

01;05.3

О диффузионном критерии фазового перехода кристалл—жидкость

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
Махачкала
E-mail: mahmag@iwt.ru

Поступило в Редакцию 11 декабря 2006 г.

Предложен критерий фазового перехода (ФП) кристалл—жидкость, согласно которому начало ФП обусловлено достижением отношения $E_d/k_b T$ граничного значения $E_d(s)/k_b T_m$, выше которого находится твердая фаза, а ниже которого — жидкость. Здесь E_d — энергия самодиффузии, k_b — постоянная Больцмана, T — температура, $E_d(s)$ — энергия самодиффузии для твердой фазы при температуре плавления T_m . Показано, что данный критерий обобщает критерий Линдемманна и применим как для нормально плавящихся веществ, так и для веществ, плавящихся с уменьшением удельного объема при переходе в жидкую фазу. Исходя из данного критерия, объяснено неравенство $T_N < T_m$, где T_N — температура начала кристаллизации. Расчеты отношения T_N/T_m хорошо совпали с экспериментальными оценками.

PACS: 61.20.-p, 64.70.Dv, 66.10.Cb

Основной проблемой теории фазового перехода (ФП) кристалл—жидкость (или кристалл—газ) является вопрос о критерии, определяющем этот переход. И хотя критериев ФП предложено много [1,2], но природа ФП кристалл—жидкость не ясна до сих пор. Одной из основных проблем является природа гистерезиса данного ФП: если кристалл плавится всегда при одной температуре плавления (T_m), то жидкость легко переохладить ниже этой температуры $T_N < T_m$ [1–4], где T_N — температура начала кристаллизации. Причем гистерезис этот наблюдается как для нормально плавящихся веществ $V(l)/V(s) > 1$, так и для веществ, плавящихся аномально, $V(l)/V(s) < 1$. Здесь $V(l)/V(s)$ — отношение удельных объемов жидкой и твердой фазы при температуре плавления. Теоретические объяснения данного гистерезиса либо из условия максимизации скорости нуклеации [3], либо из кластерной модели жидкости [4] очень приближенны и содержат в

своём формализме подгоночные параметры, физическую суть которых трудно понять. Поэтому в данной работе предложен новый критерий ФП кристалл–жидкость и на его основе дано объяснение неравенства $T_N < T_m$.

Наиболее распространенным критерием в теориях плавления является критерий Линдемманна [1,2]: амплитуда колебания атома, отнесенная к расстоянию между центрами ближайших атомов (c) при температуре плавления, есть величина постоянная для кристаллов с одинаковой структурой. Как было показано в [5], из критерия Линдемманна следует постоянство при T_m отношения $E_a/k_b T_m$, где k_b — постоянная Больцмана, E_a — энергия активационного процесса (самодиффузии или образования вакансий). С другой стороны, в работе [6] методом численного моделирования кластеров из атомов аргона (которые взаимодействовали через потенциал Леннарда–Джонса) было показано, что на границе кристалл–жидкость коэффициент самодиффузии есть величина постоянная: $Dif(S-L) = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, не зависящая от размера кластера. Таким образом, можно полагать, что критерием ФП кристалл–жидкость является $Dif(S-L) = \text{const}$, причем величина константы может различаться для различных веществ. Этот критерий ФП кристалл–жидкость позволяет легко объяснить гистерезис данного ФП: при изобарическом охлаждении жидкой фазы значение $Dif(L) = \text{const}$ достигается при более низкой температуре, чем температура плавления кристалла. Исходя из этого, можно принять, что на границе кристалл–жидкость отношение энергии самодиффузии к температуре ФП есть величина постоянная:

$$E_d(s)/k_b T_m = E_d(l)/k_b T_N. \quad (1)$$

Здесь и далее буквы s и l обозначают, что данный параметр относится к твердой либо жидкой фазе соответственно. Например, при плавлении металлов хорошо выполняется эмпирическое правило: $E_d(s)/k_b T_m \cong 17.5$ [5,7–9]. Так как энергия самодиффузии в жидкой фазе при начале кристаллизации всегда (в силу физической природы жидкости) меньше энергии самодиффузии в кристалле при плавлении, то в силу критерия (1) должно выполняться неравенство: $T_N < T_m$. Покажем, что количественные оценки величины T_N/T_m , полученные из критерия (1), хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Выражение для энергии самодиффузии E_d , полученное в работах [7–9] исходя из эйнштейновской модели кристалла, имеет вид

$$E_d = (3/8)k_y^{-2/3} m f_y (3ck_b \Theta / 4\pi \hbar)^2, \quad (2)$$

где m — масса атома, f_c — фактор корреляции, определяемый структурой системы [10], k_y — коэффициент упаковки структуры, \hbar — постоянная Планка, $c = (6k_y V / \pi N)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, V и N — объем и число атомов в нем, Θ — температура Дебая. Множитель $f_y = (2/y)[1 - \exp(-y)]/[1 + \exp(-y)]$, где $y = 3\Theta/4T$, описывает переход от „классической“ высокотемпературной диффузии (где $f_y \approx 1$ и величина E_d не зависит от температуры) к „квантовой“ низкотемпературной диффузии, где функция $E_d(T)$ линейно зависит от температуры [11].

Таким образом, исходя из (1) и (2), имеем соотношение:

$$\begin{aligned} T_m/T_N &= E_d(s)/E_d(l) \\ &= [k_y(l)k_y(s)]^{2/3} [c(s)\Theta(s)/c(l)\Theta(l)]^2 [f_y(s)/f_y(l)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Пусть взаимодействие атомов в кристалле описывается парным потенциалом Ми–Леннарда–Джонса [12]:

$$\varphi(r) = [D/(b-a)] \{ a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^a \}. \quad (4)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала.

Тогда, как показано в работах [13,14], температура Дебая n -мерного кристалла описывается выражением

$$\Theta = A_w \xi_n \{ -1 + [1 + (8D/k_b A_w \xi_n^2)]^{1/2} \}, \quad (5)$$

где $A_w = K_R[(n+2)k_n a b(b+1)/16n^2(b-a)](r_0/c)^{b+2}$, k_n — первое координационное число, $K_R = \hbar^2/k_b r_0^2 m$, $\xi_n = 4n^2/k_n(n+1)$.

Для „не квантовых кристаллов“, т.е. при условии малости энергии „нулевых колебаний“ по сравнению с глубиной потенциала (4) $D/k_b A_w \gg \xi_n^2/8$, выражение (5) можно упростить к виду: $\Theta \cong \cong (8DA_w/k_b)^{1/2}$. Тогда можно получить

$$\begin{aligned} [c(s)\Theta(s)/c(l)\Theta(l)]^2 &\cong c(s)^2 A_w(s)/c(l)^2 A_w(l) = [k_n(s)/k_n(l)] [c(l)/c(s)]^b \\ &= [k_n(s)/k_n(l)] [V(l)/V(s)]^{b/3} [k_y(l)/k_y(s)]^{b/3}. \end{aligned} \quad (6)$$

Так как для большинства веществ соблюдается $T_N \gg \Theta(l)$, то можно принять $f_y(s) \cong f_y(l) \cong 1$. Тогда из (3) и (6) имеет соотношение

$$T_m/T_N \cong [k_n(s)/k_n(l)] [V(l)/V(s)]^{b/3} [k_y(l)/k_y(s)]^{(b+2)/3}. \quad (7)$$

Как было показано в [13,14], при условии $D/k_b A_w \gg \xi_n^2/8$ величина b связана с параметром Грюнайзена твердой фазы соотношением $\gamma = (b+2)/6$ или $b = 2(3\gamma - 1)$. Поэтому выражение (7) можно упростить к виду

$$T_m/T_N \cong [k_n(s)/k_n(l)] [V(l)/V(s)]^{2(\gamma-1/3)} [k_y(l)/k_y(s)]^{2\gamma}. \quad (8)$$

Согласно экспериментальным данным из работ [1,12,15–17], для изменения объема и структуры при ФП кристалл–жидкость, а также для γ можно принять следующие оценки:

$$\frac{V(l)}{V(s)} = \begin{cases} 1.150 \text{ для ГЦК}^1 \text{ кристаллов инертных газов,} \\ 1.050 \text{ для ГЦК и ГПУ}^2 \text{ металлов } (k_n(s) = 12, \\ k_y(s) = 0.7405), \\ 1.025 \text{ для ОЦК}^3 \text{ металлов } (k_n(s) = 8, k_y(s) = 0.6802), \\ 0.9665 \text{ для ромбического висмута } (k_n(s) = 3, k_y(s) \cong 0.27), \\ 0.904 \text{ для кремния со структурой алмаза } (k_n(s) = 4, \\ k_y(s) = 0.3401); \end{cases} \quad (9)$$

$$\frac{k_n(s)}{k_n(l)} = \begin{cases} 12/8.5 = 1.412 \text{ для ГЦК инертных газов,} \\ 12/10 = 1.2 \text{ для ГЦК и ГПУ металлов,} \\ 8/9 = 0.889 \text{ для ОЦК металлов,} \\ 3/8 = 0.375 \text{ для ромбического висмута,} \\ 4/8 = 0.5 \text{ для кремния и германия;} \end{cases} \quad (10)$$

¹ ГЦК кристалл — гранецентрированный кубический кристалл.

² ГПУ металл — гексагонально-плотноупакованный металл.

³ ОЦК кристалл — объемно-центрированный кубический кристалл.

$$\frac{k_y(s)}{k_y(l)} = \begin{cases} 0.7405/0.685 = 1.081 \text{ для ГЦК инертных газов,} \\ 0.7405/0.72 = 1.028 \text{ для ГЦК и ГПУ металлов,} \\ 0.6802/0.71 = 0.958 \text{ для ОЦК металлов,} \\ 0.27/0.6802 = 0.397 \text{ для ромбического висмута,} \\ 0.3401/0.6802 = 0.5 \text{ для кремния и германия;} \end{cases} \quad (11)$$

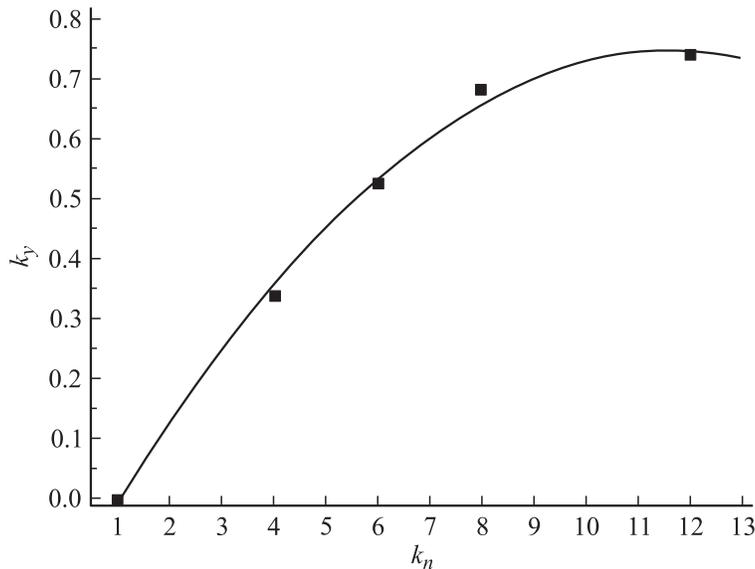
$$\gamma = \begin{cases} 3 \text{ для ГЦК инертных газов,} \\ 2 \text{ для ГЦК и ГПУ металлов,} \\ 1.5 \text{ для ОЦК металлов,} \\ 1 \text{ для ромбического висмута,} \\ 1 \text{ для кремния и германия.} \end{cases} \quad (12)$$

Отметим, что оценки (11) получены из значений (10) при использовании зависимости $k_y(k_n)$ для кубических структур, изображенной на рисунке.

Используя оценки (9)–(12), из (8) получаем следующие значения для отношения температур начала кристаллизации и плавления при изобарическом ФП кристалл–жидкость:

$$\frac{T_N}{T_m} \cong \begin{cases} 0.536 \text{ для ГЦК кристаллов инертных газов,} \\ 0.791 \text{ для ГЦК и ГПУ металлов } (k_n(s) = 12, k_y(s) = 0.7405), \\ 0.934 \text{ для ОЦК металлов } (k_n(s) = 8, k_y(s) = 0.6802), \\ 0.440 \text{ для ромбического висмута } (k_n(s) = 3, k_y(s) \cong 0.27), \\ 0.572 \text{ для кремния со структурой алмаза } (k_n(s) = 4, \\ k_y(s) = 0.3401). \end{cases} \quad (13)$$

Экспериментальные оценки лежат в интервале [1,2]: $T_N/T_m = 0.72 \div 0.87$ — для ГЦК металлов; $T_N/T_m = 0.7 \div 0.85$ — для ОЦК-Fe; $T_N/T_m = 0.6 \div 0.86$ — для висмута. Существующие теории дают:



Зависимость коэффициента упаковки структуры от первого координационного числа для кубических структур с начальной точкой $k_y = 0$ при $k_n = 1$. Линия — результат аппроксимации полиномом 2-й степени: $k_y = -0.15569 + 0.15426k_n - 0.00659k_n^2$, с коэффициентом корреляции $R_{\text{cor}} = 0.99724$.

$0.3 \leq T_N/T_m \leq 0.5$ из условия максимизации скорости нуклеации в жидкости [3]; $T_N/T_m = 0.7$ для кластерной модели жидкости [4].

Из (13) легко видеть, что даже для веществ, чей удельный объем уменьшается при плавлении, температура начала кристаллизации жидкой фазы будет существенно ниже температуры плавления кристалла, причем чем ближе структура жидкой фазы к структуре кристалла, тем ближе величина T_N/T_m к единице. Отметим, что из (1) легко получить $E_d(l)E_d(s) = T_N/T_m$. Поэтому величина T_N/T_m равна изменению при изобарическом ФП энергии самодиффузии. Зная из эксперимента величину $E_d(s)$, можно с помощью значения T_N/T_m оценить $E_d(l)$ — максимально возможную энергию самодиффузии в жидкой фазе.

Таким образом, переход из твердого состояния в жидкое и обратно происходит, когда $x_d = N_d/N$ — доля делокализованных атомов (или

молекул) достигает определенного граничного значения $x_d(F)$. В твердой фазе $x_d < x_d(F)$, а в жидкой (либо газовой) $x_d > x_d(F)$.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения ЭММиПУ РАН (контракт № ИПГ-06-ОЭ) и РФФИ (грант № 05-08-33468а).

Список литературы

- [1] *Убеллоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 376 с. (*Ubbelohde A.R.* The Molten State of Matter. London: Y. Wiley and Sons Ltd., 1978).
- [2] *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [3] *Dixit P.K., Vaid B.A., Sharma K.C.* // Solid State Communications. 1988. V. 67. N 7. P. 731–733.
- [4] *Лесник А.Г.* // Металлофизика. 1989. Т. 11. № 6. С. 45–51.
- [5] *Магомедов М.Н.* // Изв. РАН. Металлы. 1996. № 5. С. 21–36.
- [6] *Adams J.E., Stratt R.M.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 2. P. 1332–1346.
- [7] *Магомедов М.Н.* // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 4. С. 669–672.
- [8] *Магомедов М.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 5. С. 731–734.
- [9] *Магомедов М.Н.* // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 4. С. 559–565.
- [10] *Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
- [11] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 10. С. 64–71.
- [12] *Магомедов М.Н.* // Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44. № 4. С. 518–533.
- [13] *Магомедов М.Н.* // Журнал физической химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003–1009.
- [14] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 33–36.
- [15] *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. школа, 1971. 256 с.
- [16] *Шахпаранов М.И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976. 296 с.
- [17] *Gorecki T.* // Z. Metallkde. 1974. V. 65. N 6. P. 426–431.