frac{2}{M_n} (-1)^{n+1}$  – начальная амплитуда диффузии металла в

амальгаме;  $Fo^1 = \frac{D\tau}{R^2}$  – аналог критерия Фурье

$$; M_n = (2n - 1) \frac{\pi}{2}.$$

Важный результат показывает, что наблюдаемые в табл. 6 отклонения  $\Delta G$ , соответствуют геометрическому закону распределения случайной величины, являющиеся разницей между литературными данными и правилом образования ИМС связаны с механизмом диффузии металлов в амальгаме при комнатной температуре с постепенно затухающими амплитудами. Это явление известно в неорганической химии уже с давних пор под названием «ртутного сердца» Бредига и связывается со способностью металлов пассивироваться в амальгаме в зависимости от условий опыта. Тем самым становится понятным механизм отклонения образования ИМС в амальгаме от правила для данных мезоструктур по данным литературы. Не является неожиданным и сам факт периодического изменения искомого свойства в физико-химической системе. Энергия Гиббса и энтальпия образования соединений в двойных и тройных системах могут быть периодической функцией составной доли одного из компонентов. Тем самым реализуется тесная связь между геометрическими преобразованиями пространства и химическими превращениями вещества, что отстаивалось в свое время Н.С.Курнаковым.

## ЛИТЕРАТУРА

Кутолин С.А. Комарова С.Н. и др. *Компьютерное моделирование влияния давления» на электронное строение и физико-химические свойства тугоплавких соединений.-I. Электронное строение и физико-химические свойства карбидов переходных металлов.//Ж. физ. химии, 1984.-т.58,-вып.1.- С.139 -142.*