

Структурные фазовые переходы типа $B1-B2$ в ограниченных ионных кристаллах

© С.В. Карпенко, А.Х. Кяров*, А.И. Темроков

Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации
Кабардино-Балкарского научного центра Российской академии наук,
360000 Нальчик, Россия

* Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004 Нальчик, Россия

E-mail: sv_karpenko@mail333.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 июня 2005 г.)

Изучены свойства структурных фазовых переходов, происходящих в условиях высоких давлений. В рамках метода функционала плотности проведен расчет давлений $B1-B2$ -переходов для щелочно-галлоидных кристаллов малых размеров в зависимости от размера кристалла. Обнаружен размерный эффект $B1-B2$ -перехода — возрастание давления перехода при уменьшении радиуса кристаллического зерна для всех исследованных галлоидных соединений, за исключением фторида лития, для которого данная зависимость оказалась обратной.

PACS: 64.70.Kb, 62.50.+p

1. Введение

Построение статистической теории фазовых переходов является одной из наиболее важных задач современной статистической физики. Полиморфные превращения представляют собой фазовые переходы первого рода, протекающие с изменением структуры твердых кристаллов. Как показали экспериментальные исследования Бриджмена, Шеффера и др. [1–5], полиморфные превращения наблюдаются во многих кристаллах. Так, Бриджмен [5] из 150 исследованных им веществ примерно у сорока обнаружил подобные переходы при температурах от 20 до 200°C и давлениях до 12 kbar. Подробные обзоры современных работ [3,6–9] показывают, что структурные фазовые превращения встречаются у большинства кристаллических веществ.

Выбор типа решетки ионных кристаллов определяется соотношением ионных радиусов. Причем катионы обычно бывают меньших размеров, чем анионы, поэтому в ионных кристаллах катионы располагаются в пустотах, образованных при плотной упаковке более крупных анионов. Если же размеры катионов настолько велики, что они не помещаются в этих пустотах, то в этом случае катионы несколько раздвигают анионы, разрыхляя их плотную упаковку. Например, кристаллы хлористого натрия имеют структуру типа $B1$ вследствие того, что размеры иона хлора ($r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$) почти вдвое превышают размеры иона натрия ($r_{Na} = 0.98 \text{ \AA}$). При таком соотношении ионных радиусов в центре кубической ячейки хлористого натрия свободное пространство оказывается недостаточным для размещения еще одного иона. Иначе обстоит дело с кристаллом хлористого цезия. Размеры ионов хлора и цезия близки (1.81 и 1.65 Å), поэтому пространство в центре элементарного куба оказывается достаточным для размещения еще одного иона и энергетически выгоднее становится бо-

лее плотно упакованная $B2$ -структура. Иллюстрацией определяющего значения соотношения ионных радиусов при выборе типа решетки ионного кристалла служит тот факт, что если под влиянием внешних воздействий (температура, давление) это соотношение существенно изменится, то изменится и кристаллическая структура данного ионного соединения.

С повышением температуры радиус аниона увеличивается быстрее, чем радиус катиона, вследствие чего происходит увеличение разности размеров ионных радиусов. Поэтому некоторые кристаллы (например, хлористый цезий и хлористый рубидий) при повышении температуры изменяют свою кристаллическую структуру: из $B2$ -структуры перестраиваются в $B1$ -структуру. Обратная перестройка наблюдается при увеличении давления, когда радиус аниона уменьшается быстрее, чем радиус катиона (происходит сближение размеров ионных радиусов, которое может привести к трансформации решетки типа $B1 \rightarrow B2$). Такого рода перестройки кристаллической структуры при повышении давления переводят кристалл в состояние с решеткой типа CsCl. При дальнейшем увеличении давления возможен переход кристалла в металлизированное состояние [10–12].

Настоящая работа посвящена исследованию свойств структурных фазовых превращений в ионных кристаллах в условиях высоких давлений в рамках метода функционала плотности (МФП) [10]. В течение последних двадцати лет наблюдается неослабевающий интерес к теории функционала плотности и как к физической концепции, и как к практическому методу изучения свойств многочастичных систем. Необходимо заметить, что проблема фазовых превращений в кристаллах малого размера (в частности, в тонких пленках) только начинает интенсивно разрабатываться, поэтому использование МФП в ее решении может оказаться особенно полезным.

2. Термодинамика $B1-B2$ перехода

При полиморфном $B1-B2$ -переходе само преобразование осуществляется при пересечении кривых зависимости термодинамического потенциала от внешнего давления. На рис. 1 показано поведение термодинамического потенциала кристалла хлорида натрия в зависимости от приложенного внешнего давления [3]. При нулевом давлении устойчивой является фаза со структурой типа NaCl; при давлении p_0 термодинамические потенциалы G_1 и G_2 диэлектрических $B1$ - и $B2$ -фаз со структурами NaCl и CsCl пересекаются (точка пересечения соответствует давлению фазового перехода); с повышением давления становится устойчивой фаза со структурой типа CsCl.

Термодинамический потенциал обеих фаз бесконечно кристалла, находящегося в условиях гидростатического сжатия, при температуре абсолютного нуля может быть представлен в виде

$$G_{B1}(R) = U_{B1}(R_1) - \frac{\alpha_{\mu 1}}{R} + pV_1, \quad (1a)$$

$$G_{B2}(R) = U_{B2}(R_2) - \frac{\alpha_{\mu 2}}{R} + pV_2, \quad (1b)$$

где $\alpha_{\mu 1} = 1.747558$, $\alpha_{\mu 2} = 1.76268$ — постоянные Маделунга $B1$ - и $B2$ -структур соответственно, R_1 , R_2 — расстояния между ближайшими соседями в этих модификациях, $V_1 = 2R_1^3$, $V_2 = (8/3\sqrt{3})R_2^3$ — объем элементарной ячейки в фазах $B1$ - и $B2$ - соответственно, $U_{B1}(R_1)$, $U_{B2}(R_2)$ — потенциалы парного взаимодействия ионов. Как следует из соотношений (1), точность вычисления термодинамического потенциала, а следовательно, и характеристик полиморфного перехода (в том числе и когезионных) зависит от близости используемого потенциала парного взаимодействия ионов $U(B)$ к экспериментальным значениям. В данной работе использовались парные потенциалы, полученные самоогласованным образом в рамках теории неоднородного электронного газа [13]. Остановимся немного подробнее на методе расчета межатомных потенциалов.

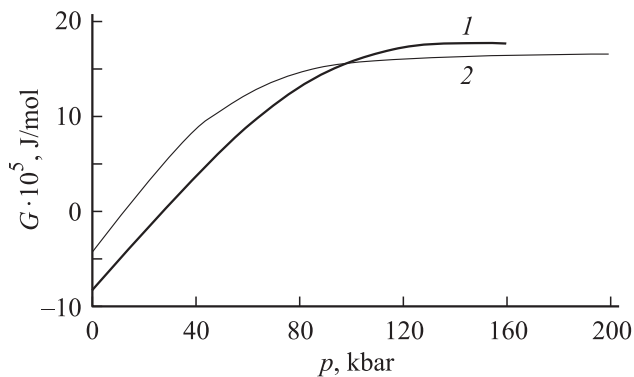


Рис. 1. Зависимость термодинамических потенциалов от давления для кристалла NaCl, находящегося в диэлектрической фазе со структурами решетки типа NaCl (1) и CsCl (2).

При расчетах парных потенциалов для систем с заполненными оболочками мы опирались на модель, предложенную Гордоном и Кимом [14], показавшую пригодность формализма метода функционала электронной плотности для большого числа систем и в большом интервале межатомных расстояний. Основное отличие используемой модели в рамках МФП от модели Гордона–Кима при расчетах парных потенциалов связано с выбором электронной плотности изолированных атомов. В случае МФП это электронные плотности, близкие к хартри-фоковским, минимизирующие функционал энергии и полученные вариационным методом, в то время как в модели Гордона–Кима это точные хартри-фоковские электронные плотности.

Основные приближения данной модели сводятся к следующему.

1) Предполагается, что отсутствует перераспределение электронов у взаимодействующих атомов при их сближении друг с другом. Электронная плотность аддитивна, т.е. полная электронная плотность двух и более атомов в пространстве есть просто сумма отдельных атомных плотностей. Очевидно, что в рамках такого приближения ковалентная связь не может быть описана. Во всех остальных случаях, как показывают расчеты методом Хартри–Фока [14] полная плотность электронов в пространстве отличается от суммы плотностей отдельных атомов не более чем на 10% [14,15].

2) Энергия взаимодействия включает в себя кулоновскую часть, а также кинетический, обменный и корреляционный вклады в локальном приближении. Приближение локальной однородности электронного газа хорошо выполняется для внешних частей электронных оболочек, перекрывание которых вносит основной вклад в энергию парного взаимодействия.

3) Электронная плотность отдельных атомов берется по Хартри–Фоку. Энергия кулоновского взаимодействия имеет вид

$$V_c = \frac{Z_a Z_b}{R} + \iint \frac{\rho_a(\mathbf{r}_1)\rho_b(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 - Z_b \int \frac{\rho_a(\mathbf{r}_1)}{r_{1b}} d^3r_1 - Z_a \int \frac{\rho_b(\mathbf{r}_2)}{r_{2a}} d^3r_2,$$

где $\rho_{a,b}$ и $Z_{a,b}$ — электронные плотности и заряды двух атомов.

Некулоновская часть потенциала взаимодействия рассчитывается по формуле

$$V = \int d^3r \{ (\rho_a + \rho_b) E_G(\rho_a + \rho_b) - \rho_a E_G(\rho_a) - \rho_b E_G(\rho_b) \},$$

где плотность энергии E_G (в атомных единицах) есть

$$E_G(\rho) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} + E_{\text{corr}}.$$

Здесь E_{corr} — корреляционная энергия.

Таблица 1. Давление полиморфного превращения щелочно-галогидных кристаллов бесконечного размера

Кристалл	p_0 , kbar					
	Gordon, Kim [14]	Cohen, Gordon [15]	Жданов, Поляков [16]	Wedephol [10]	Наст. раб.	Эксперимент
LiF	550	2900	400	–	440	100–310
LiCl	160	980	–	–	249	110–140
LiBr	110	924	110	–	102	70–105
NaF	142	326	–	245	404	170–200
NaCl	49	107	190	290	138	100–250
NaBr	35	79	–	–	45	30–55
KF	51	85	–	–	89	20–100
KCl	21	34	–	110	29	20–35
KBr	19	23	24	80	29	18–35
RbF	32	65	–	–	34	12–100
RbCl	16	17.1	22	–	17	5–30
RbBr	12.4	9.7	13	–	14	5–25

Таким образом, метод функционала электронной плотности выступает как самосогласованная модель, так как электронные плотности изолированных атомов находятся с использованием принципа Ритца внутри самой модели. При расчетах [10,13] наблюдается систематическое приближение результатов к эксперименту по сравнению с моделью Гордона–Кима, особенно для энергии диссоциации. Для аппроксимации численно заданных потенциалов использовалась гладкая функция, непрерывная с ее производными до второго порядка включительно.

В расчетах учитывалось взаимодействие ионов семи координационных сфер. Вследствие этого величины $U_{B1}(R_1)$ и $U_{B2}(R_2)$ можно представить в виде

$$U^{(i)}(R) = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}), \quad (2)$$

где $a_k = R_k/R_0$ — отношение радиуса k -й координационной сферы к радиусу первой координационной сферы, N_k — координационное число; индекс i нумерует обе фазы (В1 или В2). Как известно, при температуре абсолютного нуля давление связано с энергией соотношением

$$p = -\frac{\partial U^{(i)}}{\partial V^{(i)}}. \quad (3)$$

Тогда, учитывая проведенное суммирование потенциала (2) по семи координационным сферам, выражение для давления можно переписать в следующем виде:

$$p = -\frac{\partial}{\partial V^{(i)}} \left[\sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) \right]. \quad (4)$$

Теперь можно записать окончательное выражение для термодинамического потенциала бесконечного кристалла, находящегося в условиях гидростатического сжатия

при $T = 0$ К,

$$G_{Bi} = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) - V^{(i)} \frac{\partial}{\partial V^{(i)}} \left[\sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) \right] - \frac{\alpha_{\mu}^{(i)}}{R^{(i)}}. \quad (5)$$

Индекс i в выражении (5) нумерует кристаллические модификации: $i = 1$ для фазы со структурой типа NaCl, $i = 2$ для фазы со структурой типа CsCl.

Минимизируя термодинамический потенциал и вычисляя межионное расстояние при данном внешнем давлении, можно определить изменение термодинамического потенциала кристалла

$$\Delta G = G_{B2} - G_{B1}.$$

Отметим, что расчет проводился на ЭВМ с использованием метода градиентного спуска.

До тех пор пока внешнее давление меньше давления полиморфного перехода p_0 , более стабильной является фаза В1 (структура типа NaCl), так как $\Delta G > 0$. В малой окрестности точки перехода $\Delta G \approx 0$ и обе фазы „находятся в равновесии“. Когда внешнее давление становится больше, чем давление полиморфного превращения, $\Delta G < 0$ и более стабильной становится фаза В2 (структура типа CsCl). Как уже упоминалось ранее, в точке фазового перехода термодинамические потенциалы обеих модификаций равны. Поэтому, обозначая давление, при котором осуществляется переход, как p_0 , получим следующее условие осуществления полиморфного превращения:

$$G_1(p_0) = G_2(p_0). \quad (6)$$

При расчете давления полиморфного превращения на ЭВМ точка фазового перехода определялась с заданной

точностью из уравнения

$$|G_1(p_0) - G_2(p_0)| < \varepsilon, \quad (7)$$

где ε — задаваемая точность вычислений. Величина ε выбиралась таким образом, чтобы давление перехода можно было определить с точностью до 1 kbar.

В табл. 1 приведены результаты расчета давления $B1-B2$ -перехода по описанной выше процедуре для ряда бесконечных щелочно-галлоидных кристаллов. Проанализируем данные табл. 1. Очевидно, что результаты настоящей работы в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными. Исключение составляют кристаллы LiF и $LiCl$, для которых получено завышенное значение давления перехода. Для кристаллов KCl , KBr , $RbCl$ и $RbBr$ малая разность энергий фаз $B1$ и $B2$ приводит к колебаниям теоретических значений давления полиморфного превращения, что детально описано Гордоном и Кимом [14,15]. В экспериментах Альтшулера [4] для названных кристаллов при их динамическом сжатии в области давления перехода был обнаружен метастабильный диапазон, обусловленный кинетическими эффектами. У всех упомянутых кристаллов зарегистрировано относительно большое изменение объема при сжатии до давления фазового превращения.

Остановимся более подробно на свойствах полиморфного перехода для фторидов лития и натрия. Для кристалла NaF фазовый переход экспериментально достоверно не был зарегистрирован при давлениях вплоть до 250 kbar. Полученное в настоящей работе значение $p_0 = 404$ kbar соответствует характерным давлениям полиморфного превращения для подобных систем: экспериментальное значение давления перехода для кристалла хлорида натрия составляет 250–300 kbar, а фазовое превращение у фторидов происходит при более высоких давлениях, чем у хлоридов. Заметим, что данные Гордона и Кима [14,15], Жданова и Полякова [16] явно занижены по сравнению с экспериментальными значениями.

Для большинства щелочно-галлоидных кристаллов учет вкладов соседей третьей и четвертой координационных сфер ведет к увеличению стабильности структуры. Для фторида лития же учет взаимодействия соседей уже третьего порядка в $B1$ -фазе приводит к уменьшению стабильности данной модификации. Согласно результатам некоторых работ [17–19], для кристаллов с малой постоянной решетки (в том числе и для фторида лития) важную роль играют неаддитивные трехчастичные ионные взаимодействия, а также ковалентные эффекты. Поэтому полученное значение $p_0(LiF) = 440$ kbar является достаточно приближенным. Отметим, что в [14] при учете взаимодействий ионов второй координационной сферы в $B1$ -фазе и третьей координационной сферы в $B2$ -фазе для фторида лития было получено существенно завышенное значение давления перехода: $p_0 \approx 2500$ kbar. Данные [16], рассчитанные при учете взаимодействия только ближайших соседей, гораздо ближе к результатам настоящей работы.

3. Особенности полиморфных превращений в ионных кристаллах малых размеров

Перейдем к рассмотрению структурных фазовых переходов в ионных кристаллах малых размеров. Следует особо отметить важность изучения свойств малых кристаллических частиц в связи с активным развитием физики ультрадисперсных систем [20,21] и широким применением в технике подобных материалов. Среди перспективных областей применения поверхностей малых частиц можно отметить использование ультрадисперсных катализаторов химических процессов с обсуждаемой сейчас возможностью управления удельными долями граней различной ориентации [3].

Если переходить к рассмотрению полиморфных превращений в ионных кристаллах конечных размеров, то в выражение для термодинамического потенциала (5) необходимо добавить член, описывающий поверхностную энергию кристалла

$$G_{Bi} = G_{Bi}^{(V)} + G_{Bi}^{(S)}, \quad (8)$$

где $G_{Bi}^{(V)}$ — объемная часть термодинамического потенциала, $G_{Bi}^{(S)}$ — его поверхностная часть. Причем

$$G_{Bi}^{(S)} = 4\pi r^2 k \sigma,$$

где σ — удельная свободная поверхностная энергия (далее поверхностная энергия), r — радиус „кристаллического зерна“, k — численный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от идеальной сферической (в случае идеального сферического кристалла $k = 1$).

Таким образом, необходимо предварительно провести расчет поверхностной энергии обеих фаз ($B1$ и $B2$), чтобы можно было вычислить термодинамический потенциал (8) и рассчитать давление полиморфного превращения по описанной выше схеме.

Согласно данным Гиббса [22], свободная энергия однокомпонентной двухфазной системы при абсолютной температуре T в объеме $V = V_I + V_{II}$ с плоской межфазной границей при выборе эквимолекулярной разделяющей поверхности записывается в виде

$$F = F_I + F_{II} + \sigma A.$$

Здесь F_I и F_{II} — свободные энергии однородных фаз, определяемые соотношением

$$-F_i = V_i \varphi_i, \quad i = I, II,$$

где φ_i — объемные плотности свободной энергии в однородных фазах, A — площадь поверхности, σ — плотность избыточной поверхностной свободной энергии.

В соответствии с определением Гиббса [22] для плотности избыточной поверхностной энергии $\sigma(hkl)$ при

Таблица 2. Поверхностная энергия В1- и В2-модификаций щелочно-галлоидных кристаллов

Кристалл	$\sigma \cdot 10^{-3}, \text{ J/m}^2$				
	В1-модификация			В2-модификация	
	Темроков, Дедков [10]	Benson, Yun [23]	Наст. раб.	Szasz [10]	Наст. раб.
LiF	465	289	392	461	537
LiCl	–	230	271	332	318
LiBr	–	207	244	301	309
NaF	287	266	279	356	337
NaCl	280	211	260	337	318
NaBr	189	192	174	220	231
KF	233	226	257	313	320
KCl	177	175	185	234	228
KBr	170	159	162	210	211
RbF	224	213	237	320	308
RbCl	275	166	191	227	224
RbBr	178	150	140	215	202

температуре абсолютного нуля имеем

$$\sigma(hkl) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} (W_j^{(i)} - W_{\infty}^{(i)}) n_j(hkl), \quad (9)$$

где $\sigma(hkl)$ — плотность поверхностной энергии грани (hkl) , $W_j^{(i)}$ — энергия одной частицы в j -м слое, обусловленная i -м типом сил межслойного взаимодействия, $W_{\infty}^{(i)}$ — то же в объеме кристалла, $n_j(hkl)$ — число частиц в j -й плоскости на единицу площади.

Остановимся немного подробнее на используемом приближении. Одним из недостатков гиббсовского подхода является произвол в выборе разделяющей плоскости. В силу этого значение плотности поверхностной энергии $\sigma(hkl)$ зависит от того, где выбирается граница раздела кристалла, так как на разных плоскостях плотность частиц оказывается различной. Этот факт был отмечен Бенсоном и Юном [23]. Метод, позволяющий избежать данной неопределенности, был развит в [24]. Суть этого метода заключается в том, что кристалл разбивается на плоские сетки и суммирование в выражении для плотности поверхностной энергии производится по совокупности таких сеток. Далее используется именно такой подход к расчету поверхностной энергии и поверхностного натяжения ионных кристаллов.

Заметим, что расчет проводился в нулевом приближении, т.е. без учета поверхностных искажений кристаллической решетки. Справедливость такого приближения подтверждается тем, что учет поверхностных искажений при расчете $\sigma(hkl)$ приводит к малым поправкам численных значений поверхностной энергии, что несущественно для расчета характеристик В1–В2-перехода в ограниченных кристаллах.

В используемом в предлагаемой работе нулевом приближении выражение (9) принимает вид

$$\sigma(hkl) = n_0(hkl) \sum_i (W_0^{(i)} - W_{\infty}^{(i)}). \quad (10)$$

Рассмотрим плоскую сетку внутри бесконечного твердого тела. Очевидно, что для неискаженного кристалла

$$W_{\infty}^{(i)} = W_S^{(i)} + 2W_{V/2}^{(i)}, \quad (11)$$

где $W_S^{(i)}$ — энергия одной частицы на сетке, обусловленная i -м типом сил взаимодействия данной частицы со всеми остальными частицами данной плоскости, $W_{V/2}^{(i)}$ — энергия этой же частицы, определяемая взаимодействием со всеми частицами на всех плоскостях, лежащих выше или ниже данной. Таким образом, энергия одной частицы на поверхностной плоскости неискаженного кристалла равна

$$W_0^{(i)} = W_S^{(i)} + W_{V/2}^{(i)}. \quad (12)$$

Исключая из (11) и (12) $W_{V/2}^{(i)}$ и подставляя в (10), получим

$$\sigma(hkl) = \frac{1}{2} n_0(hkl) \sum_i (W_S^{(i)} - W_{\infty}^{(i)}). \quad (13)$$

Введем обозначение $\beta^{(i)} = \frac{W_S^{(i)}}{W_{\infty}^{(i)}} = \frac{A_S^{(i)}}{A_V^{(i)}}$ — отношение сумм по бесконечной плоской сетке и бесконечной решетке для i -го типа сил взаимодействия ионов. Тогда выражение (13) запишется в виде

$$\sigma(hkl) = \frac{1}{2} n_0(hkl) \sum_i (\beta^{(i)} - 1) W_{\infty}^{(i)}. \quad (14)$$

В частности, для кулоновских сил β есть отношение постоянной Маделунга для плоской сетки к постоянной Маделунга для объемной решетки. Для остальных сил величина β представляет собой отношение быстро сходящихся рядов, суммирование которых не представляет труда.

В табл. 2 приведены результаты расчета поверхностной энергии для ряда щелочно-галлоидных кристаллов, полученные с использованием соотношения (14). Отметим, что данные по В1-модификации относятся к грани (100), а по В2-модификации — к грани (110), так как при нулевом внешнем давлении и температуре эти грани обладают минимальной поверхностной энергией [25].

Следовательно, для кристалла конечных размеров термодинамический потенциал (5) принимает вид

$$G_{B1} = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)} (a_k^{(i)} R^{(i)}) - V^{(i)} \frac{\partial}{\partial V^{(i)}} \left[\sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)} (a_k^{(i)} R^{(i)}) \right] - \frac{\alpha_{\mu}^{(i)}}{R^{(i)}} + 4\pi r^2 k \sigma,$$

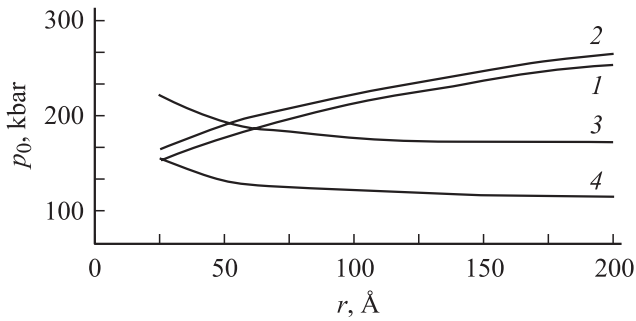


Рис. 2. Зависимость давления $B1$ – $B2$ -фазового перехода галоидных солей лития от размера кристалла. 1 — LiK ($k = 1$), 2 — LiK ($k = 2$), 3 — LiCl, 4 — LiBr.

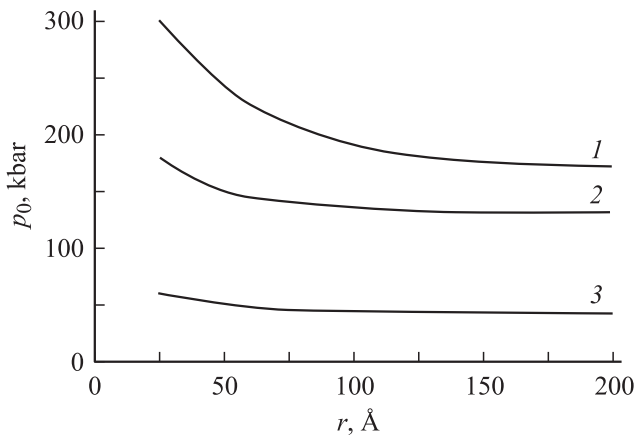


Рис. 3. Зависимость давления $B1$ – $B2$ -фазового перехода галоидных солей натрия от размера кристалла. 1 — NaF, 2 — NaCl, 3 — NaBr.

где поверхностная энергия определяется выражением (14). Следовательно,

$$G_{Bi} = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)} \left(a_k^{(i)} R^{(i)} \right) - V^{(i)} \frac{\partial}{\partial V^{(i)}} \left[\sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)} \left(a_k^{(i)} R^{(i)} \right) \right] - \frac{\alpha_\mu^{(i)}}{R^{(i)}} + 2\pi r^2 k n_0 (hkl) \sum_i \left(\beta^{(i)} - 1 \right) W_\infty^{(i)}.$$

Далее расчет давления $B1$ – $B2$ -перехода проводился по описанной ранее схеме [25]: в точке фазового превращения термодинамические потенциалы модификаций равны, и в результате численного решения на ЭВМ уравнения

$$G_{B1} = G_{B2}$$

определяется давление перехода p_0 в зависимости от размера кристалла r .

На рис. 2–5 приведены зависимости давления $B1$ – $B2$ -фазового превращения от размера кристалла. На этих рисунках представлен лишь случай идеального сферического кристаллического зерна ($k = 1$), так как в случае неидеального кристалла ($k = 2$) наблюдается только увеличение давления перехода. Причем такая ситуация имеет место для всех рассмотренных кристаллов. В качестве иллюстрации на рис. 2 показан график зависимости $p_0(r)$ для кристалла LiF при $k = 2$. В остальных случаях ситуация аналогичная. Отметим, что наиболее резко размерный эффект проявляется для соединений лития. Например, для фторида лития давление полиморфного превращения для кристалла с $r_1 = 25 \text{ \AA}$ и $r_2 = 250 \text{ \AA}$ отличается на величину $\Delta p = 113 \text{ kbar}$, что составляет около 25% от значения давления перехода для бесконечного кристалла; для кристаллов хлорида и бромидов лития соответственно имеем $\Delta p_1 = 61 \text{ kbar}$ и $\Delta p_2 = 45 \text{ kbar}$. Для соединений натрия и калия такой резкой зависимости нет, а для солей рубидия максимальная разность давлений перехода составляет лишь 11 kbar (для кристалла RbF).

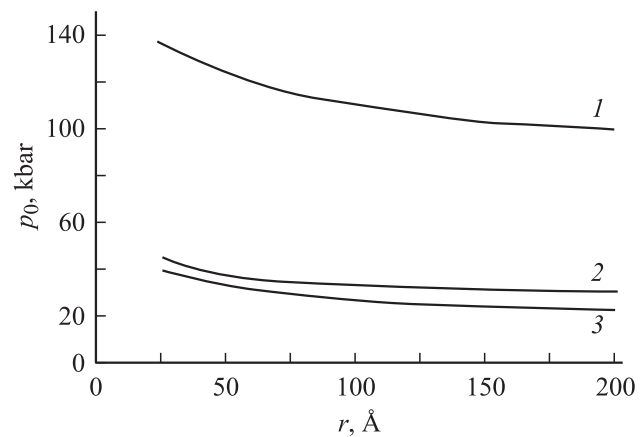


Рис. 4. Зависимость давления $B1$ – $B2$ -фазового перехода галоидных солей калия от размера кристалла. 1 — KF, 2 — KCl, 3 — KBr.

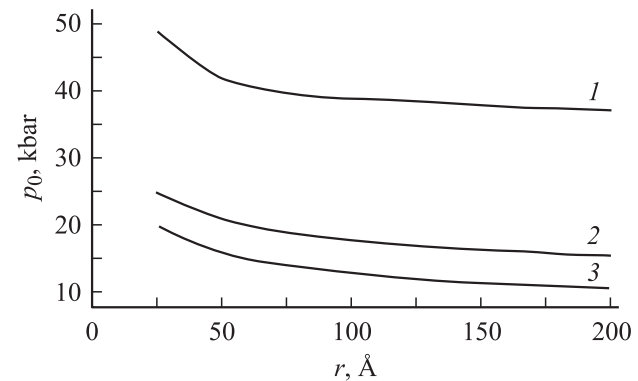


Рис. 5. Зависимость давления $B1$ – $B2$ -фазового перехода галоидных солей рубидия от размера кристалла. 1 — RbF, 2 — RbCl, 3 — RbBr.

4. Заключение

Анализ результатов расчета показывает, что для всех щелочно-галогидных кристаллов, за исключением фторида лития, давление полиморфного превращения возрастает при уменьшении размера кристалла. Причем для несферического кристалла ($k = 2$) давление перехода оказывается в среднем на 8–10% выше, чем для идеального сферического кристалла ($k = 1$). Для кристалла фторида лития ситуация прямо противоположная: при уменьшении размера кристалла давление $B1-B2$ -перехода уменьшается. Такое anomalous поведение кристалла LiF связано с различием энергии когезии кристаллической решетки: для фторида лития когезионная энергия значительно больше, чем для остальных представителей галогидного ряда. Этот факт в свою очередь приводит к более высокому значению давления полиморфного превращения для кристалла LiF бесконечно большого размера. Как показывают расчеты поверхностной энергии ионных кристаллов при высоких давлениях [25], поверхностная энергия кристалла фторида лития при таких условиях в фазе со структурой типа CsCl ($B2$) меньше, чем в фазе со структурой типа NaCl ($B1$), поэтому поверхностный вклад $G^{(S)}$ в термодинамический потенциал „ускоряет“ фазовый переход (так как система стремится перейти в состояние с минимумом энергии), снижая давление полиморфного превращения. Для всех остальных щелочно-галогидных кристаллов размерный эффект приводит к возрастанию давления $B1-B2$ -перехода при уменьшении размера кристалла.

Список литературы

- [1] Структурные фазовые переходы в кристаллах под воздействием высокого давления / Под ред. К.С. Александрова. Наука, Новосибирск (1982). 140 с.
- [2] Л.Р. Верещагин, С.С. Кабалкина. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. Наука, М. (1979). 284 с.
- [3] Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. акад. В.Е. Фортова, Л.В. Альтшулера, Р.Ф. Трунина, А.И. Фунтикова. Наука, М. (2000). 425 с.
- [4] Л.В. Альтшулер. УФН **85**, 2, 197 (1965).
- [5] P.W. Bridgman. The Physics of High Pressure. London (1949). 320 p.
- [6] Э.И. Эстрин. Материаловедение **9**, 11 (1999).
- [7] З.С. Бэрри, Б.М. Смирнов. ЖЭТФ **117**, 3, 562 (2000).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ЖЭТФ **113**, 6, 2193 (1998).
- [9] Р.Ф. Трунин. УФН **171**, 4, 387 (2001).
- [10] В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Дедков, А.И. Темроков. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. Наука, М. (1982). 160 с.
- [11] J.L. Feldman, V.M. Klein, M.I. Mehl. Phys. Rev. B **42**, 5, 2752 (1990).
- [12] С.В. Карпенко, А.П. Савинцев, А.И. Темроков. Докл. РАН **388**, 1, 41 (2003).
- [13] А.Х. Кяров, А.И. Темроков. Изв. вузов. Физика **6**, 3 (1994).

- [14] Y.S. Kim, R.G. Gordon. J. Chem. Phys. **60**, 10, 4332 (1974).
- [15] A.Y. Cohen, R.G. Gordon. Phys. Rev. B **12**, 8, 3228 (1975).
- [16] В.А. Жданов, В.В. Поляков. Изв. вузов. Физика **1**, 101 (1976).
- [17] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. Мир, М. (1987). 400 с.
- [18] В.А. Плотников, Ю.И. Паскаль. Изв. вузов. Физика **5**, 49 (1997).
- [19] С.Н. Вальковский, В.Н. Ерофеев, Г.И. Пересада, Е.Г. Понятовский. ФТТ **34**, 2, 360 (1992).
- [20] И.Д. Марохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрушин. УФН **133**, 3, 653 (1981).
- [21] Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. Наука, М. (1986). 366 с.
- [22] Д.В. Гиббс. Термодинамические работы. ИЛ, М. (1950). 492 с.
- [23] G.G. Benson, K.S. Yun. J. Chem. Phys. **42**, 9, 3085 (1965).
- [24] А.И. Темроков. ТВТ **38**, 4, 573 (2000).
- [25] С.В. Карпенко, А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Д.Л. Винокурский. Кристаллография **47**, 2, 326 (2002).