

О барической фрагментации кристалла

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

E-mail: musa@dinet.ru

(Поступила в Редакцию 10 сентября 2002 г.)

Получено выражение для энергии связи (E_b) N атомов в параллелепипеде с произвольной формой поверхности и микроструктурой. Отношение длины бокового ребра к длине ребра основания (f) определяет форму системы. Показано, что функция $E_b(f)$ для любого N имеет экстремум при $f = 1$, что соответствует системе в форме куба. При этом если внешнее давление (P) ниже некоторого „граничного“ значения (P_0), то функция $E_b(f)$ имеет минимум, а если $P > P_0$, то максимум при $f = 1$. Это приводит к тому, что при $P > P_0$ должно происходить экзотермическое дробление кристалла на фрагменты тем меньшего размера, чем больше разность $P - P_0$. При этом образующиеся фрагменты стремятся иметь максимально возможную площадь поверхности. Указаны экспериментальные работы, результаты которых подтверждают существование экзотермической фрагментации кристалла под давлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-33301).

Известно, что первое координационное число k_n для атома на поверхности существенно меньше, чем для атома в объеме [1–8]. Поэтому среднее (по всем N атомам) значение координационного числа $\langle k_n \rangle$ зависит не только от размера, но и от формы нанокристалла [7,8]. А поскольку именно зависимость $\langle k_n \rangle(N)$ определяет величину энергии связи E_b атомов в нанокристалле [1–6], различие в функциональных видах $\langle k_n \rangle(N)$ для нанокристаллов с различными формами поверхности может приводить к тому, что при одних условиях энергетически выгоднее образование нанокристалла с минимальной площадью поверхности, а при других — с максимальной. При каких же условиях минимум значения $E_b(N)$ ведет к максимально возможной площади поверхности (т.е. к дендритизации) нанокристалла? Для ответа на этот вопрос в данной работе получена зависимость $E_b(N)$ от размера и формы нанокристалла с произвольным числом атомов.

Рассмотрим одномерную цепь из N атомов, где расстояние между центрами ближайших соседей равно c . Пусть B некоторое (линейное) свойство атома, лежащего внутри цепи и имеющего двух ближайших соседей, A — аналогичное свойство для граничного атома, который имеет только одного соседа. Тогда для среднего (по всем N атомам цепи) значения $\langle B_1 \rangle$ получим

$$\langle B_1 \rangle = B - (2/N)(B - A). \quad (1)$$

Рассмотрим двумерную прямоугольную систему из N атомов, из которых N_{po} лежат в основании, а $N_{ps} = fN_{po}$ — на боковой стороне. Для общего числа атомов в такой системе имеем $N = fN_{po}^2/\alpha_2$, где $f = N_{ps}/N_{po}$ — параметр формы, α_2 — параметр микроструктуры, зависящий от типа упаковки регулярной двумерной решетки атомов. Таким образом, для $\langle B_2 \rangle$ получаем $2N\langle B_2 \rangle = [N - 2(N_{fo} + N_{fs}) - 4]2B + 2(N_{fo} + N_{fs})(B + A) + 8A$, где $N_{fo} = N_{po} - 2$,

$N_{fs} = N_{ps} - 2$ — числа атомов, лежащих на основании и на боковой стороне (без учета крайних атомов). Тогда для двумерного прямоугольника легко получить

$$\langle B_2 \rangle = B - (\alpha_2/f)^{1/2}[(1+f)/N^{1/2}](B - A). \quad (2)$$

Применяя аналогичную процедуру для трехмерного прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием ($N = (f/\alpha_3)N_{po}^3$), получим

$$\langle B_3 \rangle = B - (\alpha_3/f)^{2/3}[(2f+1)/3N^{1/3}]2(B - A). \quad (3)$$

Сопоставляя (1)–(3), для общего n -мерного случая можно принять

$$\langle B_n \rangle = B - (\alpha_n/f)^{(n-1)/n} \{[(n-1)f+1]/nN^{1/n}\} 2(B - A). \quad (4)$$

Для параметра микроструктуры α_n легко получить $\alpha_1 \equiv 1$, $\alpha_2 = \pi/4k_y(2)$, $\alpha_3 = \pi/6k_y(3)$. Здесь $k_y(n)$ — коэффициент упаковки структуры атомов: $0 < k_y(n) < 1$.

Используя (4), найдем среднее координационное число в n -мерном нанокристалле. Атом внутри объема имеет (в среднем на линейное направление) $B = k_n/n$ ближайших соседей, а на границе — $A = k_n/2n$. Тогда для величины относительного значения среднего координационного числа получаем

$$k_n^* = \langle k_n \rangle / k_n = 1 - [F_n(f)\alpha_n^{n-1}/N]^{1/n},$$

$$F_n(f) = [(n-1)f+1]^n/n^n f^{n-1}. \quad (5)$$

Функция формы $F_n(f)$ достигает минимума при n -мерной кубической форме системы: $F_n(f=1) = 1$. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) нанокристаллов величина функции формы больше единицы: $F_n(f \neq 1) > 1$.

Проверка (5) путем сопоставления с результатами прямого вычисления значения $\langle k_n \rangle$ для нанокристаллов с квадратной ($n = 2$) и кубической ($n = 3$) решетками показала точное совпадение для всех возможных форм поверхности. Выражение (5) является более точным, чем выражение, которое мы использовали в [7], и (как показано далее) хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [1–6].

Пусть взаимодействие атомов в кристалле описывается парным потенциалом Ми–Леннарда–Джонса (хотя можно было выбрать и другую форму взаимодействия)

$$\varphi(r) = [D/(b-a)][a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]. \quad (6)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры жесткости и дальнего действия потенциала. Тогда, используя приближение взаимодействия только ближайших соседей [1,2] и выражение (5), энергию связи атомов в нанокристалле (при произвольном давлении P) можно записать в виде

$$E_b(N) = (\langle k_n \rangle / 2) N \varphi(r = c) \\ = (k_n / 2) [1 - (C_n / N^{1/n})] N \varphi(r = c), \quad (7)$$

где $C_n = [\alpha_n^{n-1} F_n(f)]^{1/n}$.

Отсюда для трехмерного нанокристалла с кубической формой поверхности (т.е. при $n = 3$, $f = 1$) имеем

$$C_{n=3} = \alpha_3^{2/3} \\ = \begin{cases} 0.7937 & \text{при } k_3 = 12 & \text{и } k_y = 0.7405 & (\alpha_3 = 0.707); \\ 0.8255 & \text{при } k_3 = 10 & \text{и } k_y = 0.6981 & (\alpha_3 = 0.750); \\ 0.8399 & \text{при } k_3 = 8 & \text{и } k_y = 0.6802 & (\alpha_3 = 0.770); \\ 1.0000 & \text{при } k_3 = 6 & \text{и } k_y = 0.5236 & (\alpha_3 = 1.000); \\ 1.3333 & \text{при } k_3 = 4 & \text{и } k_y = 0.6802 & (\alpha_3 = 1.540). \end{cases}$$

Данные величины хорошо согласуются с оценками величины C_n , полученными в различных численных моделях: $C_{n=1} = 0.571 - 1.221$ [4] для $k_1 = 2$;

$$C_{n=3} = \begin{cases} 0.530 - 0.790 & [4] \text{ для } k_3 = 6; \\ 1.33 \pm 0.05 & [1]; 0.735 - 1.712 & [4] \text{ для } k_3 = 8; \\ 1.33 \pm 0.07 & [1]; 0.739 & [4]; 1.452 & [5]; \\ & 1.698 - 1.864 & [6] \text{ для } k_3 = 12. \end{cases}$$

Это позволяет утверждать, что (7) справедливо при любых значениях $N \geq 2^n$.

Условие минимизации (при данной структуре и величине межатомного расстояния) удельной энергии связи ($\varepsilon(N, f) = E_b(N, f)/N$) показывает, что функция $\varepsilon(f)$ имеет экстремум при $f = 1$. При этом если $\varphi(c) < 0$, то кубическая форма нанокристалла дает минимум функции $\varepsilon(f)$, а при $\varphi(c) > 0$ для кубической формы поверхности нанокристалла получается уже максимум значения удельной энергии связи образующих нанокристалл атомов.

Определим граничное давление P_0 как давление, при котором потенциал межатомного взаимодействия (6) становится равным нулю: $\varphi(\sigma) = 0$. Величину расстояния между центрами ближайших атомов σ , при котором выполняется это условие, легко найти из вида потенциала. Для (6) имеем $\sigma = r_0(a/b)^{1/(b-a)}$. (Отметим, что учет взаимодействия всех соседей приведет к появлению структурных сумм [1,2] в выражении для $\varphi(r = c)$ и к соответствующей перенормировке величины σ , но не изменит сути явления).

Как видно из (7), при низких давлениях (т.е. когда $P < P_0$, $c > \sigma$, $\varphi(c) < 0$) процесс минимизации удельной энергии связи нанокристалла $\varepsilon(f, N)$ должен приводить к следующим эффектам: 1) к росту числа атомов N , т.е. к увеличению размера нанокристалла; 2) к уменьшению величины функции формы $F_n(f)$, т.е. к стремлению площади поверхности нанокристалла к минимуму: поверхность нанокристалла при этом стремится принять форму n -мерного куба ($f = 1$); 3) к увеличению значения k_n и к уменьшению величины параметра микроструктуры α_n , т.е. к уплотнению микроструктуры нанокристалла. Эти эффекты ясно наблюдаются при экспериментальном изучении нанокристаллов со свободной поверхностью и приводятся в обзорах [1–3].

В случае же высоких давлений ($P > P_0$, $c < \sigma$) знак величины парной энергии связи меняется ($\varphi(c) > 0$). При этом стремление удельной энергии связи нанокристалла $\varepsilon(f, N)$ к минимуму должно приводить к следующему: 1) к уменьшению величины N в нанокристалле, т.е. к дроблению кристалла на фрагменты, тем меньше, чем больше величина разности $P - P_0$; 2) к увеличению величины $F_n(f)$, т.е. к максимально возможному отклонению величины f от единицы: площадь поверхности образующихся при таком дроблении нанокристаллов стремится к максимуму; 3) к уменьшению значения k_n и к увеличению величины α_n , т.е. к разрыхлению микроструктуры образующихся нанокристаллов.

Причем данные эффекты барической фрагментации размера, дендритизации и разрыхления микроструктуры кристалла должны сопровождаться выделением энергии, тем большей, чем больше величина разности $P - P_0$. При этом скорость выделения энергии фрагментации будет тем большей, чем с большей скоростью сжимается кристалл до $P > P_0$, т.е. при динамическом сжатии кристалла выше P_0 должны наблюдаться взрывообразные явления, сопровождающиеся диспергированием вещества на нанокристаллы с игольчатым или пластинчатым габитусом. Выделяющаяся при этом энергия обусловлена именно диспергированием кристалла при $P > P_0$. Данные взрывообразные явления экспериментально наблюдались еще Бриджменом [9], но до сих пор не получили теоретического объяснения [10–12], поскольку оставалось неясным, почему при создании большой площади поверхности (при барической фрагментации кристалла) энергия не поглощается, а, наоборот, выделяется.

Неясна была и природа диспергирования твердых тел при быстром снятии всестороннего статического сжатия [13]. Причем в [13] было обнаружено, что после сжатия выше определенного давления (индивидуального для каждого вещества) при быстром (2 GPa/ms) сбросе нагрузки диспергировались не только металлы и неорганические вещества, но также и фторопласт-4, и каучук, и парафин. Увеличение давления сжатия приводило к возрастанию степени дисперсности разрушаемого вещества. Распределение осколков по размерам имело в общем случае бимодальный функциональный вид, который авторы [13] так и не смогли объяснить.

Между тем данное явление легко объясняется эффектом экзотермической фрагментации кристалла под давлением. При быстром снятии с вещества статической нагрузки образовавшиеся при сжатии (при $P > P_0$) дендритные нанокристаллы не успевают срастись в единое целое, так как для этого необходимо подвести к освобождающемуся от нагрузки фрагментировавшему веществу ту энергию, которая выделилась из него при распаде, перейдя в окружающее пространство. Поэтому, если кристалл освобождать от нагрузки достаточно медленно (так, чтобы необходимая для срастания энергия успевала поступать в кристалл из термостата), фрагментации наблюдаться уже не будет. Это подтверждается также тем, что полученные в [13] осколки разрушаемого вещества имели не кубические, а именно „осколочные“ (дендритные) формы поверхности. Бимодальность в распределении осколков по размерам объясняется U -образной зависимостью функции формы трехмерного нанокристалла $F_3(f)$ от величины параметра формы f (см. (5)) с минимумом при $f = 1$ (что соответствует кубической форме). Именно U -образная зависимость функции $F_3(f)$ приводит к тому, что при барическом диспергировании кристалла с равной вероятностью образуются нанокристаллы с разной формой поверхности (при одинаковом числе атомов): с пластинчатой ($f < 1$) и стержневидной ($f > 1$). Ясно, что определяемый с помощью микроскопа размер (диаметр) пластинчатого нанокристалла будет меньше, чем стержневидного (с тем же самым числом атомов в объеме и с одинаковой микроструктурой). Именно это и объясняет бимодальность распределения образующихся при барической фрагментации нанокристаллов по размерам.

Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что обнаруженное недавно в работе [4] диспергирование кристалла Cu_2O (при воздействии на него гидростатического давления $P > 50$ kbar) также объясняется эффектом барической фрагментации кристалла. По-видимому, в этом эффекте для образующихся нанокристаллов должны иметь место как дендритизация их формы, так и бимодальность в распределении их по размеру. Кроме того, при данном барическом диспергировании следует ожидать проявления экзотермических эффектов, т. е. выделения энергии.

Автор благодарен К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Б.М. Смирнов. УФН **162**, 119 (1992).
- [2] Б.М. Смирнов. УФН **171**, 1291 (2001).
- [3] Ю.И. Петров. Физика малых частиц. Наука, М. (1982).
- [4] L. Skala. Phys. Stat. Sol. (b) **110**, 299 (1982).
- [5] G. Matanson, F. Amar, R.S. Berry. J. Chem. Phys. **78**, 399 (1983).
- [6] J. Xie, J.A. Northby, D.L. Freeman et al. J. Chem. Phys. **91**, 612 (1989).
- [7] М.Н. Магомедов. ЖФХ **73**, 2211 (1999).
- [8] М.Н. Магомедов. ЖФХ **76**, 752 (2002).
- [9] П.В. Бриджмен. Новейшие работы в области высоких давлений. ИЛ, М. (1948). [P.W. Bridgmen. Rev. Mod. Phys. **18**, 1 (1946).]
- [10] М.Я. Ярославский. Реологический взрыв. Наука, М. (1982).
- [11] Н.С. Ениколопан, А.А. Хзарджян, С.М. Хзарджан и др. ДАН СССР **296**, 887 (1987).
- [12] В.П. Хан, Е.Г. Фатеев. Письма в ЖТФ **16**, 81 (1990).
- [13] В.Т. Федоров, Х.Б. Хоконов. ДАН СССР **300**, 1126 (1988).
- [14] Е.Г. Понятовский, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.И. Кулаков, И.В. Кулешев, В.В. Синицын. ФТТ **44**, 5, 820 (2002).