

05

О новом „поверхностном“ критерии плавления

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии
Дагестанский научный центр РАН,
367003 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 14 сентября 2012 г.)

Исходя из того факта, что при плавлении поверхностное давление для нанокристалла должно переходить в поверхностное давление Лапласа, получено выражение для относительного объема, который ограничивает устойчивую твердую фазу наносистемы при различных давлениях. Показано, что данный „поверхностный“ критерий плавления слабо зависит от размера кристалла и внешнего давления и определяется только параметрами межатомного потенциала. Расчеты, выполненные для макрокристаллов с ван-дер-ваальсовым типом химической связи, показали хорошее согласие с экспериментальными значениями относительного объема кристаллов при температуре плавления.

Основной проблемой теории плавления является вопрос о критерии, определяющем этот фазовый переход (ФП). И хотя критериев плавления предложено много [1,2], но природа этого ФП не ясна до сих пор. И одной из основных проблем является вопрос: плавление начинается в объеме или на поверхности? Поэтому в настоящей работе предложен новый критерий плавления, основанный на поверхностных свойствах нанокристалла.

Рассмотрим конденсированную систему из N атомов при температуре T и давлении P . Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца такой системы при вариации температуры, удельного объема ($v = V/N$), числа атомов и площади поверхности (Σ) равно

$$\begin{aligned} d\left(\frac{F}{N}\right) &= -s dT - P dv + \left(\frac{\mu}{N}\right) dN + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) \\ &= d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь s , μ и σ — удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Пусть число частиц в системе не изменяется $dN = 0$. Тогда давление для всей ограниченной поверхностью Σ системы можно представить в виде

$$P(T, v, N) = -\left[\frac{\partial(F/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{in} - P_{sf}, \quad (2)$$

где объемное и поверхностное давления определяются выражениями [2–4]

$$\begin{aligned} P_{in}(T, v) &= -\left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v}\right]_{T,N \rightarrow \infty}, \\ P_{sf}(T, v, N) &= \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p). \end{aligned} \quad (3)$$

Функция P_{ls} — это давление Лапласа, которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы

$$\begin{aligned} P_{ls} &= \sigma \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} \\ &= \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v}\right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)}\right]_{T,N}. \end{aligned} \quad (4)$$

Выражение для функции Δ_p из (3) имеет вид

$$\Delta_p = -\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)}\right]_{T,N}. \quad (5)$$

Для жидкой фазы выполняется $(\partial\sigma/\partial\Sigma)_{T,N} = 0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Если приток атомов в поверхностный слой происходит со скоростью, достаточной для того, чтобы поверхностная плотность атомов сохранялась неизменной, то величина σ для жидкой фазы не будет меняться с ростом Σ , и значение Δ_p можно считать равным нулю. Что касается твердой фазы, то здесь считать величину Δ_p равной нулю уже нельзя [2–4]. Наличие функции Δ_p в выражении (3) приводит к ряду эффектов, присущих только для твердой фазы наносистемы [2–4], в частности,

1) для нанокристалла всегда выполняется неравенство $\Delta_p > 0$, т.е. $P_{sf} < P_{ls}$,

2) если $\Delta_p > 1$, то поверхностное давление не сжимает, а растягивает нанокристалл $P_{sf} < 0$.

Так как для равновесного состояния жидкой фазы $\Delta_p = 0$, а для твердой фазы $\Delta_p > 0$. Поэтому при фазовом переходе плавления должно выполняться $\Delta_p = 0$.

Если кристаллическая структура и форма поверхности не изменяются при изотермическом изменении удельно-

го объема, то функции P_{ls} и Δ_p из (4) и (5) равны

$$P_{ls} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} = \frac{2}{3} \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right),$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f}. \quad (6)$$

где $c(N, f)$ — среднее (по всему нанокристаллу) расстояние между центрами ближайших атомов, k_p — коэффициент упаковки структуры, f — параметр, управляющий формой нанокристалла.

Как и в [2–4], положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ — это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Для стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для пластинчатой формы $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равное $N = fN_{po}^3/\alpha$, изменяется в пределах $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi/(6k_p)$ — параметр структуры.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение взаимодействия „только ближайших соседей“, то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $\langle k_n \rangle$ — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (N), так и от формы наносистемы. При этом структуру системы полагаем неизменной: $k_p = \text{const}$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму и поверхность которого можно варьировать с помощью параметра формы f , назовем *RP*-моделью.

В рамках *RP*-модели изменение нормированного среднего значения первого координационного числа при изменении N или f описывается выражением [2–4].

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ — координационное число для макрокристалла, $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$.

Функция формы $Z_s(f)$ достигает минимума, равного единице, при $f = 1$, т.е. для формы куба. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм $Z_s(f \neq 1) > 1$. Поэтому функция $k_n(f)^*$ при любом значении N имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически устойчивой (из всевозможных форм прямоугольного параллелепипеда) — кубической формы.

Объем и площадь поверхности для *RP*-модели нанокристалла равны

$$V = N_{po}^3 f [c(N, f)]^3 = N \alpha [c(N, f)]^3,$$

$$\Sigma = 6 [c(N, f)]^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f), \quad (8)$$

где α_s — коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (100): $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$.

Так как при $N = \text{const}$ нельзя изоморфно (т.е. при $f = \text{const}$) изменить Σ , не изменив при этом объем, ибо $\Sigma \sim V^{2/3}$. Поэтому определить функцию σ можно только путем изохорной деформации формы системы при постоянных значениях T и N . В рамках *RP*-модели удельная поверхностная энергия грани (100) и давление Лапласа определяются выражениями [2–4]

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial k_n^*} \right)_{T,N,v} \left(\frac{\partial k_n^*}{\partial Z_s(f)} \right)_{N,k_p} / \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial Z_s(f)} \right)_{N,c,k_p}$$

$$= \frac{-1}{6c^2 \alpha_s N} \left(\frac{\partial F}{\partial k_n^*} \right)_{T,N,v}, \quad (9)$$

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3} c(N, f)} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha c(N, f)} \sigma. \quad (10)$$

В „термодинамическом пределе“ (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$) выполняется $\sigma \rightarrow \sigma(N = \infty)$, а функции P_{ls} из (10) и P_{sf} из (3) исчезают, ибо $k_n(N \rightarrow \infty)^* \rightarrow 1$.

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми–Леннарда–Джонса

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (11)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, b и a — параметры: $b > a > 2$.

Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, для *RP*-модели можно принять

$$\frac{F}{Nk_n(\infty)} = \left(\frac{k_n^*}{c} \right) DU(R) + 3 \frac{k_b \Theta_E}{k_n(\infty)} \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}. \quad (12)$$

Здесь k_b — постоянная Больцмана, Θ_E — это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением $\Theta = (4/3)\Theta_E$. Наличие поверхности приведет к тому, что функции k_n^* и $\Theta_E(k_n^*)$ в (12) будут зависеть от аргументов N и f . Функция $U(R)$ получается из (11) при использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“: $U(R) = (aR^b - bR^a)/(b-a)$, где $R = r_0/c$ — линейная относительная плотность.

Как показано в [2,5], температура Дебая для нанокристалла равна

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_b A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (13)$$

Здесь функция $A_w(k_n, c)$ возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“:

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

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_b r_0 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \quad (14)$$

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

Из (13) легко найти выражения для первого (γ) и второго (q) параметров Грюнайтзена:

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

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)}, \quad X_w = \frac{A_w \xi}{\Theta}. \quad (15)$$

Подставляя свободную энергию из (12) в (9), для удельной поверхностной энергии грани (100) RP -модели и для вытекающей из нее функции Δ_p можно получить выражения

$$\sigma = - \frac{k_n(\infty) D R^2}{12 \alpha^{2/3} r_0^2} L_e(N, f),$$

$$\Delta_p = 1 + \frac{1}{2L_e(N, f)} \times \left\{ U(R)' - 9 \left[q - \gamma t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}, \quad (16)$$

где введены обозначения $L_e(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T)$,

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

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma}{(b + 2)} \left[\frac{k_b \Theta_E(N, f)}{Dk_n(N, f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (17)$$

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

$$y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}.$$

Из (16) получим условие для величины $c(N, T)/r_0$, начиная с которой для RP -модели выполняется неравенство $\Delta_p \geq 0$, которое определяет область существования твердой фазы:

$$\frac{c}{r_0} \leq \left[\frac{c(N, T)}{r_0} \right]_S = \left[\frac{a(b - 2)}{b(a - 2)} \right]^{1/(b-a)}$$

$$\times \left[1 + \frac{9(b - a)H_w(N, T)}{b(a - 2)R_S^a} \left(\frac{2}{3} + q - \gamma t_y \right) \right]^{-1/(b-a)}, \quad (18)$$

где $R_S = [r_0/c(N, f)]_S$ — линейная относительная плотность при плавлении нанокристалла.

Так как потенциал (11) и выражение для свободной энергии (12) наиболее обоснованы для кристаллов с

ван-дер-ваальсовым типом химической связи, то изучим обоснованность критерия (18) применительно к ГПУ кристаллам параводорода (p -H₂) и ортодейтерия (o -D₂), а также к ГЦК кристаллам инертных газов: Ne, Ar, Kr, Xe, при $N = \infty$. Для макрокристаллов определим $H_w(\infty, 0)$ — значение функции $H_w(N, T)$ при $N = \infty, R = 1$ и $T = 0$ К в виде

$$H_w(\infty, 0) = H_w(N = \infty, T = 0 \text{ К})$$

$$= \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \frac{6\gamma(1)}{(b + 2)} \left[\frac{k_b \Theta_E(1)}{Dk_n(\infty)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E(1)}{T} \right)$$

$$= \frac{3\gamma(1)}{(b + 2)} \left[\frac{k_b \Theta_E(1)}{Dk_n(\infty)} \right], \quad (19)$$

где $\Theta(1)$ и $\gamma(1)$ — значения функций $\Theta(N, f)$ и $\gamma(N, f)$ из (13)–(15) для макрокристалла при $R = 1$.

Используя для вышеуказанных веществ параметры потенциала (11), которые были определены самосогласованным методом в [2], мы рассчитали величины $H_w(\infty, 0)$. Оказалось, что даже для наиболее „квантового“ молекулярного кристалла p -H₂ эта величина очень мала ($H_w(\infty, 0) = 0.1$), и она монотонно убывает с ростом массы молекулы или атома в ряду указанных веществ до $H_w(\infty, 0) = 0.006$ для Xe. Поэтому (18) можно упростить к виду

$$\left[\frac{c(N, T)}{r_0} \right]_S \cong \left[\frac{a(b - 2)}{b(a - 2)} \right]^{1/(b-a)}$$

$$\times \left[1 - \frac{9H_w(N, T)}{b(a - 2)R_S^a} \left(\frac{2}{3} + q - \gamma t_y \right) \right]$$

$$\cong \left[\frac{a(b - 2)}{b(a - 2)} \right]^{1/(b-a)} = \left[\frac{c(\infty)}{r_0} \right]_S. \quad (20)$$

На рисунке показаны полученные для указанных кристаллов зависимости от логарифма массы атома (или молекулы) следующих функций:

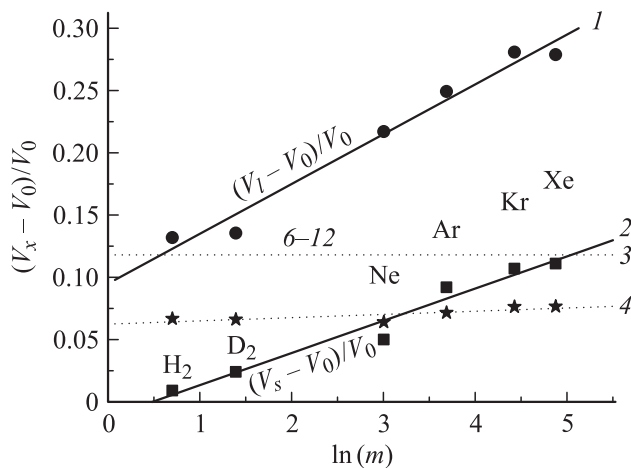
$(V_l - V_0)/V_0$ — экспериментальное значение относительного увеличения объема жидкой фазы при температуре плавления (T_m) и $P = 0$ из [6,7] — линейная зависимость 1.

$(V_s - V_0)/V_0$ — экспериментальное значение относительного увеличения объема кристалла при T_m и $P = 0$ из [8] — линейная зависимость 2.

$(c/r_0)_S^3 - 1 = 0.118$ — верхняя горизонтальная точечная линия 3, полученная из (20) для потенциала Ми–Леннарда–Джонса (11) со степенями 6 и 12.

$(c/r_0)_S^3 - 1$ — величины, полученные из (20) для a и b указанных веществ из [2]. Эти значения аппроксимируются линейной зависимостью 4.

Как видно из рисунка, рассчитанные из (20) величины $[c(\infty)/r_0]_S^3 - 1$ для кристаллов Ne и Ar хорошо согласуются с экспериментальным значением $(V_s - V_0)/V_0$. Для кристаллов изотопов водорода получено $[c(\infty)/r_0]_S^3 > (V_s - V_0)/V_0$. А для кристаллов Kr и



Зависимости от логарифма массы атома (или молекулы) следующих функций: точки и линия 1: $(V_l - V_0)/V_0$ из [6,7], квадраты и линия 2: $(V_s - V_0)/V_0$ из [8], $(c/r_0)_S^3 - 1 = 0.118$ — верхняя горизонтальная точечная линия 3, звездочки и нижняя точечная линия 4: $(c/r_0)_S^3 - 1$ — полученное из (20) для указанных веществ с величинами a и b из [2].

Хе получено $[c(\infty)/r_0]_S^3 < (V_s/V_0)$. Это может быть обусловлено разными причинами, например:

1. Грубостью использованной для вывода (18) и (20) теоретической модели с равновесной однородной плотностью, и с гладкой „гиббсовской“ поверхностью.

2. Для квантовых кристаллов (где $T_m \ll \Theta(1)$) поверхность плавится при больших значениях $c(\infty)/r_0$, чем объем, который содержит заметное (даже при $T = 0$ К) число делокализованных атомов [2,9]. В этом случае поверхностные силы способствуют локализации атомов на поверхности. Что касается классических кристаллов, таких как Кг и Хе (где $T_m \gg \Theta(1)$), то у них жидкоподобный слой на поверхности появляется задолго до плавления объема кристалла [10,11]. Поэтому поверхность этих кристаллов плавится при меньших значениях $c(\infty)/r_0$, чем объем.

В любом случае, „поверхностный“ критерий плавления (18) слабо зависит как от P - T -параметров, так и от размера системы (ввиду малости второго слагаемого в (18)). Это согласуется с тем, что и критерий плавления Линдемманна, и локализационный критерий фазового перехода кристалл–жидкость [1,2] также слабо зависят как от давления, так и от размера системы [12]. Это подтверждает корректность вывода критерия плавления (18).

Автор выражает благодарность Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (гранты № 10-02-00085-а и № 12-08-96500-р-юг-а).

Список литературы

- [1] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 19. С. 65–71.
- [2] Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [3] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 1. С. 24–33.
- [4] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 6. С. 1206–1214.
- [5] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 33–36.
- [6] Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
- [7] Трунин Р.Ф., Урлин В.Д., Медведев А.Б. // УФН. 2010. Т. 180. № 6. С. 605–622.
- [8] Криоцисталлы / Под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Приходько, Киев: Наукова думка, 1983. 526 с.
- [9] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 10. С. 64–71.
- [10] Chen Gio-Xing, Zhang Jian-Min, Xu Ke-Wei, Ji Vincent // J. Phys. and Chem. Sol. 2007. Vol. 68. N 3. P. 389–393.
- [11] Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2009. Т. 135. № 5. С. 899–916.
- [12] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 9. С. 141–145.