

01;03;05

**О критерии фазового перехода кристалл—жидкость**

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
367030 Махачкала, Россия  
e-mail: mahmag@iwt.ru

(Поступило в Редакцию 4 апреля 2007 г. В окончательной редакции 27 августа 2007 г.)

Предложен локализационный 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 — жидкость. Здесь  $E_d$  — энергия делокализации атома,  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $E_d(s)$  — энергия делокализации для твердой фазы при температуре плавления —  $T_m$ . Показано, что данный критерий обобщает критерий плавления Линдемманна на случай кристаллизации, и критерий кристаллизации Левена — на случай плавления. Показано, что предложенный локализационный критерий применим как для нормально плавящихся веществ, так и для веществ, плавящихся с уменьшением удельного объема при переходе в жидкую фазу. Изучена связь локализационного критерия с вакансионными и диффузионными критериями ФП кристалл—жидкость. Исходя из локализационного критерия объяснено неравенство:  $T_N < T_m$ , где  $T_N$  — температура начала кристаллизации. Расчеты отношения  $T_N/T_m$  хорошо совпали с экспериментальными оценками. Указано, что наибольшее значение  $T_N/T_m$  вероятно для кристаллов с объемно-центрированной кубической структурой и малым значением параметра Грюнайтзена. Изучено соотношение  $T_N/T_m$  в таких точках ФП, где изменения удельного объема не происходит, но скачок энтропии отличен от нуля.

PACS: 61.20.-p, 64.70.Dv, 66.30.Fg

**Введение**

Основной проблемой теории фазового перехода (ФП) кристалл—жидкость (или кристалл—газ) является вопрос о критерии, определяющем этот переход. И хотя критериев ФП было предложено много [1,2], природа ФП кристалл—жидкость неясна до сих пор. В частности, неясна природа температурного гистерезиса данного ФП: если кристалл плавится всегда при одной температуре плавления ( $T_m$ ), то жидкость легко переохладить ниже этой температуры, так что температура начала кристаллизации всегда меньше:  $T_N < T_m$  [1–4]. Причем гистерезис этот наблюдается как для нормально плавящихся веществ ( $V(l)/V(s) > 1$ ), так и для веществ, плавящихся аномально:  $V(l)/V(s) < 1$ , где  $V(l)/V(s)$  — 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 приближены и содержат в своем 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  $T_N < T_m$ .

**1. О критериях плавления и кристаллизации**

Наиболее распространенным в теориях плавления является критерий Линдемманна (Lindemann F. A., 1910) [1,2]: амплитуда колебания атома, отнесенная к

расстоянию между центрами ближайших атомов ( $c$ ) при температуре плавления, есть величина постоянная для кристаллов с одинаковой структурой. Для модели Эйнштейна среднеквадратичное смещение равно [5]:

$$\langle r^2 \rangle_E = 3\hbar^2 T / mk_b \Theta_E^2 f_y, \quad (1)$$

где  $T$  — температура,  $k_b$  и  $\hbar$  — постоянные Больцмана и Планка соответственно,  $m$  — масса атома,

$$f_y = (2/y)[1 - \exp(-y)]/[1 + \exp(-y)], \quad (2)$$

$\Theta_E$  — температура Эйнштейна,  $y = \Theta_E/T$ .

Функция  $f_y$  возникает из-за наличия „нулевых колебаний“ и учитывает связанное с этим отклонение от линейной зависимости функции  $\langle r^2 \rangle_E(T)$  при низких ( $T \ll \Theta_E$ ) температурах. Функция  $f_y$  изменяется в интервале:  $0 \leq f_y \leq 1$ .

При высоких температурах ( $T \gg \Theta_E$ ) имеем:  $f_y \cong \cong 1$ , тогда, вводя параметр Линдемманна в виде  $X_L = (\langle r^2 \rangle_E / c^2)^{1/2}$ , для температуры плавления можно получить соотношение

$$k_b T_m = X_{LE}^2 m (ck_b \Theta_E / \hbar)^2 f_y / 3 \cong X_{LE}^2 m (ck_b \Theta_E / \hbar)^2 / 3, \quad (3)$$

где  $c = (6k_y / \pi \rho)^{1/3}$  — расстояние между центрами ближайших атомов,  $\rho = N/V$  — плотность числа атомов,  $V$  и  $N$  — объем и число атомов в нем,  $k_y$  — коэффициент упаковки структуры, параметр Линдемманна для модели Эйнштейна равен:  $X_{LE} = (\langle r^2 \rangle_E / c^2)^{1/2} \approx 0.1-0.15$ .

Для модели Дебая аналогичным путем можно получить

$$k_b T_m = X_{LD}^2 m (ck_b \Theta / \hbar)^2 f_{yD} / 9 \cong X_{LD}^2 m (ck_b \Theta / \hbar)^2 / 9, \quad (4)$$

где функция  $f_{yD}$  по смыслу аналогична функции (2) и имеет вид:

$$f_{yD} = [(y_D/4) + \mathcal{D}_{n=1}(y_D)]^{-1}, \quad (5)$$

$\Theta$  — температура Дебая,  $y_D = \Theta/T$ . Функция Дебая определяется выражением

$$\mathcal{D}_n(y) = (n/y^n) \int_0^y \{t^n / [\exp(t) - 1]\} dt,$$

которое в случае  $n = 1$  с хорошей точностью ( $\leq 10^{-2}$ ) можно аппроксимировать зависимостью вида [6]:

$$\mathcal{D}_{n=1}(y) \cong (1 + 0.2898y^{1.22})^{-1}. \quad (6)$$

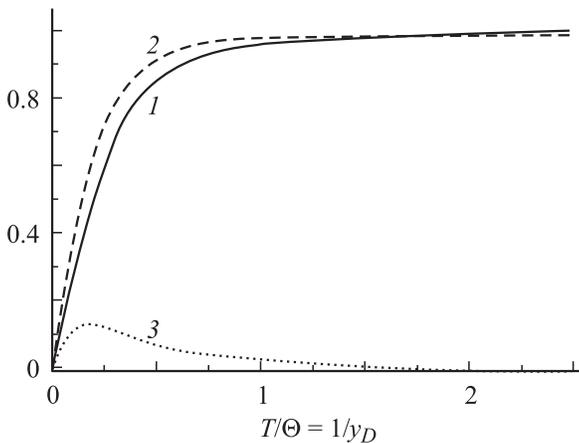
Сопоставив выражения (3) и (4), получим соотношение:

$$\begin{aligned} X_{LD}/X_{LE} &= 3^{1/2}(\Theta_E/\Theta)(f_y/f_{yD})^{1/2} \\ &= 3^{1/2}(3/4)(f_y/f_{yD})^{1/2} \cong 1.3, \end{aligned} \quad (7)$$

где для характеристических температур принято соотношение [7]:  $\Theta_E/\Theta = y/y_D \cong 3/4$ .

На рис. 1 представлена температурная зависимость функций (2) и (5), из которой следует, что разность между ними мала. Поэтому для упрощения математического формализма будут использоваться выражения (1)–(3).

Критерий Линдемманна был изучен при различных значениях давления и для различных структур и классов веществ, он применялся для теоретического изучения плавления как макро-, так и нанокристаллов различных веществ. Все введенные позже другие критерии



**Рис. 1.** Зависимость от относительной температуры:  $T/\Theta = 1/y_D = 3/(4y)$  функций:  $f_y$  — для модели Эйнштейна (2) — кривая 1 и  $f_{yD}$  — для модели Дебая (5) — кривая 2. Кривая 3 отвечает разнице этих функций:  $f_{yD} - f_y$ , которая достигает максимума, равного 0.127 при  $T/\Theta = 0.17$ , и проходит через нуль при  $T/\Theta = 1.76$ . При дальнейшем повышении температуры разница этих функций исчезающе мала: при  $T/\Theta = 5$  имеем  $f_{yD} - f_y = -0.0089$ . При вычислении  $f_{yD}$  из (5) использована аппроксимация (6) и соотношение:  $\Theta_E/\Theta = y/y_D \cong 3/4$ .

плавления в конечном итоге сводились к критерию Линдемманна. Но для процесса кристаллизации критерий Линдемманна неприменим. Поэтому в работах [8,9] были введены другие критерии ФП кристалл–жидкость, исходящие из диффузионных параметров вещества. В работе [8] методом численного моделирования кластеров из атомов аргона (которые взаимодействуют через потенциал Леннарда–Джонса) было показано, что на границе кристалл–жидкость коэффициент самодиффузии есть величина постоянная:  $\text{Dif}(S-L) \cong 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , не зависящая от размера кластера. В связи с этим в работе [8] было выдвинуто предположение, что критерием ФП кристалл–жидкость является:  $\text{Dif}(S-L) \cong \text{const}$ . Но, так как величина константы может различаться для различных веществ, то это существенно ограничило применимость данного критерия.

В работе [9] Левеном с соавт. (Löwen H., 1993) был предложен „динамический критерий кристаллизации“ (dynamical criterion for freezing), согласно которому на линии кристаллизации выполняется условие

$$\text{Dif}(T_N)/\text{Dif}(IG) = 0.098 \pm 0.003, \quad (8)$$

где  $\text{Dif}(T_N)$  — коэффициент самодиффузии в жидкой фазе взаимодействующих частиц,  $\text{Dif}(IG)$  — коэффициент броуновской самодиффузии для тех же частиц без взаимодействия. Было показано, что данный критерий хорошо выполняется для различных потенциалов межатомного взаимодействия как для трех-, так и для двумерных систем. Данный критерий нашел применение при численном моделировании кристаллизации (в особенности плазменных кристаллов), но для плавления данный критерий неприменим ввиду неопределенности функции  $\text{Dif}(IG)$  для кристалла.

В связи с вышесказанным для объяснения неравенства  $T_N < T_m$  необходимо принять такой критерий ФП кристалл–жидкость, который определял бы как начало плавления кристалла, так и начало кристаллизации жидкой фазы. Возможному варианту решения этой задачи и посвящена данная работа.

## 2. Локализационный критерий и его связь с другими критериями

Как было показано в [10,11], доля атомов, перешедших из локализованного состояния (когда атом совершает колебания в ячейке, образованной ближайшим окружением) в делокализованное (т.е. имеющих кинетическую энергию выше некоторого порогового значения  $E_d$ ), описывается неполной гамма-функцией вида:

$$\begin{aligned} x_d(T, c) &= N_d/N = (2/\pi^{1/2}) \int_{E_d/k_bT}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \\ &= 2(E_d/\pi k_bT)^{1/2} \exp(-E_d/k_bT) + 1 - \text{erf}[(E_d/k_bT)^{1/2}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь  $E_d$  — энергия делокализации атома, которая для модели Эйнштейна имеет вид

$$E_d(T, c) = (27/128\pi^2 k_y^{2/3}) m f_y (c k_b \Theta / \hbar)^2, \quad (10)$$

где множитель  $f_y$  определяется выражением (2) и описывает переход от „классической“ высокотемпературной диффузии (где  $f_y \approx 1$  и функция  $E_d$  не зависит от  $T$ ) к „квантовой“ низкотемпературной диффузии, где имеем:  $f_y \approx 8T/3\Theta$ , а функция  $E_d/k_b T$  стремится при уменьшении температуры  $T \rightarrow 0$  К к значению  $M_d = 0.128/\Lambda k_y^{2/3}$ , где  $\Lambda \cong (a_0/c)^2$  — параметр де Бура,  $a_0$  — амплитуда „нулевых колебаний“ [12]. Таким образом, выражение (9) обобщает зависимость Аррениуса (Arrhenius) на случай низких температур, где  $E_d \sim T$ .

При высоких ( $T \gg \Theta$ ) температурах, где зависимость (9) имеет аррениусовский вид, величина  $E_d$  связана с энтальпией самодиффузии ( $h_d$ ) соотношением [10,11]:

$$h_d = -[\partial \ln(x_d)/\partial(1/k_b T)]_P = k_b T^2 [\partial \ln(x_d)/\partial T]_P \cong E_d \{1 + 2\alpha_p T [\gamma - (1/3)]\}, \quad (11)$$

где  $P$  — давление,  $\alpha_p = [\partial \ln(V)/\partial T]_P$  — изобарический ( $P = \text{const}$ ) коэффициент теплового расширения,  $\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T$  — изотермический ( $T = \text{const}$ ) параметр Грюнайзена.

Из (3) и (10) легко получить соотношение, справедливое при любой значении  $f_y$ :

$$E_d/k_b T_m = 18/(4X_{LE} \pi k_y^{1/3})^2. \quad (12)$$

Из (12) легко понять, что если  $X_{LE} = \text{const}$ , то отношение (12) является величиной, постоянной для веществ с одинаковой структурой, при любом значении  $T_m/\Theta$ . Следовательно, из критерия Линдемманна следует постоянство при  $T_m$  отношения  $E_d/k_b T_m$ .

Если принять, что параметр Линдемманна для модели Эйнштейна равен  $X_{LE} \cong 0.1$ , то из соотношения (7)  $X_{LD}/X_{LE} \cong 1.3$ , для модели Дебая получим:  $X_{LD} \cong 0.13$ . Тогда из (12) имеем

$$E_d/k_b T_m \cong 11.4/k_y^{2/3} = \begin{cases} 13.93 & \text{при } k_y = 0.7405, \\ 14.74 & \text{при } k_y = 0.6802, \\ 23.40 & \text{при } k_y = 0.3401. \end{cases} \quad (13)$$

Если принять, что параметр Линдемманна для модели Дебая равен:  $X_{LD} \cong 0.1$ , то из (7) для модели Эйнштейна получим  $X_{LE} \cong 0.077$ . В этом случае из (12) имеем оценку

$$E_d/k_b T_m \cong 19.266/k_y^{2/3} = \begin{cases} 23.54 & \text{при } k_y = 0.7405, \\ 24.91 & \text{при } k_y = 0.6802, \\ 39.55 & \text{при } k_y = 0.3401. \end{cases} \quad (14)$$

Данные оценки хорошо согласуются с эмпирическим соотношением между энтальпией самодиффузии

и температурой плавления, иногда называемым правилом Ван-Лимпта (Van Liempt J., 1935) для металлов:  $h_d/k_b T_m \cong 18$  [13, с. 110; 14, с. 43],  $17.6 \pm 3.5$  [15], а для кремния и германия со структурой алмаза:  $h_d/k_b T_m \cong 30-35$  [13, с. 110; 14, с. 39]. Это также согласуется с эмпирическим соотношением, полученным Оцириным Б.Н. (1965), которое обобщает правило Ван-Лимпта:  $h_d/k_b T_m \cong (15.1062-15.862)/k_y^{2/3}$  [16].

Заметим, что данные эмпирические соотношения получены исходя из значений  $h_d$ , определенных при температурах, больших дебаевской, но существенно ниже температуры плавления (см. [13-16]). При таких температурах второе слагаемое в (11) существенно меньше единицы, поэтому значение  $E_d$  близко к  $h_d$  — экспериментально определяемой энтальпии самодиффузии, а полученные для  $E_d/k_b T_m$  соотношения (13) и (14) хорошо согласуются с эмпирическими закономерностями для  $h_d/k_b T_m$ . При температурах плавления численные значения в (13) и (14) могут уменьшаться ввиду заметного вклада второго слагаемого в (11). Однако, как показывают эксперименты [1,13,17], при начале плавления кристаллов выполняется соотношение  $\alpha_p T_m \cong \text{const}$ , причем величина постоянной определяется как структурой, так и химической связью кристалла. Данное эмпирическое соотношение (которое также является следствием критерия Линдемманна) приводит к тому, что при плавлении соблюдается условие  $E_d(s)/k_b T_m \cong \text{const}$ .

Таким образом, можно полагать, что при изобарическом нагреве плавление начинается, когда отношение  $E_d(s)/k_b T_m$  уменьшится до определенного (индивидуального для каждой кристаллической структуры) значения. При этом доля атомов, перешедших из локализованного состояния (где атом имеет только вибрационные степени свободы и кинетическую энергию ниже значения  $E_d$ ) в делокализованное (где атом имеет только трансляционные степени свободы и кинетическую энергию выше значения  $E_d$ ), достигает определенной критической величины:  $x_d(T_m) = x_d(S-L) = x_d(T_N)$ . Именно эти делокализованные атомы делают решетку неустойчивой и текучей. В твердой фазе выполняется условие  $x_d < x_d(S-L)$ , а в жидкой (либо газовой) —  $x_d > x_d(S-L)$ .

Предположим, что именно при такой же критической доле делокализованных атомов  $x_d(S-L)$  жидкая фаза становится неустойчивой и начинается процесс кристаллизации. Из этого следует, что на границе кристалл–жидкость отношение энергии делокализации атома к температуре ФП есть величина постоянная

$$E_d(s)/k_b T_m = E_d(l)/k_b T_N. \quad (15)$$

Здесь и далее буквы  $s$  и  $l$  обозначают, что данный параметр относится к твердой либо жидкой фазе соответственно.

С другой стороны, эксперименты показывают, что при кристаллизации жидкой фазы коэффициент самодиффузии приблизительно постоянен и близок к значению  $\text{Dif}(S-L) = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [8,13,16-20]. Этот факт

позволяет легко объяснить гистерезис данного ФП: при изобарическом охлаждении жидкой фазы значение  $\text{Dif}(S-L) = \text{const}$  достигается при более низкой температуре, чем температура плавления кристалла.

Условие (15), которое назовем локализованным критерием ФП кристалл–жидкость, отличается от диффузионного критерия:  $\text{Dif}(S-L) = \text{const}$  [9] тем, что в (15) фактически полагается постоянство доли делокализованных атомов  $x_d(T)$ , которая связана с коэффициентом самодиффузии соотношением [19,20]:

$$\text{Dif}(T) = D_0 x_d(T), \quad D_0 = f_c (c/k_y^{1/3})^2 k_b \Theta / 8\pi\hbar, \quad (16)$$

где  $f_c \cong [1 - (1/k_n)]^2$  — корреляционный множитель [14, с.105], определяемый структурой системы,  $k_n$  — первое координационное число в структуре.

Функционально локализованный критерий ФП подобен динамическому критерию Левена (8):

$$x_d(T_m) = \text{Dif}(T_m)/D_0 = \text{Dif}(T_N)/D_0 = x_d(T_N).$$

Но если в (8) нормирующий коэффициент  $\text{Dif}(IG)$  определен со стороны газовой фазы, то здесь величина  $D_0$  определена для решеточной модели вещества. Более того, если для приложения динамического критерия (8) при данных значениях плотности и температуры необходимо методом молекулярной динамики рассчитать обе функции:  $\text{Dif}(T)$  и  $\text{Dif}(IG)$  [21], то при определении значения  $x_d(T)$  из (9) достаточно аналитически рассчитать величину  $E_d(T)$ , из (10).

### 3. Соотношение между температурами плавления и кристаллизации

Исходя из условия  $x_d(T_m) = x_d(T_N) = x_d(S-L)$ , которое тождественно (15), имеем

$$T_m/T_N = E_d(s)/E_d(l) = [k_y(l)/k_y(s)]^{2/3} \times [c(s)\Theta(s)/c(l)\Theta(l)]^2 [f_y(s)/f_y(l)]. \quad (17)$$

Пусть взаимодействие атомов в веществе описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса [22,23]:

$$\varphi(r) = [D/(b-a)] \{ a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^2 \}. \quad (18)$$

Здесь  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциальной ямы,  $b$  и  $a$  — параметры, характеризующие жесткость и дальность действия потенциала.

Тогда, как было показано в работах [24], температура Дебая  $n$ -мерного кристалла определяется выражением

$$\Theta = A_w \xi_n \{ -1 + [1 + (8D/k_b A_w \xi_n^2)]^{1/2} \}, \quad (19)$$

где

$$A_w = K_R [(n+2)k_n a b (b+1) / 16n^2 (b-a)] (r_0/c)^{b+2},$$

$$K_R = \hbar^2 / k_b r_0^2 m, \quad \xi_n = 4n^2 / k_n (n+1).$$

Для „неквантовых кристаллов“, т.е. при условии малости энергии „нулевых колебаний“ по сравнению с глубиной потенциала (18):  $D/k_b A_w \gg (\xi_n^2/8)$ , выражение (19) можно упростить к виду:  $\Theta \cong (8DA_w/k_b)^{1/2}$ ,

откуда легко получить

$$\begin{aligned} [c(s)\Theta(s)/c(l)\Theta(l)]^2 &\cong c(s)^2 A_w(s)/c(l)^2 A_w(l) \\ &= [k_n(s)/k_n(l)] [c(l)/c(s)]^b \\ &= [k_n(s)/k_n(l)] [V(l)/V(s)]^{b/3} [k_y(l)/k_y(s)]^{b/3}. \end{aligned} \quad (20)$$

Так как для большинства веществ соблюдается условие  $T_N \gg \Theta(l)$ , то можно принять:  $f_y(s) \cong f_y(l) \cong 1$ . Тогда из (17) и (20) получим соотношение

$$T_m/T_N \cong [k_n(s)/k_n(l)] [V(l)/V(s)]^{b/3} [k_y(l)/k_y(s)]^{(b+2)/3}. \quad (21)$$

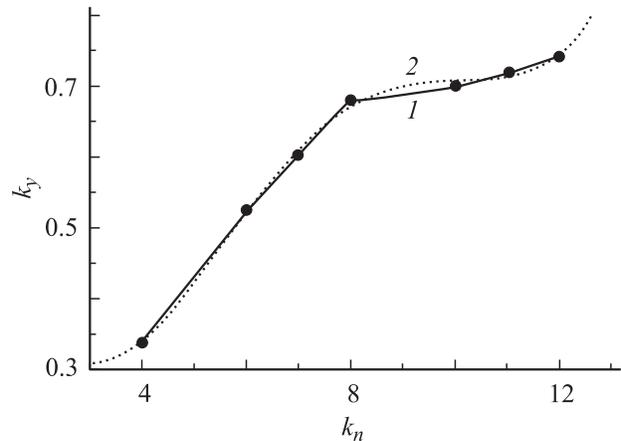
Как было показано в [24], для „неквантовых кристаллов“, т.е. при условии  $D/k_b A_w \gg (\xi_n^2/8)$ , величина степени жесткости потенциала  $b$  связана с параметром Грюнайсена кристалла соотношением  $\gamma = (b+2)/6$ , или  $b = 2(3\gamma - 1)$ . Тогда выражение (21) можно упростить к виду

$$T_m/T_N \cong [k_n(s)/k_n(l)] [V(l)/V(s)]^{2(\gamma-1/3)} [k_y(l)/k_y(s)]^{2\gamma}. \quad (22)$$

Отсюда видно, что чем заметней жидкая фаза отличается по плотности и по структуре от генетически связанной с ней твердой фазы, тем больше значение  $T_m/T_N$ .

### 4. Оценка значения температурного гистерезиса

Согласно экспериментальным данным из работ [22–31], для изменения объема при ФП кристалл–жидкость, первого координационного числа в жидкой фазе и для параметра Грюнайсена твердой фазы для определенных классов веществ можно принять значения, которые представлены в таблице. Ввиду разброса экспериментальных значений параметра Грюнайсена для кристаллов инертных газов и металлов величину параметра  $\gamma$  брали от минимального (первая строка) до максимального значения из опубликованных данных [22,23].



**Рис. 2.** Зависимость  $k_y(k_n)$  для кристаллических структур, представленных в (23). Кривая 1 — результат линейной междуточечной интерполяции, 2 — аппроксимация выражением (24).

Экспериментальные данные о скачке объема при плавлении, первом координационном числе в жидкой фазе, параметре Грюнайзена и рассчитанные с помощью (22) и (24) величины  $T_N/T_m(\text{calc})$

Вещество	$V(l)/V(s)$ [1,26–30]	$k_n(l)$ [1,18,25,26,31]	$\gamma$ [23]	$T_N/T_m(\text{calc})$ (22)	$T_N/T_m(\text{exp})$ [1,2]	
ГЦК (A1): $k_n(s) = 12$ , $k_y(s) = 0.7405$						
Ne, Ar, Kr, Xe	1.15	8.5–10	2.5 3.3	0.5665–0.6107 0.5119–0.5366	0.722–0.867	
Cu, Ag, Au, Al, Ni, Co, Pb	1.05	10–11.5	1.6 3.0	0.8894–0.8861 0.9151–0.8042		
ГПУ (A3): $k_n(s) = 12$ , $k_y(s) = 0.7405$						
Zn, Cd, Mg	1.04	8.3–10.8	1.4 2.7	0.7974–0.9135 0.8882–0.9039		
ОЦК (A2): $k_n(s) = 8$ , $k_y(s) = 0.6802$						
Li, Na, K Rb, Cs	1.025	8.5–9.5	1.2 1.5	0.9974–1.088 0.9778–1.06	0.7–0.856 (Fe)	
Ti, Fe	1.035	8–8.5	1.3 3.8	0.9357–0.9724 0.7878–0.7847		
Алмазная (A4): $k_n(s) = 4$ , $k_y(s) = 0.3401$						
Si	0.88 [30]	6.9–8	1 [22]	0.6738–0.5929	0.813–0.835	
Ge	0.93 [30]	5.2–7	1.05 [22]	0.7967–0.5833		
Ромбоэдрическая (A7): $k_n(s) \cong 5$ , $k_y(s) \cong 0.44$ [33]						
Sb	0.99	6.2–9	1.11	0.7994–0.6738	0.85	
Bi	0.96 [29]	7.5–9.1	1.13	0.6823–0.701	0.583–0.856	

Величина коэффициента упаковки жидкой фазы  $k_y(l)$  оценивалась из значений  $k_n(l)$  при использовании зависимости между коэффициентом упаковки и первым координационным числом для кристаллических структур, изображенной на рис. 2.

При построении рис. 2 были использованы следующие значения  $k_n$  и  $k_y$  для трехмерных решеток (здесь  $c/a$  — отношение осевых параметров для некубических структур):

$$k_y = \begin{cases} \pi 2^{1/2}/6 = 0.7405 & \text{— для ГЦК* или ГПУ} \\ & (c/a = 1.633), \text{ где } k_n = 12 [25, 28]; \\ 0.7187 & \text{— для плотной тетрагональной} \\ & (c/a = 0.586), \text{ где } k_n = 11 [32]; \\ 0.6981 & \text{— для ОЦ-тетрагональной} \\ & (c/a = 0.816), \text{ где } k_n = 10 [32]; \\ \pi 3^{1/2}/8 = 0.6802 & \text{— для ОЦК, где} \\ & k_n = 8 [25, 28]; \\ 0.603 & \text{— для ОЦ-тетрагональной} \\ & (c/a = 0.963), \text{ где } k_n = 7 [32]; \\ \pi/6 = 0.5236 & \text{— для простой кубической} \\ & \text{упаковки (ПКУ), где } k_n = 6 [25, 28]; \\ \pi 3^{1/2}/16 = 0.3401 & \text{— для тетраэдрической} \\ & \text{(алмазной) упаковки, где } k_n = 4 [25, 28]. \end{cases} \quad (23)$$

\* ГЦК — гранцентрированная кубическая, ГПУ — гексагональная плотноупакованная, ОЦ — объемно-центрированная, ОЦК — объемно-центрированная кубическая.

Отметим, что значения (23) хорошо (с коэффициентом достоверности  $R_{\text{cor}} = 0.9976$ ) аппроксимируются зависимостью

$$k_y = 1.14549 - 0.64972k_n + 0.16622k_n^2 - 0.01551k_n^3 + 4.94798 \cdot 10^{-4} k_n^4. \quad (24)$$

С использованием (23) и (24) из выражения (22) было рассчитано отношение температуры начала кристаллизации к температуре плавления при изобарическом ФП кристалл–жидкость, для различных простых веществ, приведенных в таблице. Из таблицы видно хорошее согласие между величинами  $T_N/T_m(\text{calc})$  и экспериментальными оценками  $T_N/T_m(\text{exp})$ . Для сравнения: существующие теории дают  $0.3 \leq T_N/T_m \leq 0.5$  — из условия максимизации скорости нуклеации в жидкости [3];  $T_N/T_m = 0.7$  — для кластерной модели жидкости [4].

Отметим, что для щелочных металлов с ОЦК-структурой (Li, Na, K, Rb, Cs) для максимально возможной величины  $T_N/T_m(\text{calc})$  получено значение большее единицы. По нашему мнению, это связано с завышенным максимально возможным значением первого координационного числа для этих веществ. Значение  $k_n(l)$  для этих веществ не должно превышать 8.5, как это и наблюдается для таких ОЦК-металлов, как Ti и Fe (см. таблицу). Заметим, что, как следует из таблицы и рис. 3, наибольшее значение  $T_N/T_m$  вероятно для кристаллов с ОЦК-структурой и малым значением параметра Грюнайзена.

## 5. О кристаллизации без скачка объема

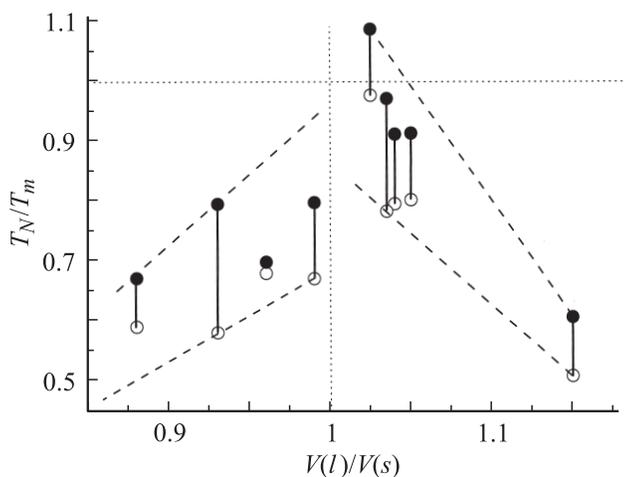
Из таблицы легко увидеть, что даже для веществ, чей удельный объем уменьшается при плавлении, температура начала кристаллизации жидкой фазы будет существенно ниже температуры плавления кристалла, причем чем ближе структура жидкой фазы к структуре кристалла, тем ближе значение  $T_N/T_m$  к единице.

Из рис. 3 также легко увидеть, что чем меньше изменяется объем при изобарическом ФП кристалл–жидкость, тем ближе значения  $T_N/T_m$  к единице. Заметим, что, как было отмечено в работах [34–36], при высоких давлениях ( $P$ ) на фазовой диаграмме как простых, так и сложных веществ обнаруживаются такие точки ФП кристалл–жидкость, где изменение объема не наблюдается:  $V(l) = V(s) = V_m$ , но скачок энтропии больше нуля:  $\Delta S_m > 0$ , т.е. имеется скрытая теплота ФП. В такой точке зависимость температуры плавления от давления  $T_m(P)$  имеет максимум:  $dT_m/dP = 0$ ;  $d^2T_m/dP^2 < 0$ . В такой „экстремальной“ точке не выполняются ни уравнение Клапейрона–Клаузиуса для ФП первого рода, ни уравнения Эренфеста для ФП второго рода, а скачок энтропии при ФП кристалл–жидкость описывается выражением [35]:

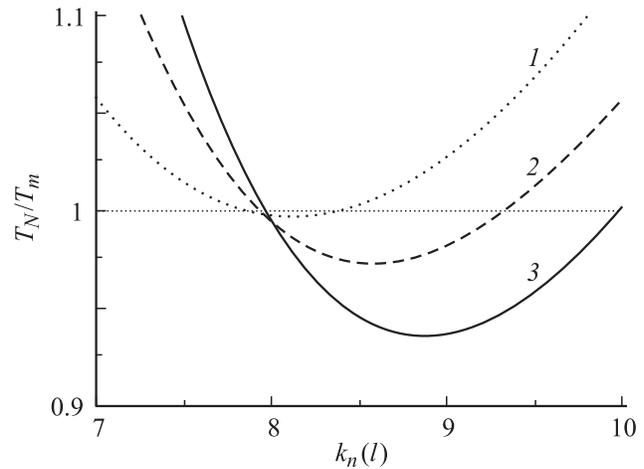
$$\Delta S_m/V_m = -\Delta\beta_m/(d^2T_m/dP^2),$$

где  $\Delta\beta_m = \beta(l) - \beta(s) > 0$  — скачок изотермической сжимаемости в данной точке ФП:  $\beta = -(\partial \ln V/\partial P)_T$ .

Легко понять, что изменения энтропии и изотермической сжимаемости в „экстремальной“ точке ФП обусловлены изменением как структуры вещества, так и значением  $c$  — кратчайшего расстояния между центрами соседних атомов. Но эти изменения происходят в „экстремальной“ точке ФП, так что плотность вещества



**Рис. 3.** Зависимость отношения температуры начала кристаллизации к температуре плавления от изменения объема при плавлении для веществ, представленных в таблице. Вертикальные линии обозначают область с минимальным (○) и максимальным (●) значением  $T_N/T_m(\text{calc})$ .



**Рис. 4.** Зависимость отношения  $T_N/T_m$  от значения первого координационного числа в жидкой фазе при ФП в „экстремальной точке“ при  $k_n(s) = 8$ . Кривая 1 — расчет по (25) при значении параметра Грюнайзена  $\gamma = 1$ , 2 — при 1.5, 3 — при 2.

$\rho = 6k_y/\pi c^3$  остается неизменной. Из (29) для такой экстремальной точки имеем

$$T_N/T_m \cong [k_n(l)/k_n(s)][k_y(s)/k_y(l)]^{2\gamma}. \quad (25)$$

Расчеты для ОЦК-кристалла, где использовалась аппроксимация (24), представлены на рис. 4. Результаты показали, что для выполнения неравенства  $T_N/T_m < 1$  структура вещества в „экстремальной“ точке ФП должна уплотняться. Аналогичный вывод об уплотнении структуры при ФП, где  $V(l) = V(s)$ , следует и из экспериментальной зависимости отношения  $k_n(l)/k_n(s)$  от значения  $V(l)/V(s)$ . Физически этот вывод понятен: чем больше относительное (к величине в твердой фазе) увеличение удельного объема при ФП кристалл–жидкость, тем меньше относительное число ближайших соседей в жидкой фазе. При  $V(l)/V(s) = 1$  следует, что структура расплава при таком ФП должна быть плотнее, чем структура кристалла:  $k_n(l)/k_n(s) > 1$ . Можно полагать, что именно поэтому все простые вещества, имеющие максимум на кривой плавления  $T_m(P)$ , имели ОЦК, либо еще более рыхлую упаковку в кристалле [29,34]. При этом расстояние между центрами соседних атомов в образующемся при таком ФП расплаве должно быть больше, чем в кристалле.

## 6. Оценка величины локализационного критерия

Как было показано в [20], величина  $D_0$  приблизительно постоянна почти для всех изученных там 29 элементарных металлов и полупроводников:  $D_0 \approx 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ . Поэтому исходя из диффузионного критерия  $\text{Dif}(S-L) = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [9] для величины доли делокализованных атомов на границе кристалл–жидкость можно принять оценку:

$$x_d \approx 10^{-2} \quad \text{и} \quad E_d/k_b T_m \approx 5.67. \quad (26)$$

Эта величина в пределах погрешности экспериментального определения коэффициента самодиффузии согласуется с оценками „доли атомов, участвующих в диффузионном движении в расплаве“, сделанными другими авторами, которые приведены в работе [19]. Кроме этого, как было показано в [19], данная оценка хорошо согласуется с эмпирическим фактом, отмеченным в работах [37–40]: после перехода в жидкую фазу доля вакансий в виртуальной структуре жидкости возрастает до значения  $\phi_l(T_m)$ , которое почти постоянно для различных веществ („вакансионный критерий для расплава“):

$$\phi_l(T_m) \cong \left\{ \begin{array}{l} 0.1 \text{ для плотноупакованных} \\ \text{металлов [37, 38];} \\ 0.11 \text{ для элементов с тетрагональной} \\ \text{структурой;} \\ 0.12 \text{ для элементов с ГЦК-структурой} \\ \text{(без инертных газов);} \\ 0.122 \text{ для элементов с ОЦК-структурой;} \\ 0.124 \text{ для щелочно-галогидных кристаллов;} \\ 0.125 \text{ для большинства элементов} \\ \text{(без инертных газов, Vi, Te)} \\ \text{и бинарных оксидов;} \\ 0.126 \text{ для органических соединений;} \\ 0.134 \text{ для элементов со структурой} \\ \text{алмаза;} \\ 0.135 \text{ для элементов с ГПУ-структурой} \\ \text{(без He);} \\ 0.142 \text{ для элементов с ромбоэдрической} \\ \text{структурой (без Vi);} \\ 0.196 \text{ для ГЦК кристаллов инертных газов} \\ \text{(все из работы [39,40]).} \end{array} \right. \quad (27)$$

Причем для нормально плавящихся веществ (где скачок объема положителен:  $\Delta V_m > 0$ ) скрытую теплоту плавления ( $\Delta H_m$ ) и скачок объема (на атом) при плавлении можно связать с энтальпией ( $h_v$ ) и объемом ( $v_v$ ) образования вакансии физически прозрачными соотношениями [39,40]:  $\Delta H_m = \phi_l(T_m)h_v$ ;  $\Delta V_m = \phi_l(T_m)v_v$ .

Но величины из (26) характеризует вещество, которое уже перешло в жидкую фазу. Поэтому оценка, полученная из диффузионного критерия, предложенного в [9], либо из вакансионного критерия для расплава [37–40], оказывается верхним пределом для локализационного критерия ФП кристалл–жидкость.

С другой стороны, исходя из „вакансионного критерия плавления для кристалла“, предложенного Горечким Т. (Gorecki T., 1974) для плотноупакованных (ГЦК, ГПУ, ОЦК) металлов в работах [27,37,38], следует, что доля вакантных узлов в кристалле при начале его плавления есть величина постоянная:

$$\phi_s(T_m) \cong 3.7 \cdot 10^{-3}. \quad (28)$$

Так как энергия образования вакансий связана с энергией делокализации атома, то, как было показано в [19], из критерия (28) можно получить следующие оценки для доли делокализованных атомов и величины  $E_d/k_b T_m$  при температуре плавления металлов:

$$x_d \cong 3 \cdot 10^{-4} \text{ и } E_d/k_b T_m \cong 9.4 \text{ — для } k_n = 12, k_y = 0.7405;$$

$$x_d \cong 4 \cdot 10^{-3} \text{ и } E_d/k_b T_m \cong 6.6 \text{ — для } k_n = 8, k_y = 0.6802. \quad (29)$$

Согласно (15), имеем:  $T_N/T_m = E_d(l)/E_d(s)$ . Взяв значение  $E_d(l)$  и (26), а величину  $E_d(s)$  — из (29), легко получить  $T_N/T_m = 0.603$  ( $k_n = 12$ )– $0.859$  ( $k_n = 8$ ). Это хорошо согласуется с оценками из таблицы и указывает на то, что значения из (29) можно принять за локализационный критерий для плавления и кристаллизации плотноупакованных металлов.

Из (12) и (29) легко получить оценки для параметра Линдемманна, справедливые при любом значении  $f_y$ :

$$X_{LE} = \{9/[8\pi^2 k_y^{2/3} (E_d/k_b T_m)]\}^{1/2} \\ = 0.12 (k_n = 12) - 0.15 (k_n = 8).$$

Эти оценки хорошо согласуются с данными других авторов:  $X_{LE} = 0.15$  [9,21];  $0.13$  ( $k_n = 12$ )– $0.16$  ( $k_n = 8$ ) [18]. Это также подтверждает корректность значений из (29).

## Выводы

1. Предложен локализационный критерий ФП кристалл–жидкость, согласно которому на границе кристалл–жидкость доля делокализованных атомов (или молекул)  $x_d = N_d/N$  есть величина постоянная:  $x_d(S-L)$ . При этом отношение энергии делокализации атома к температуре начала ФП есть величина постоянная:  $E_d(s)/k_b T_m = E_d(l)/k_b T_N$ .

2. Показана связь локализационного критерия с критерием Линдемманна и с вакансионным критерием Горечкого для плавления, а в случае кристаллизации — с критерием Левена, а также с диффузионным и вакансионным критериями кристаллизации.

3. Показано, что ФП из твердого состояния в жидкое и обратно происходит, когда доля делокализационных атомов (или молекул) достигает определенного граничного значения —  $x_d(S-L)$ . Для металлов получено:  $x_d(S-L) \cong 3 \cdot 10^{-4}$  ( $k_n = 12$ )– $4 \cdot 10^{-3}$  ( $k_n = 8$ ). В твердой фазе:  $x_d < x_d(S-L)$ , а в жидкой (либо газовой):  $x_d > x_d(S-L)$ .

4. Для „неквантовых кристаллов“ температура начала кристаллизации  $T_N$  всегда меньше температуры плавления, причем чем ближе отношение  $k_n(s)/k_n(l)$  или  $V(l)/V(s)$  к единице, тем ближе значение  $T_N$  к значению  $T_m$ .

5. Показано, что наибольшее значение  $T_N/T_m$  вероятно для кристаллов с ОЦК-структурой и малым значением параметра Грюнайзена.

6. При ФП, где  $V(l)/V(s) = 1$ , структура расплава плотнее, чем в кристалле, а расстояние между центрами соседних атомов в расплаве больше. Поэтому максимум на кривой плавления  $T_m(P)$ , вероятнее всего, реализуется у ОЦК-кристаллов либо у кристаллов с еще более рыхлой упаковкой. Эти изменения структуры и межатомного расстояния приводят к тому, что в такой точке ФП при неизменной плотности происходит скачок изотермической сжимаемости.

7. Узнав экспериментально величину  $E_d(s)$ , можно с помощью значения  $T_N/T_m$  оценить  $E_d(l)$  — максимально возможную энергию самодиффузии в жидкой фазе. Отсюда следует  $E_d(l) < E_d(s)$ , т.е. энергия делокализации в жидкой фазе всегда меньше энергии делокализации в кристалле.

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] Уббеллоде 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, 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 Commun. 1988. Vol. 67. N. 7. P. 731–733.
- [4] Лесник А.Г. // Металлофизика. 1989. Т. 11. № 6. С. 45–51.
- [5] Фейнман Р. Статистическая механика / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 408 с. (Feynman R.P. Statistical Mechanics. Massachusetts: W.A. Benjamin, 1972).
- [6] Лабутин С.А., Пучин М.В. // Изв. вузов. Физика. 1996. Т. 39. № 2. С. 103–104.
- [7] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 383 с. (Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. N.-Y.: J. Wiley and Sons, 1973).
- [8] Adams J.E., Stratt R.M. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. N 2. P. 1332–1346.
- [9] Löwen H., Palberg T., Simon R. // Phys. Rev. Letters. 1993. Vol. 70. N 10. P. 1557–1560.
- [10] Магомедов М.Н. // ТВТ. 1993. Т. 31. № 5. С. 731–734.
- [11] Магомедов М.Н. // Металлы. 2001. № 6. С. 27–34.
- [12] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 10. С. 64–71.
- [13] Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 344 с. (Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. N.-Y.: Academic press, 1980).
- [14] Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
- [15] Драпкин Б.М. // ФММ. 1992. № 7. С. 58–63.
- [16] Ощерин Б.Н. // ЖФХ. 1970. Т. 44. № 1. С. 187–188.
- [17] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
- [18] Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Физика жидких металлов. Киев: Вища школа, 1979. 248 с.
- [19] Магомедов М.Н. // Расплавы. 2005. Т. 19. № 1. С. 59–70.
- [20] Магомедов М.Н. // ФММ. 1995. Т. 80. № 4. С. 36–50.
- [21] Фортос В.А., Храпак А.Г., Храпак С.А. и др. // УФН. 2004. Т. 174. Вып. 5. С. 495–544.
- [22] Магомедов М.Н. Ж. неогр. химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 2057–2067.
- [23] Магомедов М.Н. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 4. С. 518–533.
- [24] Магомедов М.Н. // ФГТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33–36.
- [25] Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. шк., 1971. 256 с.
- [26] Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.
- [27] Gorecki T. // Z. Metallkde. 1974. Bd. 65. N 6. S. 426–431.
- [28] Ефимов Ю.В., Дмитриев В.Н. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 2. С. 3–7.
- [29] Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 191 с.
- [30] Хайруллин Р.А., Станкус С.В. // Теплофизические свойства веществ и материалов. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1986. С. 5–15.
- [31] Gopala Rao R.V., Venkatesh R. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. N 2. P. 1205–1208.
- [32] Доливо-Добровольский В.В. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 5. С. 788–792.
- [33] Lu H.M., Jiang Q. // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. Vol. 241. N 11. P. 2472–2476.
- [34] Kawai N., Inokuti Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1968. Vol. 7. N 9. P. 989–1004.
- [35] Магомедов М.Н. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 2. С. 351–352.
- [36] Магомедов М.Н. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 9. С. 1716–1718.
- [37] Gorecki T. // High Temp. High Press. 1979. Vol. 11. N 6. P. 683–692.
- [38] Gorecki T. // High Temp. High Press. 1983. Vol. 15. N 1. P. 157–164.
- [39] Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Bollmann W. // Cryst. Res. Technol. 1989. Vol. 24. N 4. P. 413–435.
- [40] Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Bollmann W. // Cryst. Res. Technol. 1989. Vol. 24. N 5. P. 543–550.