

Акустические исследования плавления и кристаллизации наноструктурированного декана

© Б.Ф. Борисов, А.В. Гартвик, А.Г. Горчаков, Е.В. Чарная

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2008 г.)

Проведены акустические исследования плавления и кристаллизации декана, введенного в пористые стекла (Vycor и стекло лабораторного производства). С помощью измерений температурных зависимостей скорости ультразвуковых волн были обнаружены понижение температур плавления и кристаллизации декана по сравнению с точкой плавления объемного декана и размытие этих фазовых переходов. Полученные результаты сравниваются с предсказаниями моделей плавления изолированных малых частиц. Обсуждаются особенности акустических свойств нанокompозитов на основе пористых стекол, заполненных деканом.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 07-02-00189 и 08-02-91950-ННИО).

PACS: 64.70.D-, 62.23.Pq

1. Введение

В связи с развитием различных направлений в области нанотехнологий в последнее время значительно возрос интерес к физическим исследованиям наноструктурированных материалов: малых частиц и нанопорошков, тонких пленок, нанокompозитов. В частности, большое внимание уделяется изучению особенностей свойств веществ, введенных в пористые матрицы с размером пор в диапазоне от единиц до сотен нанометров. Было показано, что условия ограниченной геометрии могут приводить к формированию в порах кристаллических модификаций, отличных от объемных, существенно сказываться на атомной и молекулярной подвижности в жидкостях, смещать температуры фазовых переходов и в ряде случаев менять их характер. Ярким примером является влияние ограниченной геометрии на процессы плавления и кристаллизации. Плавление и кристаллизация в нанопорах изучались особенно активно в связи с особой практической важностью этих фазовых переходов. Исследования проводились для многих органических жидкостей, воды, гелия, водорода, легкоплавких металлов и др. (см., например, работу [1] и ссылки в ней). В таких исследованиях использовались различные экспериментальные методы, среди которых значительное место занимает ультразвуковая спектроскопия. Были выявлены общие закономерности влияния термодинамических размерных эффектов на плавление и кристаллизацию в порах наряду с особенностями, присущими конкретным материалам. К общим чертам относится прежде всего смещение температур плавления по сравнению с точкой плавления объемных материалов, величина и знак которого зависят от размера частиц в порах и соотношения коэффициентов поверхностного натяжения для жидкой и твердой фаз и матрицы. Кроме того, наблюдалось значительное размытие областей плавления и кристаллизации наряду с широким температурным гистерезисом при нагреве

и охлаждении. Специфические особенности плавления и кристаллизации в ограниченной геометрии связаны со смачиваемостью стенок пор материалами в порах, механическими напряжениями, возникающими в образце при фазовых переходах, образованием нескольких структурных модификаций при кристаллизации в порах, возможностью появления жидкого слоя на поверхности твердой фазы при плавлении и т.п. Влияние перечисленных выше факторов выяснено далеко не полностью, и интерпретация экспериментальных данных часто носит дискуссионный и противоречивый характер. Наряду с многочисленными нерешенными фундаментальными проблемами, относящимися к плавлению и кристаллизации в ограниченной геометрии, имеются и вопросы методического характера, связанные с применимостью различных экспериментальных методик к фазовым переходам материалов в порах и с трактовкой получаемых результатов. Для акустических методов, в которых информация об агрегатных превращениях получается из температурных зависимостей скорости и затухания упругих волн, требуется более детальное изучение чувствительности метода, вида акустических аномалий при фазовых переходах и относительной информативности измерений на продольных и сдвиговых волнах.

В настоящей работе приводятся результаты акустических исследований плавления и кристаллизации декана, введенного в поры стеклянных силикатных матриц. Ранее плавление декана в условиях ограниченной геометрии исследовалось только методом дифференциальной сканирующей калориметрии в образцах силикагеля с размером пор 8.5 nm [2].

2. Образцы и эксперимент

Образцами для исследования служили композиты, полученные введением в поры стеклянных силикатных матриц химически чистого декана. В качестве матриц

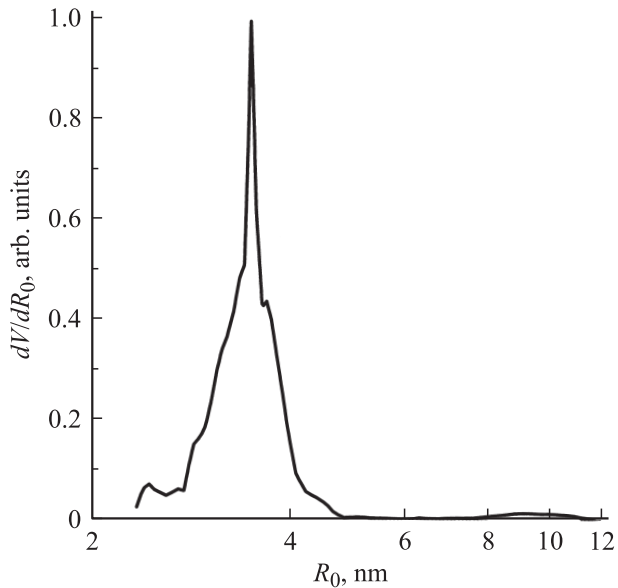


Рис. 1. Зависимость плотности распределения объема пор dV/dR_0 , заполняемых ртутью в процессе порометрии стекла лабораторного производства, от радиуса пор R_0 .

использовались пористое стекло Вусог с объемной долей пор $w \sim 28\%$ и пористое стекло лабораторного производства ($w \sim 30\%$). Размеры пор и их распределение определялись методом ртутной порометрии. Дифференциальная порограмма для стекла лабораторного производства приведена для иллюстрации на рис. 1. Максимум распределения пор соответствует радиусу $R_0 = 3.5$ nm, размеры пор лежат в диапазоне от 2.2 до 4.3 nm. Для стекла Вусог радиусы пор лежат в диапазоне от 3.0 до 4.4 nm с максимумом распределения при $R_0 = 4.1$ nm. Степень заполнения пор деканом Z ($Z = V_f/V_t$, где V_f и V_t — объем заполненных пор и общий объем пор соответственно) рассчитывалась по весу образца.

Декан имеет молекулярную формулу $C_{10}H_{22}$ и химическую формулу $CH_3(CH_2)_8CH_3$. При охлаждении он кристаллизуется. Температура плавления объемного декана равна 245.25 K. Преимуществом декана является то, что он полностью смачивает поверхность силикатного стекла и практически не растворяется в воде. Жидкий декан вводился в пористые матрицы при комнатной температуре.

Измерения проводились для различной степени заполнения пор Z на сдвиговых и продольных акустических волнах импульсно-фазовым методом [3] в диапазоне частот 5–8 МГц. При этом накладывались сигналы от двух акустических импульсов — отраженного от передней грани образца и прошедшего через образец один раз. В интервале 165–295 K измерялись температурные зависимости относительного изменения скорости ультразвуковых волн $dv/v = [v(T) - v(T = 295 \text{ K})]/v(T = 295 \text{ K})$ с погрешностью 0.03%. При комнатной температуре регистрировалась абсолютная скорость звука с точностью не хуже 5 м/с. По-

грешность определения температуры и температурный градиент в образце не превышали соответственно 0.2 K и 0.1 K/cm. Скорость изменения температуры не превышала 15–20 K/h и снижалась в области фазовых переходов до 5 K/h. Образцы имели форму цилиндров и параллелепипедов объемом около 1 cm^3 для стекла Вусог и стекла лабораторного производства соответственно. Акустический контакт образца со звукопроводами осуществлялся „сухим“ бесклеечным методом. Сухой контакт устраняет основной источник погрешности — неконтролируемые сдвиги фаз на границе, хотя и заметно ослабляет амплитуду сигнала. Кроме того, исключается возможность попадания материала склейки в поры матрицы.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены температурные зависимости изменения скорости продольной и поперечной ультразвуковых волн относительно значения при комнатной температуре в образце стекла Вусог, заполненного деканом при максимальной в настоящей работе степени заполнения пор $Z = 95\%$. Температурный цикл соответствует охлаждению от комнатной температуры, при которой декан находится в жидком состоянии, до 165 K,

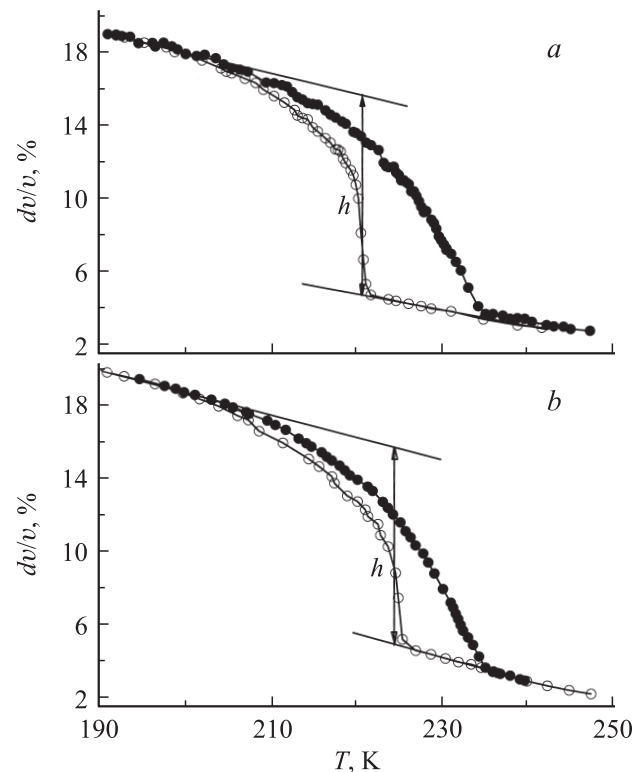


Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения скорости dv/v продольных (a) и поперечных (b) ультразвуковых волн при охлаждении от 295 до 165 K (светлые символы) и последующем нагреве (темные символы) в образце стекла Вусог при факторе заполнения пор $Z = 95\%$. Сплошные кривые соединяют экспериментальные точки.

что существенно ниже полного окончания кристаллизации, и последующему нагреву до первоначальной температуры. На рис. 2 плавлению и затвердеванию декана в порах отвечают области сильного нелинейного изменения скорости. Акустические аномалии такого вида характерны для подобных композитов [4–11]. Температурные зависимости скорости, полученные при охлаждении и нагреве, различаются и характеризуются широкой петлей гистерезиса (рис. 2). Как видно из рис. 2, основной рост скорости обеих мод при кристаллизации происходил в довольно узком температурном интервале порядка 2 К. Температура начала этого процесса T_{f1} для разных образцов менялась от цикла к циклу в пределах от 222 до 227 К в зависимости от тепловой предыстории. Окончанию кристаллизации T_{f2} соответствует нижняя граница петли гистерезиса, которая в пределах погрешности не сдвигалась от цикла к циклу и равнялась примерно 200 К. Обратное этому росту уменьшение скорости при нагреве происходило в гораздо более широком температурном интервале. Началу плавления можно сопоставить температуру, при которой становится заметным отклонение относительной скорости от линейной зависимости ($T_{m1} \sim 205$ К). Эта температура не менялась заметным образом для разных полных циклов охлаждения-нагрев и при различной степени заполнения пор. Замыкание петель гистерезиса скорости и выход температурной зависимости скорости при нагреве на линейный участок соответствуют окончанию плавления декана в порах. Для стекла Vycor плавление заканчивалось при температуре $T_{m2} \cong 235$ К, воспроизводившейся в полных температурных циклах. Аналогичные экспериментальные результаты были получены для заполненного деканом стекла лабораторного производства, но с другими температурами начала и окончания фазовых превращений: $T_{f1} \cong 226$ К, $T_{f2} \sim 217$ К, $T_{m1} \sim 225$ К и $T_{m2} \cong 237$ К. Таким образом, для обеих пористых матриц области плавления и кристаллизации декана в порах значительно понижались по сравнению с температурой плавления объемного декана.

Для количественной характеристики индуцированного кристаллизацией и плавлением декана изменения упругих свойств образцов нами был введен параметр h , определенный как разность между продолжениями линейной зависимости относительной скорости $dv(T)/v_0$ выше и ниже области фазовых переходов, измеренная в области максимального изменения скорости при кристаллизации (рис. 2). Как следует из рис. 2, изменения h скорости продольных и сдвиговых волн при кристаллизации декана близки по величине. Поэтому измерения при других факторах заполнения пор проводились в основном на сдвиговых волнах.

Очевидно, что на параметр h должна влиять степень заполнения пор (фактор Z), поскольку при $Z = 0$ $h \equiv 0$. На рис. 3 показаны температурные зависимости скорости сдвиговых волн в образце стекла Vycor при разной степени заполнения пор деканом для полных циклов охлаждения-нагрев, а на рис. 4 параметр h представлен

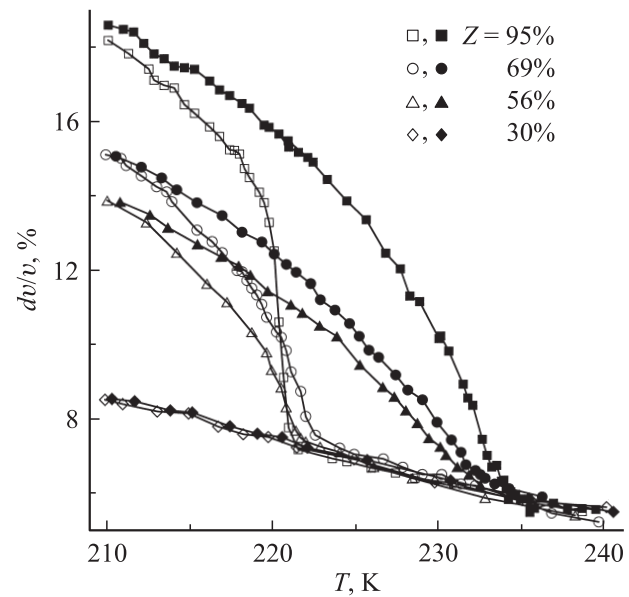


Рис. 3. Температурная зависимость относительного изменения скорости dv/v поперечных ультразвуковых волн при охлаждении от 295 К (светлые символы) и последующем нагреве (темные символы) в образце стекла Vycor при разных факторах заполнения пор Z . Сплошные кривые соединяют экспериментальные точки.

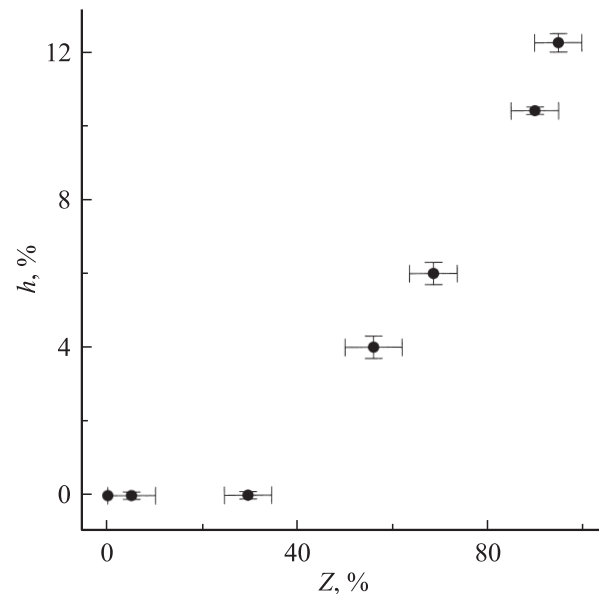


Рис. 4. Зависимость изменения скорости поперечных волн h при фазовом переходе в образце стекла Vycor от фактора заполнения пор Z .

как функция Z . Как и следовало ожидать, изменение скорости при кристаллизации декана уменьшалось с уменьшением фактора заполнения пор, однако зависимость h от Z имеет ярко выраженный нелинейный характер (рис. 4).

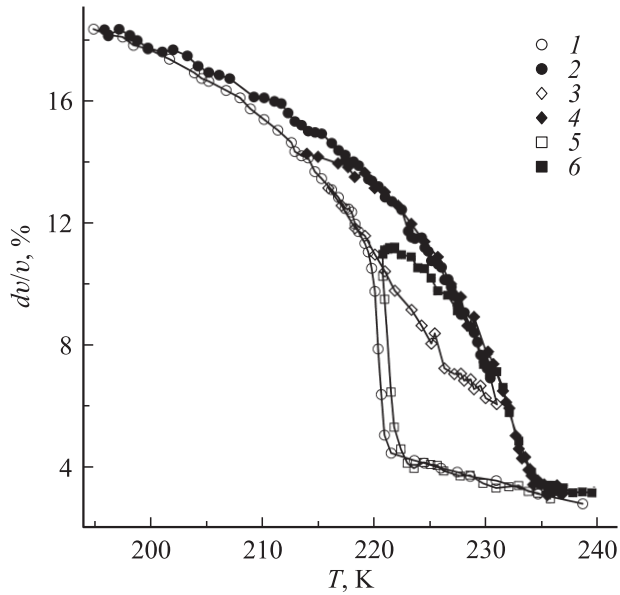


Рис. 5. Изменение скорости поперечных волн в стекле Vycor для фактора заполнения пор деканом $Z = 95\%$ в процессе термоциклирования: охлаждения от 295 до 189 К (1) и последующего нагрева до 231 К (2); охлаждения до 214 К (3) и последующего нагрева до 237 К (4) и охлаждения до 221 К (5) и последующего нагрева до 253 К (6). Сплошные кривые соединяют экспериментальные точки.

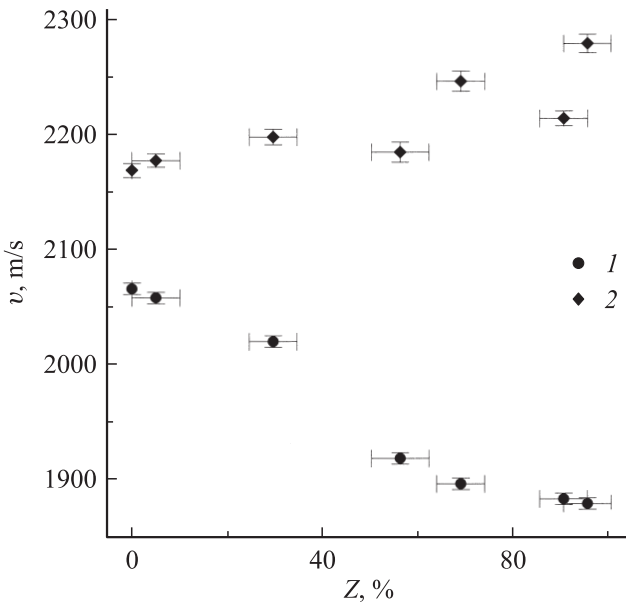


Рис. 6. Абсолютная скорость поперечных ультразвуковых волн в стекле Vycor для различных факторов заполнения пор деканом, измеренная при комнатной температуре (1) и рассчитанная по экспериментальным данным для температуры 195 К (2).

Процессы кристаллизации и плавления декана являются существенно необратимыми, как это следует из измерений температурных зависимостей скорости ультразвуковых волн в условиях частичных циклов нагрев-

охлаждение, в которых охлаждение или нагрев сменялись обратными процессами до достижения полной кристаллизации или плавления декана соответственно. Пример для заполненного деканом образца стекла Vycor показан на рис. 5.

При комнатной температуре нами были также измерены абсолютные значения скорости сдвиговых волн в образцах стекла Vycor при разной степени их заполнения жидким деканом. Результаты измерений представлены на рис. 6. Как следует из этого рисунка, введение декана в поры приводит к монотонному уменьшению скорости ультразвука. Там же приведены данные для скорости сдвиговых волн при температуре 195 К для матриц с полностью закристаллизованным деканом, рассчитанные из температурных зависимостей относительных изменений скорости и абсолютных значений скорости при комнатной температуре. Видно, что присутствие твердого декана приводит к очень слабому увеличению скорости в отличие от влияния жидкого декана.

4. Обсуждение

Из результатов, полученных акустическим методом, вытекает факт понижения температурной области плавления декана в нанопорах относительно точки плавления объемного декана. Для количественного сравнения примем за эффективную температуру плавления T_m^{eff} значение, соответствующее максимуму производной скорости по температуре. Найденные значения представлены на рис. 7 в зависимости от обратного радиуса пор R_0 . На графике показана также точка плавления

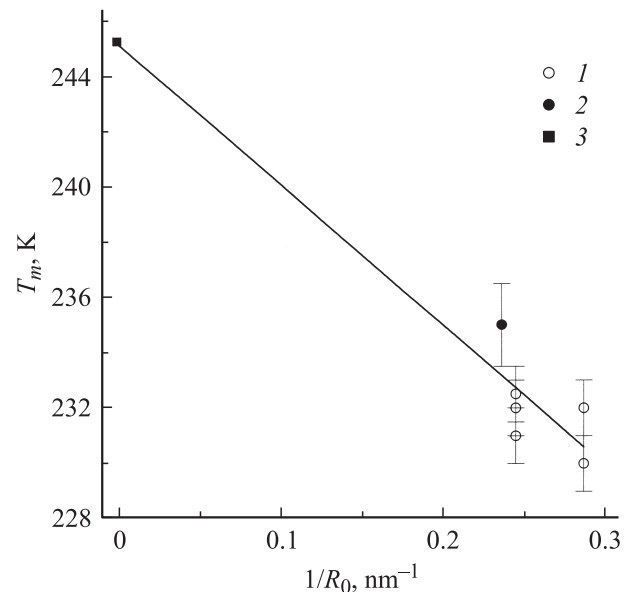


Рис. 7. Зависимость температуры плавления декана от обратного размера пор. 1 — экспериментальные данные, полученные в настоящей работе для фактора заполнения $Z = 95\%$, 2 — данные работы [2], 3 — точка плавления объемного декана. Прямая линия — линейная зависимость, построенная по всей совокупности данных.

объемного декана, соответствующая $R_0^{-1} = 0$. Дополнительно отмечена температура максимума теплоемкости, полученная в [2] для декана в силикагеле. Как видно из рис. 7, размерная зависимость понижения температуры плавления декана имеет практически линейный вид.

Понижение температуры плавления декана в порах стеклянных матриц согласуется с поведением ранее исследованных пористых и органических жидкостей, а также металлов, введенных в нанопористые матрицы (см. работы [3–11] и ссылки в них). При интерпретации смещения температур плавления для наночастиц в условиях ограниченной геометрии обычно используются термодинамические модели, разработанные для изолированных сферических частиц (см., например, [1,12,13]). К ним относится, например, модель, исходящая из представления о плавлении как тройной точке, в которой находятся в равновесии кристаллическое и жидкое состояния и пар. Она приводит к следующему выражению для сдвига температуры плавления малой частицы $\Delta T = T_m - T_b$

$$\frac{\Delta T}{T_b} = \frac{2(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})}{L\rho R}, \quad (1)$$

где T_b и T_m — точки плавления объемного материала и частицы соответственно, γ_{sv} и γ_{lv} — коэффициенты поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело–пар и жидкость–пар соответственно, L — скрытая теплота плавления, ρ — плотность частицы, R — ее радиус. Используя уравнение Гиббса–Томпсона, можно получить выражение

$$\frac{\Delta T}{T_b} = -\frac{2\gamma_{sl}}{L\rho R}, \quad (2)$$

где γ_{sl} — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело–жидкость. Приравнявая энергии Гиббса частицы в твердом и жидком состоянии, можно вывести выражение, похожее на уравнение (1), но с численным коэффициентом 3. Приведенные выше соотношения предсказывают линейную зависимость сдвига температуры плавления малой частицы от обратного радиуса. При этом размытие плавления в первую очередь обусловлено разбросом размеров частиц. Предложенная позднее [14] модель плавления с образованием жидкого слоя на поверхности твердой частицы также приводит к монотонному снижению температуры плавления с уменьшением размера частиц. Однако в рамках этой модели размытие плавления дополнительно обусловлено существованием температурной области, в которой растет толщина поверхностного жидкого слоя.

Приведенная на рис. 7 размерная зависимость температуры плавления декана удовлетворительно согласуется с теоретическими моделями, предсказывающими линейное понижение температуры плавления при уменьшении радиуса частиц в предположении, что размеры частиц декана и пор близки по величине. Линейная аппроксимация, показанная на рис. 7, соответствует уравнению $\Delta T = -51/R_0$, где R_0 измеряется в нанометрах.

Это дает следующую оценку для критического радиуса частиц декана R_c , при котором температура плавления понижается до абсолютного нуля: $R_c \cong 2.1$ nm.

Необратимый характер плавления, который иллюстрируется рис. 5, показывает, что основной причиной размытия процесса плавления является разброс размеров частиц в порах по размерам. Действительно, при этом каждая отдельная частица, расплавившись при определенной температуре, остается в расплавленном состоянии до температуры кристаллизации, которая значительно ниже из-за гистерезиса между плавлением и кристаллизацией. Отметим, что воспроизводимый гистерезис между кристаллизацией и плавлением декана соответственно при охлаждении и нагреве образцов, связан, по-видимому, с особенностями гетерогенной кристаллизации в ограниченной геометрии [11].

Обращают на себя внимание результаты, непосредственно характеризующие акустические свойства нанопористых матриц, заполненных деканом. Из рис. 4 следует наличие порогового значения фактора заполнения пор, ниже которого скорость ультразвука не изменяется при кристаллизации или плавлении декана. Этот факт демонстрирует сложную природу формирования эффективных упругих свойств нанокомпозитов на основе частично заполненных пористых матриц. О том же свидетельствуют разные тенденции изменения абсолютных значений скорости сдвиговых волн при заполнении матриц твердым и жидким деканом. Следует также отметить одинаковую чувствительность к фазовым переходам декана продольных и сдвиговых ультразвуковых волн, что противоречит существовавшим ранее представлениям, основанным на линейных теориях упругости неоднородных сред [4].

Таким образом, проведенные в настоящей работе экспериментальные исследования плавления и кристаллизации декана, введенного в пористые стекла, выявили близкую к линейной зависимость сдвига температуры плавления от обратного радиуса пор. Этот результат согласуется с предсказаниями известных моделей плавления изолированных малых частиц. Воспроизводимый гистерезис между плавлением и кристаллизацией декана в нанопорах связывается с гетерогенной кристаллизацией. Выявлены также особенности акустических свойств исследованных композитов, в частности наличие порогового значения фактора заполнения пор для чувствительности ультразвукового метода к агрегатным превращениям, различия в изменениях скорости при заполнении пористых матриц жидким и твердым деканом, близкая по величине чувствительность сдвиговых и продольных волн к кристаллизации декана в порах.

Список литературы

- [1] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **75**, 144 101 (2007).
- [2] C.L. Jackson, G.B. McKenna. J. Chem. Phys. **93**, 9002 (1990).

- [3] М.Б. Гитис, И.Г. Михайлов, В.А. Шутилов. Акуст. журн. **15**, 28 (1969).
- [4] E. Molz, A.P.Y. Wong, M.H.W. Chan, J.R. Beamish. Phys. Rev. B **48**, 5741 (1993).
- [5] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov, A.K. Radzhabov, A.V. Shelyapin. Solid State Commun. **92**, 531 (1994).
- [6] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, W.-D. Hoffmann, D. Michel, A.V. Shelyapin, Yu.A. Kumzerov. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 3377 (1997).
- [7] J.R. Beamish, N. Mulders, A. Hikata, C. Elbaum. Phys. Rev. B **44**, 9314 (1991).
- [8] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, W.-D. Hoffman, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, C. Tien, C.-S. Wur. Phys. Rev. B **58**, 5329 (1998).
- [9] E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, D. Michel, C. Tien, B.F. Borisov, I.G. Sorina, E.I. Martynova. Physica B **299**, 56 (2001).
- [10] Е.В. Чарная. Акуст. журн. **54**, 926 (2008).
- [11] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, A.V. Gartvik, C. Tien, Yu.A. Kumzerov, V.K. Lavrentev. ФТТ **46**, 2210 (2004).
- [12] F. Caupin. Phys. Rev. B **77**, 184 108 (2008).
- [13] Ю.И. Петров. Физика малых частиц. Наука, М. (1982).
- [14] R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben-David, J.M. Penisson, A. Bourret. Surf. Sci. **303**, 231 (1994).