

01

О поверхностной энергии криокристаллов

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии
Дагестанский научный центр РАН, Махачкала
E-mail: mahmag@iwt.ru

Поступило в Редакцию 24 мая 2005 г.

Исходя из потенциала межатомного взаимодействия типа Ми–Леннарда–Джонса, получено выражение для расчета поверхностной энергии при $T = 0$ К и $P = 0$, учитывающее вклад „нулевых колебаний“. Конкретные расчеты проведены для криокристаллов: кристаллов инертных газов и изотопов водорода, для которых энергия „нулевых колебаний“ сравнима с энергией межатомного взаимодействия. Обнаружено, что значения поверхностной энергии σ_{00} имеют высоко коррелированные зависимости от массы атома (или молекулы) m , от температуры плавления T_m , от глубины потенциала взаимодействия D/k_b . Функция σ_{00} возрастает с ростом аргументов m , T_m , D/k_b нелинейно. Отношение σ_{00} к поверхностному натяжению жидкой фазы при T_m : $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ имеет однотипную высоко коррелированную зависимость как от m , так и от T_m и от D/k_b . Функциональную зависимость $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ от m , T_m или D/k_b можно разбить на два линейных участка: для „квантовой“ и для „классической“ области. При этом в „квантовой“ области отношение $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ меньше, чем в „классической“ но рост функции $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ с увеличением m , T_m или D/k_b в „квантовой“ области происходит много сильнее.

Изучение поверхностных свойств криокристаллов представляет собой сложную задачу, ибо в этих веществах энергия „нулевых колебаний“ соизмерима с энергией притяжения атомов даже в жидкой фазе, а характеристическая частота колебаний решетки имеет заметную зависимость от температуры [1]. С другой стороны, экспериментальные оценки поверхностной энергии при температурах, близких к абсолютному нулю, очень затруднены. В связи с этим в данной работе произведена оценка поверхностной энергии криокристаллов, полностью учитывающая энергию „нулевых колебаний“.

Пусть атомы взаимодействуют между собой посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса [1–3]

$$\varphi(r) = [D/(b-a)] \left\{ a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^a \right\}. \quad (1)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры потенциала, $c = [6k_y V / \pi N_A]^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, k_y — коэффициент упаковки, V — молярный объем, N_A — число Авогадро.

Используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, в работе [4] было получено выражение для удельной (приходящуюся на единицу площади) поверхностной энергии нанокристалла из N атомов, ограниченного гранями (100), при произвольной температуре T .

В случае макрокристалла (т.е. при $N \rightarrow \infty$), полученное в [4] выражение сводится к виду

$$\sigma(T, V) = - (k_3/12c^2\alpha_s) \left\{ DU(R) + 3k_b(\Theta/k_3)E(\Theta/T)[\Theta_0/(\Theta_0 + A_w\xi)]\vartheta(T/\Theta_0) \right\}, \quad (2)$$

где k_3 — первое координационное число в объеме кристалла, k_b — постоянная Больцмана, Θ_0 — температура Эйнштейна при $T = 0$ К;

$$U(R) = (aR^b - bR^a)/(b-a), \quad R = r_0/c; \quad \alpha_s \cong (\pi/6k_y)^{2/3}; \quad (3)$$

$$E(\Theta/T) = 0.5 + [\exp(\Theta/T) - 1]^{-1};$$

$$\vartheta(T/\Theta_0) = 1 - (T/\Theta_0) \left\{ \partial \ln[\lambda(T/\Theta_0)] / \partial (T/\Theta_0) \right\}.$$

Выражение для характеристической температуры Эйнштейна макрокристалла при межатомном потенциале (1) было получено в работах [3,5] в виде

$$\Theta(T) = A_w\xi \left\{ -1 + [1 + (6D/k_b A_w \xi^2)]^{1/2} \right\} \lambda(T/\Theta_0), \quad (4)$$

$$A_w = K_R [5k_3 ab(b+1)/192(b-a)] R^{b+2}, \quad K_R = \hbar^2/k_b r_0^2 m, \quad \xi = 9/k_3.$$

Здесь m — масса атома, \hbar — постоянная Планка. Функция $\lambda(T/\Theta_0)$ учитывает изменение характеристической частоты колебаний с тем-

пературой. Как было показано в [3], функция $\lambda(T/\Theta_0)$ при $T = 0\text{ К}$ и при высоких температурах ($T \gg \Theta_0$) равна единице. Заметные же изменения данной функции могут наблюдаться только на интервале: $0 < T \ll \Theta_0$.

В случае высоких температур функции из (3) упрощаются к виду: $E(\Theta/T < 1) \cong T/\Theta_0$ и $\vartheta(T/\Theta_0 \gg 1) \cong 1$. Кроме этого, в случае малости энергии „нулевых колебаний“ по сравнению с энергией химической связи, т.е. при $6D \gg k_b A_w \xi^2$ (это условие не выполняется для „квантовых кристаллов“ типа He, H₂, Ne), выражение (4) можно преобразовать к виду: $\Theta_0 \cong (6DA_w/k_b)^{1/2}$. Тогда из (2) можно получить выражение для расчета $\sigma(N = \infty)$ при нулевом давлении (т.е. при $R = 1$) и при температуре плавления T_m кристалла в виде

$$\sigma(T_m, R = 1) = (k_b/4r_0^2\alpha_s)[(k_3D/3k_b) - T_m]. \quad (5)$$

Именно это выражение и было использовано в [4] для расчета поверхностной энергии элементарных макрокристаллов и полупроводников с различной кристаллической структурой. Результаты расчетов поверхностной энергии для 25 макрокристаллов с различной структурой при температуре их плавления показали хорошее согласие с экспериментальными оценками.

Заметим, что из выражения (5) может последовать ошибочный вывод, что при $T = 0\text{ К}$ функция σ определяется только структурой и значением D и не имеет зависимости от энергии „нулевых колебаний“, т.е. от квантовых свойств кристалла. Это, конечно же, не так. Для случая $T = 0\text{ К}$, исходя из формулы (2), легко получить

$$\begin{aligned} \sigma(T = 0\text{ К}, V) = & - (k_3/12c^2\alpha_s) \left\{ DU(R) \right. \\ & \left. + (3/2)k_b(\Theta_0/k_3)[\Theta_0/\Theta_0 + A_w\xi] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, при $T = 0\text{ К}$ зависимость $\sigma(m)$ определяется вкладом „нулевых колебаний“ и потому для „не квантовых“ веществ (например, металлов) является очень слабой.

Для криокристалла, у которого энергия „нулевых колебаний“ при $T = 0\text{ К}$ и $P = 0$ (т.е. при $c = r_0$) сравнима с энергией межатомного

взаимодействия D , удельная поверхностная энергия грани (100) вычисляется по формуле, вытекающей из (6):

$$\sigma_{00} = (1/c^2 \alpha_s) \left\{ k_3 D / 12 - [3k_b \Theta_D^2 / 32 (\Theta_D + (3/4) A_w \xi)] \right\}, \quad (7)$$

где $\Theta_D = (4/3) \Theta_0 (R = 1)$ — температура Дебая макрокристалла при $T = 0$ К и $P = 0$.

В таблице представлены результаты расчетов: Θ_D — температуры Дебая, γ_{00} — параметра Грюнайзена, L_{00} — энергии сублимации, V_{00} — молярного объема, σ_{00} — удельной поверхностной энергии грани (100) при $T = 0$ К и $P = 0$. При этом наряду с (3) и (7) использовались выражения, полученные в работах [2,3,5]:

$$\gamma_{00} = [(b + 2)/6] [1 + (4A_w \xi / 3\Theta_D)]^{-1},$$

$$L_{00}/N_A = (k_3/2)D - (9/8)k_b \Theta_D, \quad V_{00} = \pi N_A r_0^3 / 6k_y. \quad (8)$$

Расчеты, проведенные для криокристаллов (кристаллов инертных газов и изотопов водорода, для которых энергия „нулевых колебаний“ сравнима с энергией межатомного взаимодействия), показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для величин Θ_D , γ_{00} , L_{00} и V_{00} из [1]. К сожалению, нам неизвестны экспериментальные оценки σ_{00} для криокристаллов из таблицы. В связи с этим мы сравнили расчетные значения σ_{00} с экспериментальной величиной поверхностного натяжения жидкой фазы σ_{liquid} при T_m и $P = 0$ из [6]. Как видно из таблицы, отношение $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ для изотопов водорода монотонно растет от 1.098 (p -H₂) до 1.32 (T_2), а для кристаллов инертных газов от 1.455 (Ne) до 1.609 (Xe). Это согласуется с результатами работы [7], где для макрокристаллов элементарных металлов и полупроводников было обнаружено возрастание отношения $\sigma_{solid}/\sigma_{liquid}$ с ростом значения температуры плавления T_m . При этом, как обнаружено в [7] для металлов и полупроводников, величина $\sigma_{solid}/\sigma_{liquid}$ изменяется в интервале 1.1–1.7, что хорошо согласуется с интервалом изменения значения $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ из таблицы.

Анализ приведенных в таблице данных позволил сделать следующие выводы:

1. Рассчитанные значения σ_{00} и оценки σ_{liquid} из [6] имеют однотипные (симбатные) высоко коррелированные зависимости от m (рис. 1),

Параметры потенциала Ми–Леннарда–Джонса (1) для кристаллов (ГЦК кристаллов инертных газов и ГПУ кристаллов изотопов водорода) были определены по методу, описанному в работах [2,3]. Из данных параметров рассчитаны значения: температуры Дебая, параметра Грюнайзена, энергии сублимации, молярного объема, удельной поверхностной энергии грани (100) при $T = 0$ К и $P = 0$ (номера формул приведены в скобках). Для всех кристаллов: $k_3 = 12$; $k_y = 0.7405$; $\xi = 0.75$; $\alpha_s = 0.7937$

| Кри- сталл | m , u | r_0 , 10^{-10} m | D/k_b , К | b | a | $\Theta_D(4)$, К | $\gamma_{00}(8)$ | $L_{00}(8)$, J/mol | $V_{00}(8)$, cm^3/mol | $\sigma_{00}(7)$, mJ/m^2 | $\sigma_{liquid}[6]^*$, mJ/m^2 | $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ |
|--------------------------|------------|-------------------------|----------------|----------------|--------------|----------------------|------------------|------------------------|---|---------------------------------------|---|-------------------------------|
| Ne | 20.18 | 3.1563 | 52.59 | 21.39 17.84 | 5.83 6.20 | 74.6 | 3.30 2.80 | 1925.9 | 13.39 | 8.03 | 5.519 (25 K)* | 1.455 |
| Ar | 39.95 | 3.7555 | 173.60 | 16.69 15.42 | 6.62 6.70 | 93.3 | 2.95 2.75 | 7787.4 | 22.56 | 20.39 | 13.39 (84 K) | 1.523 |
| Kr | 83.8 | 3.9922 | 238.37 | 15.92 16.04 | 6.56 6.55 | 71.7 | 2.90 2.92 | 11220.6 | 27.095 | 25.33 | 16.29 (116 K) | 1.555 |
| Xe | 131.29 | 4.3358 | 330.92 | 15.42 14.81 | 6.73 6.75 | 64.0 | 2.85 2.75 | 15909.8 | 34.71 | 30.11 | 18.71 (162 K) | 1.609 |
| <i>p</i> -H ₂ | 2.016 | 3.791 | 37.53 | 23.57 18.71 | 5.21 5.77 | 118.5 | 2.47 2.00 | 763.6 | 23.207 | 3.24 | 2.95 (14 K) | 1.098 |
| <i>o</i> -D ₂ | 4.028 | 3.604 | 44.56 | 19.91 15.53 | 6.04 6.43 | 114.0 | 2.50 2.00 | 1156.58 | 19.95 | 4.59 | 3.751 (19 K) | 1.224 |
| HD | 3.022 | 3.682 | 41.64 | 21.13 16.59 | 5.70 6.16 | 116.20 | 2.49 2.00 | 990.0 | 21.25 | 4.00 | 3.377 (17 K) | 1.184 |
| HT | 4.024 | 3.604 | 44.55 | 19.91 15.53 | 6.04 6.43 | 114.00 | 2.50 2.00 | 1156.0 | 19.94 | 4.59 | 3.637 (18 K) | 1.262 |
| DT | 5.030 | 3.544 | 46.82 | 19.18 14.90 | 6.31 6.64 | 112.00 | 2.51 2.00 | 1287.5 | 18.96 | 5.09 | 4.025 (20 K) | 1.265 |
| T ₂ | 6.032 | 3.495 | 48.66 | 18.69 14.47 | 6.52 6.82 | 110.20 | 2.52 2.00 | 1395.0 | 18.18 | 5.52 | 4.181 (21 K) | 1.320 |

* Поверхностное натяжение жидкой фазы σ_{liquid} и температура плавления T_m (в скобках), при которой оно оценено в [6] при $P = 0$.

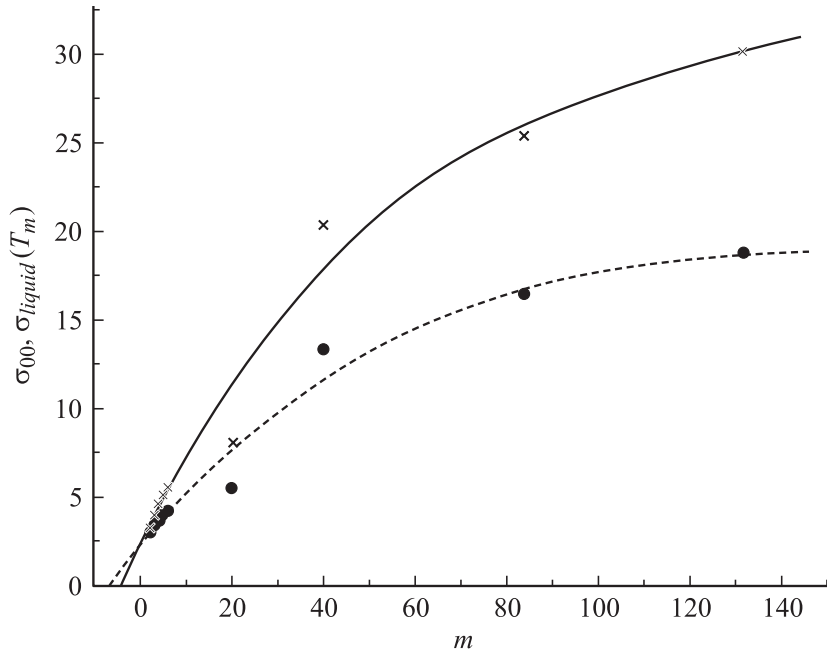


Рис. 1. Зависимость σ_{00} (крестики) и σ_{liquid} (точки) от массы атома или молекулы для криоцисталлов из таблицы. Сплошная линия — аппроксимация данных для $\sigma_{00}(m)$ кубическим полиномом вида $\sigma_{00} = 2.26497 + 0.51855m - 0.00363m^2 + 9.78294 \cdot 10^{-6}m^3$, с коэффициентом корреляции $R_{corr} = 0.98011$. Пунктир — аппроксимация данных для $\sigma_{liquid}(m)$ из [6] кубическим полиномом вида $\sigma_{liquid} = 2.32118 + 0.30425m - 0.00194m^2 + 4.2996 \cdot 10^{-6}m^3$, $R_{corr} = 0.97529$. Кривые пересекаются в точке: $m \cong 0.335$ у; $\sigma \cong 2.4$ мДж/м².

от T_m (рис. 2), от D/k_b . При этом функции σ_{00} и σ_{liquid} возрастают с ростом аргументов m , T_m , D/k_b явно не линейно.

2. На всех трех графиках обнаружено пересечение аппроксимирующих кубических зависимостей при одинаковом значении удельной поверхностной энергии: $\sigma \cong 2.4$ мДж/м² при $m \cong 0.335$ у (рис. 1), $T_m \cong 12$ К (рис. 2), $D/k_b \cong 33$ К. Это указывает на то, что с ростом „квантованности“ вещества разница между твердой и жидкой фазами уменьшается

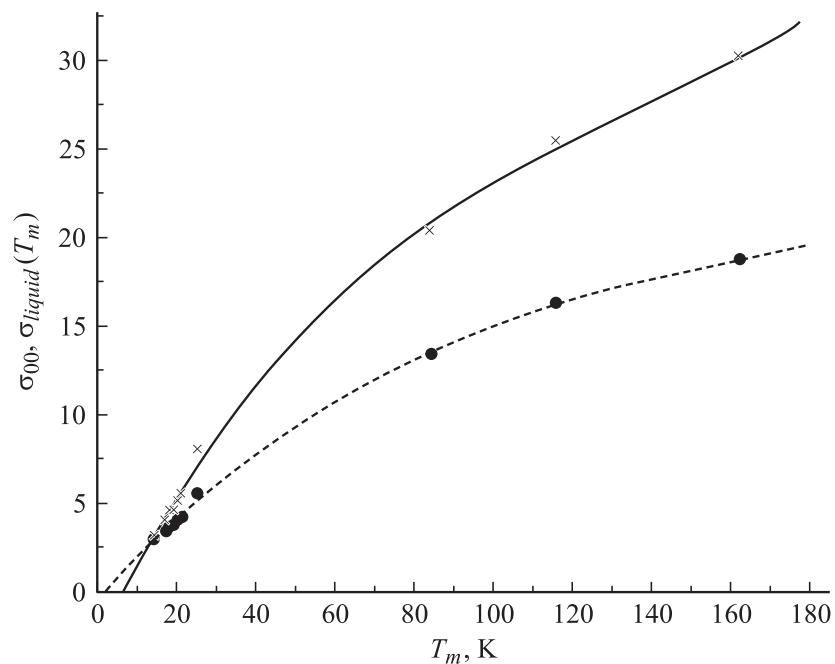


Рис. 2. Зависимость σ_{00} (крестики) и σ_{liquid} (точки) от температуры плавления для криокристаллов из таблицы. Сплошная линия — аппроксимация данных $\sigma_{00}(T)_m$ кубическим полиномом вида $\sigma_{00} = -2.64663 + 0.44535T_m - 0.0025T_m^2 + 6.16023 \cdot 10^{-6}T_m^3$, $R_{corr} = 0.99833$. Пунктир — аппроксимация $\sigma_{liquid}(T)_m$ из [6] кубическим полиномом вида $\sigma_{liquid} = -0.401 + 0.247T_m - 0.00115T_m^2 + 2.18598 \cdot 10^{-6}T_m^3$, $R_{corr} = 0.99918$. Кривые пересекаются в точке $T_m \cong 12$ К; $\sigma \cong 2.4$ мДж/м².

и исчезает при определенном значении массы атома (в данном случае при $m \leq 0.335$ у).

3. Отношение рассчитанной поверхностной энергии при $T = 0$ К и $P = 0$ к поверхностному натяжению жидкой фазы при T_m и $P = 0$ $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ имеет однотипную (симбатную) высоко коррелированную зависимость как от m (рис. 3), так и от T_m (рис. 4), и от D/k_b .

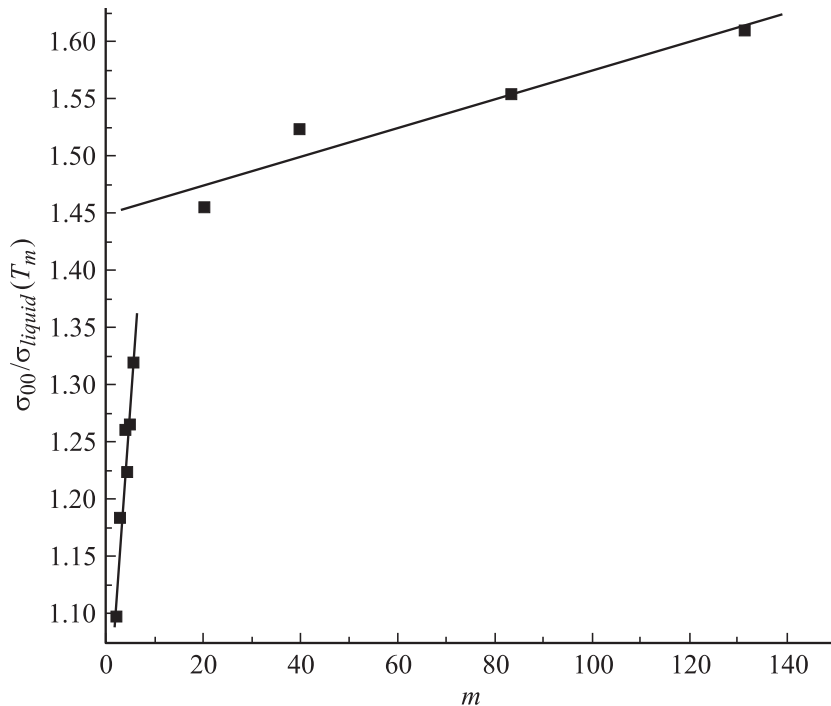


Рис. 3. Зависимость отношения $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ от массы атома (или молекулы) для криокристаллов из таблицы. Линии — аппроксимация полученных данных линейными полиномами вида: при $m \leq m(T_2) = 6.032$ у: $\sigma_{00}/\sigma_{liquid} = 1.01502 + 0.05229m$, $R_{corr} = 0.96165$; при $m \geq m(\text{Ne}) = 20.18$ у: $\sigma_{00}/\sigma_{liquid} = 1.44947 + 0.00125m$, $R_{corr} = 0.96165$, где R_{corr} — коэффициент корреляции.

4. Функциональную зависимость $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ от m , T_m или D/k_b для криокристаллов можно разбить на два линейных участка: для „квантовой“ ($m \leq m(\text{Ne}) = 20.18$ у) и для „классической“ ($m \geq m(\text{Ne}) = 20.18$ у) области (рис. 3 и 4). При этом в „квантовой“ области отношение $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ меньше, чем в „классической“, но рост функции $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ с увеличением m , T_m или D/k_b в „квантовой“ области происходит много сильнее.

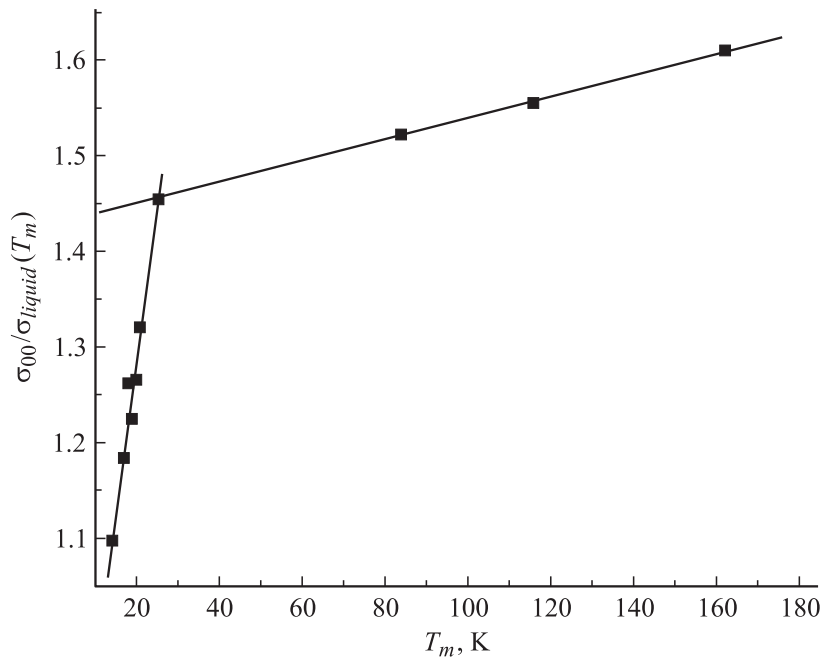


Рис. 4. Зависимость отношения $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ от температуры плавления для криокристаллов из таблицы. Линии — аппроксимация линейными полиномами: при $T_m \leq T_m(\text{Ne}) = 25$ К: $\sigma_{00}/\sigma_{liquid} = 0.64861 + 0.03185T_m$, $R_{corr} = 0.97927$, при $T_m \geq T_m(\text{Ne}) = 25$ К: $\sigma_{00}/\sigma_{liquid} = 1.42738 + 0.00112T_m$, $R_{corr} = 0.9997$, где R_{corr} — коэффициент корреляции.

5. Величины σ_{00} и σ_{liquid} , а также и их отношение $\sigma_{00}/\sigma_{liquid}$ монотонно возрастают с ростом массы изотопа (см. таблицу). Такая изотопная зависимость для $\sigma(m)$ присуща не только квантовым, но и классическим кристаллам. Причины этого подробно обсуждены в работе [8] на примере алмаза и лития.

Автор благодарит А.Д. Филенко, К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за полезные дискуссии и всестороннюю помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения ЭММПУ РАН (контракт № 7/067–095/05.05.04–229).

Список литературы

- [1] *Криокристаллы* / Под ред. Б.И. Веркина и А.Ф. Приходько. Киев: Наук. думка, 1983. 526 с.
- [2] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2103–2108.
- [3] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 33–36.
- [4] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 924–937.
- [5] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003–1009.
- [6] Байдаков В.Г. Поверхностное натяжение ожиженных газов. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ / Теплофизический центр. М.: ИВТАН, 1988. № 1(69). С. 3–112.
- [7] Кулиш У.М. // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наук. думка, 1971. С. 46–51.
- [8] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 9. С. 50–57.