Изменение параметров фазового перехода плавления при фрагментации сжатого вещества

Магомедов Махач Насрутдинович

ФГБУН институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН

Плавление и кристаллизацию изучают уже давно, но и до сих пор мы не можем понять почему простое однокомпонентное вещество плавится при определенной температуре плавления $\boldsymbol{T_m}$. Поэтому в литературе встречается несколько феноменологических критериев плавления. Среди них наибольшее распространение получили следующие:

1. Сдвиговый критерий Борна (*Born M.* – 1939) – когда модуль сдвига C_{44} кристалла уменьшится до нуля:

$$C_{44} = C_{44}(0) \cdot \left(1 - q\frac{T}{T_m}\right)$$

2. Колебательный критерий Линдеманна (*Lindemann F.A.* – 1910) – когда амплитуда колебаний атомов $\boldsymbol{(\langle r^2 \rangle)^{1/2}}$ достигнет определенной величины от $\boldsymbol{c = [6k_pV/(\pi N)]^{1/3}}$ расстояния между центрами ближайших атомов:

$$X_L = \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{c^2}\right)^{1/2} = \text{const}$$

Величина $\boldsymbol{X_L}$ называется параметром Линдеманна, она лежит в интервале: $\boldsymbol{X_L = 0.1 \div 0.15}$.

3. Вакансинный критерий (*Gorecki T.* – 1974) – когда доля вакансий в решетке достигнет определенной величины. Для плотноупакованных (ГЦК, ГПУ, ОЦК) металлов было получено:

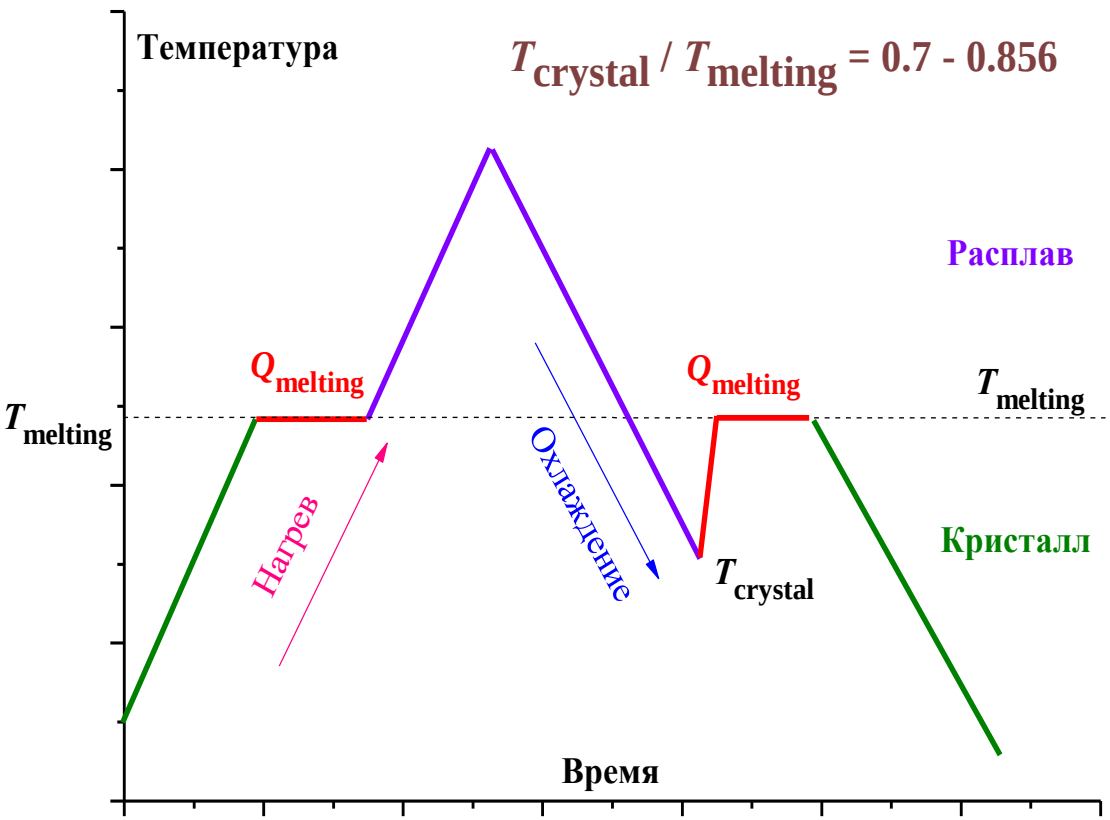
$$\phi_s(T_m) = \frac{N_v}{N + N_v} = 3.7 \times 10^{-3}$$

где $\boldsymbol{N}$ и $\boldsymbol{N_v}$ – число занятых и вакантных узлов в решетке кристалла.

4. Делокализационный критерий (*Магомедов М.Н.* – 2008) – когда доля мигрирующих по объему кристалла атомов ($\boldsymbol{N_d}$) достигнет определенной величины:

$$x_d(S - L) = \frac{N_d(S - L)}{N} = 0.01$$

где *S-L* означает, что величина относится к области перехода твердое (*S*) – жидкое (*L*).

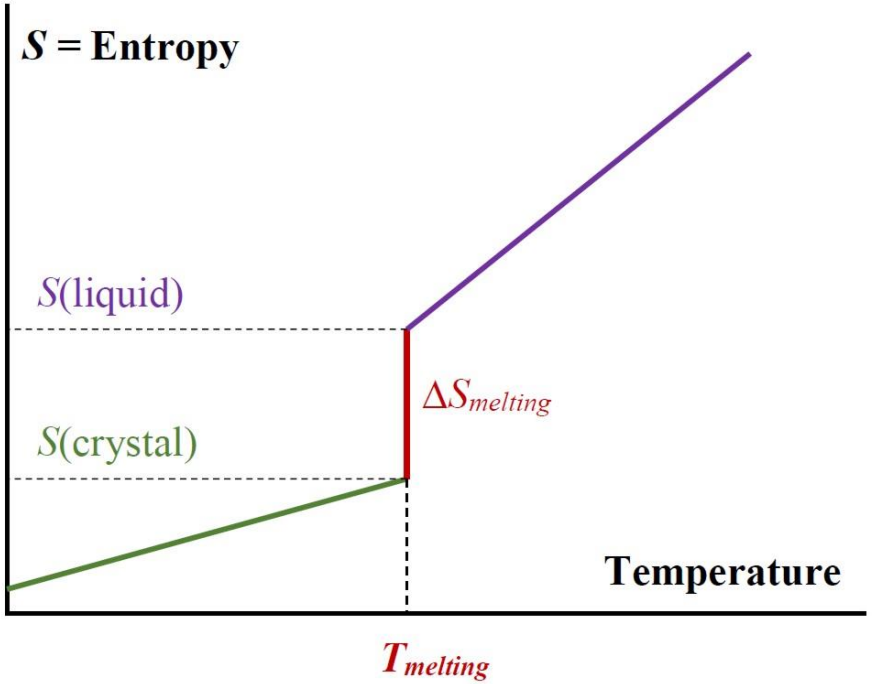


На рис. 1 показано изменение со временем температуры простого вещества при постоянной скорости нагрева (слева от максимума) и охлаждения (справа от максимума). Как видно из рис.1, кристаллизация расплава начинается при температуре (T_{cr}) несколько меньшей температуры плавления: $T_{cr} < T_m$.

Экспериментально обнаружено **[*Turnbull D.* – 1950]**, что для чистых металлов выполняется:

$$\frac{T_{cr}}{T_m} = 0.7 - 0.856$$

При этом делокализационный критерий (4) казался единственным, который смог объяснить соотношение Тарнбулла. И наши расчеты подтвердили это соотношение, как для нормально плавящихся веществ (где $V(l)/V(s) > 1$), так и для веществ плавящихся с уменьшением удельного объема: $V(l)/V(s) < 1$, где $V(l)/V(s)$ – отношение удельных объемов жидкой и твердой фазы при температуре плавления. Также нами была показана связь делокализационного критерия с критерием плавления Линдеманна и с вакансионным критерием Горецкого. Вместе с тем **теории плавления до сих пор нет**, и мы не можем в рамках одной модели описать переход кристалла в жидкость, и обратно.



Кроме того, как это видно из рис. 2, при фазовом переходе кристалл-жидкость (ФПК-Ж) выделяется при плавлении и поглощается при кристаллизации скрытая теплота ФПК-Ж ($\boldsymbol{Q_m}$). Измеряя в эксперименте скрытую теплоту ФПК-Ж и скачок объема при плавлении ($\boldsymbol{\Delta V_m}$) можно оценить наклон линии плавления в координатах *P-T* с помощью уравнения **Клапейрона-Клаузиуса**:

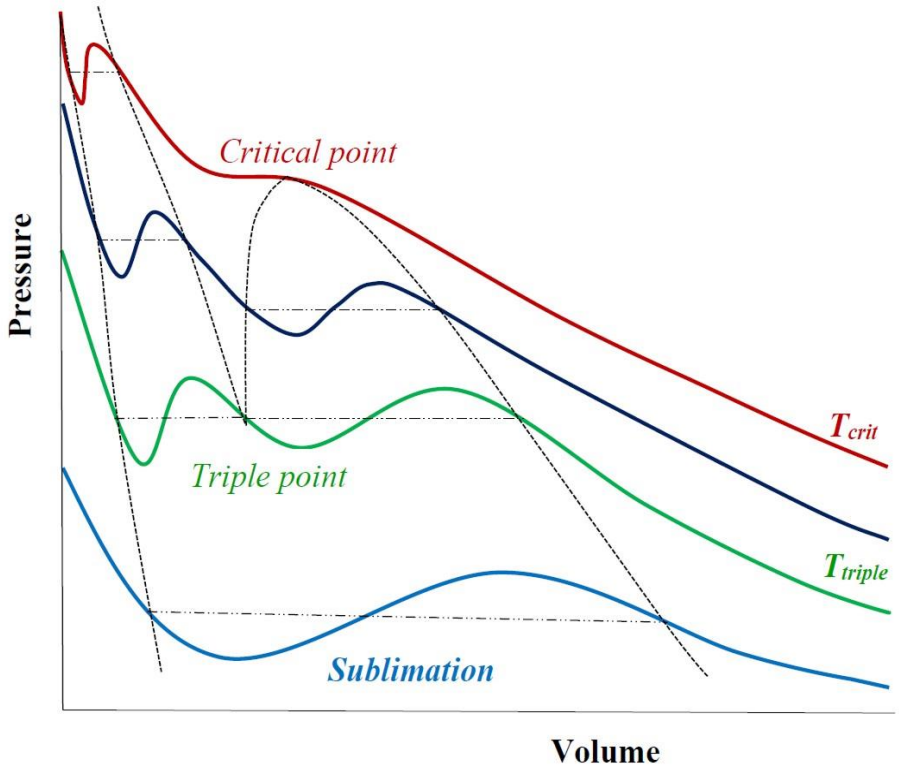
$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} = T_m \frac{\Delta V_m}{Q_m}$$

где для связи $\boldsymbol{\Delta S_m}$ со скрытой теплотой плавления используют формулу вида: $\boldsymbol{Q_m = T_m \Delta S_m}$.

Вместе с тем, знак равенства здесь имеет место только в том случае, если процесс плавления является обратимым. **Обратимым же называется процесс, в котором систему можно провести в прямом и обратном направлении через последовательность одних и тех же термодинамических состояний.** Ясно, что обратимый процесс представляет собой идеализацию. Из рис. 1 и 2 легко понять, что фазовый переход первого рода К-Ж является необратимым процессом, для которого мы должны использовать неравенство $\boldsymbol{Q_m \le T_m \Delta S_m}$. Тогда вместо уравнения Клапейрона-Клаузиуса получается неравенство следующего вида **[*Магомедов М.Н.* – 2013]**:

$$\frac{dT_m}{dP} \le \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \le T_m \frac{\Delta V_m}{Q_m}$$

Таким образом ур-е Клапейрона-Клаузиуса справедливо только в пределе обратимости ФПК-Ж, т.е. при условии: $\boldsymbol{\Delta V_m \to 0}$, $\boldsymbol{\Delta S_m \to 0}$, при $\boldsymbol{\Delta V_m / \Delta S_m = \text{const}}$.



Кроме этого мы до сих пор не можем ответить на следующие вопросы:

1) Имеет ли ФПК-Ж S-петлю на изотерме уравнения состояния $P(V)$, подобно ФП жидкость-газ, как это показано на рис. 3?

2) Существует ли критическая точка у ФПК-Ж, как это наблюдается для фазового перехода жидкость-газ?

Без создания трехфазной модели эти задачи не решить. Но если двухфазное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса является кубичным по объему, то, как легко понять из рис. 3, трехфазное уравнение состояния $P(V)$ будет иметь 5-ю или 6-ю степень. Это приведет к математическим трудностям.

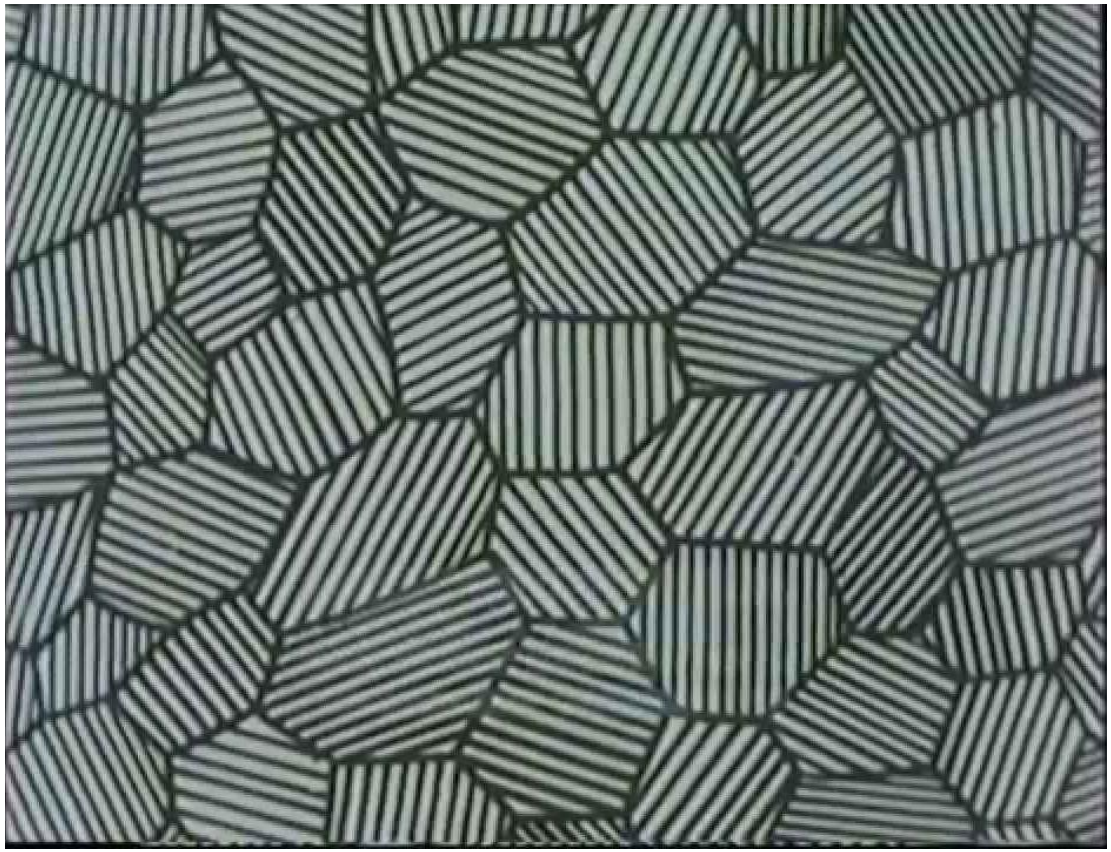
Отметим, что вопрос о наличии критической точки у ФПК-Ж изучается давно. Известное утверждение о невозможности непрерывного перехода «между телами различной симметрии (в частности между жидкостью и кристаллом)» **[Ландау Л.Д. – 1937]** на современном этапе подвергнуто сомнению. В работе **[*Прут В.В.* – 2008]** для меди были получены следующие параметры критической точки ФПК-Ж:

Cu: T_{mc} **= 184000 K,** P_{mc} **= 102 Mbar,** V_{mc} **= 1.72 cm^3/mol.**

В нашей работе **[*Магомедов М.Н.* – 2013]** были получены следующие параметры критической точки ФПК-Ж аргона:

Ar: T_{mc} **= 17214 K,** P_{mc} **= 388.24 kbar,** V_{mc} **= 21.824 cm^3/mol.**

Фрагмента́ция *(fragmentation)* – процесс дробления чего-либо на множество мелких разрозненных фрагментов. Фрагментация кристалла – это процесс, при котором кристалл стремится увеличить свою удельную (на атом) поверхность: свободную или междоменную. **Домен – это область кристалла, отличающаяся от соседних областей направлением вектора сдвига и имеющая междоменную поверхность**, как это показано на рис. 4.



Кристалл будет стремиться увеличить свою удельную поверхность только если его поверхностная энергия будет отрицательной. Поэтому, чтобы понять процесс фрагментации мы должны определить зависимость поверхностной энергии как от термодинамических параметров, так и от размера и формы нанокристалла.

Рассмотрим конденсированную систему из ***N* одинаковых атомов** при **температуре *T*** и **давлении *P***. Изменение свободной энергии Гельмгольца при вариации ***T***, удельного объема ***v* = *V*/*N***, числа атомов ***N*** и площади поверхности **Σ** равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -\,s\,dT - P\,dv + \left(\frac{\mu_g}{N}\right)dN + \sigma\,d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) \qquad (1)$$

где ***s*** – удельная (на атом) энтропия, μ_g – химический потенциал, **σ** – удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Исходя из (1) **удельная поверхностная энергия** равна:

$$\sigma(T, v, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial \Sigma}\right)_{T,v,N}$$

Но при ***N* = const** нельзя изоморфно (т.е. при данной форме поверхности) изменить площадь поверхности, не изменив при этом объем, ибо: $\Sigma \sim V^{2/3}$.

Поэтому **определить σ можно только путем изохорной деформации формы наносистемы при постоянных *T* и *N*** **[*Магомедов М.Н.* // ФТТ – 2004]**:

$$\sigma(T, v, N, f) = \left(\frac{\partial F}{\partial \Sigma}\right)_{T,N,v} = \left(\frac{\partial F}{\partial f}\right)_{T,N,v} \Bigg/ \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial f}\right)_{T,N,v}$$

где ***f* – параметр формы**, который управляет формой поверхности.

Согласно (1) **давление в наносистеме** равно:

$$P(T, v, N) = -\left(\frac{\partial (F/N)}{\partial v}\right)_{T,N,\Sigma}$$

Но **при постоянных *T*, *N* и Σ нельзя изменить объем ограниченной поверхностью наносистемы.**

Поэтому представим свободную энергию Гельмгольца в виде **[*Ландау-Лифшиц: Стат. Физика – 1976, гл. 15*]**

$$F(T, v, N, f) = F_{in}(T, v) + \sigma(T, v, N, f)\cdot\Sigma(v, N, f), \qquad (2)$$

где F_{in} – свободная энергия без учета поверхности, Σ – поверхность Гиббса.

Тогда давление в наносистеме определим из выражения **[*Магомедов М.Н.* – 2005]**:

$$P = -\left(\frac{\partial(F/N)}{\partial v}\right)_{T,N} = P_{in} - \left(\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v}\right)_{T,N} = P_{in} - P_{sf}$$

где **объемное** и **поверхностное** давления равны:

$$P_{in}(T,v) = -\left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial v}\right]_{T,N\to\infty} \qquad P_{sf}(T,v,N) = \left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{ls}(1-\Delta_p)$$

Здесь P_{ls} – **давление Лапласа (1806)**, которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы:

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

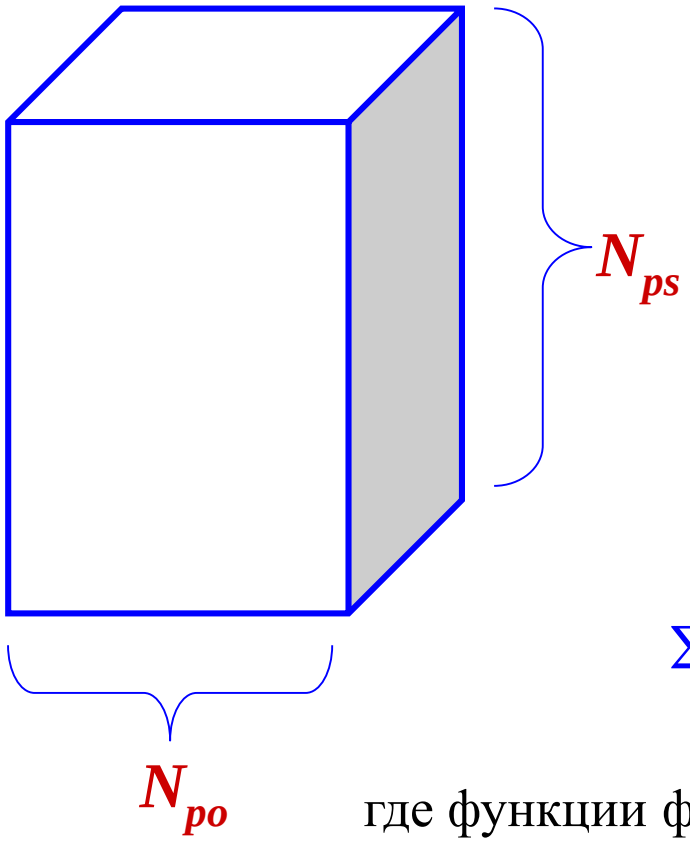
$$\Delta_p = -\left[\frac{\partial\ln(\sigma)}{\partial\ln(\Sigma)}\right]_{T,N,f}$$

Для жидкой фазы выполняется: $(\partial\sigma/\partial\Sigma)_{T,N} = 0$ поэтому: $\Delta_p = 0$ и поверхностное давление равно лапласовому: $P_{sf} = P_{ls}$

Но для твердой фазы $\Delta_p \neq 0$, и наличие функции Δ_p в формуле: $P_{sf} = P_{ls}(1 - \Delta_p)$ приводит к двум эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы:

1) т. к. $\Delta_p > 0$, то выполняется: $P_{sf} < P_{ls}$, т.е. формула Лапласа уже не применима,
2) если $\Delta_p > 1$, то поверхностное давление становится растягивающим: $P_{sf} < 0$.

Рассмотрим нанокристалл в виде прямоугольного параллелепипеда, ограненного гранями типа {100}, как это показано на рис. 5. Нанокристалл состоит из N атомов, из которых N_{po} лежат на ребре квадратного основания, а $N_{ps} = f\ N_{po}$ на боковом ребре параллелепипеда.



Число атомов в системе равно: $N = f\ N_{po}^3/\alpha$,

где $f = N_{ps} / N_{po}$ – **параметр формы**,

$\alpha = \pi/(6k_p)$ – параметр микроструктуры

k_p – коэффициент упаковки:

k_p = **0.74 (ГЦК) ÷ 0.34 (алмаз)**

Объем равен: $V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3$

Площадь поверхности и диаметр равны:

$$\Sigma = 2 N^2 (1 + 2 f) c^2 \alpha^{2/3} = 6 c^2 (N \alpha^2)^{2/3} Z_s(f)$$

$$di = 3^{1/2} c (N \alpha^2)^{1/3} Z_d(f)$$

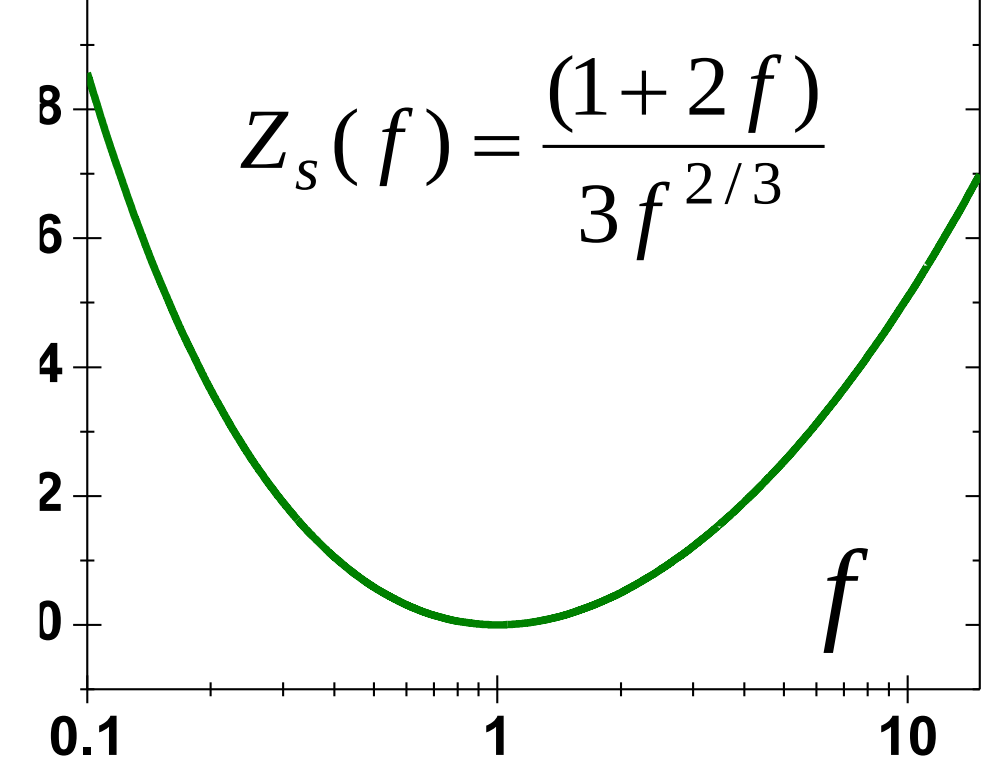
где функции формы для площади и диаметра равны:

$$Z_s(f) = (1 + 2f)/(3 f^{2/3}), \qquad Z_d(f) = [(2 + f^2)/(3 f^{2/3})]^{1/2}$$

Зависимость нормированного среднего координационного числа от N и f :

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

где c – расстояние между центрами ближайших атомов.

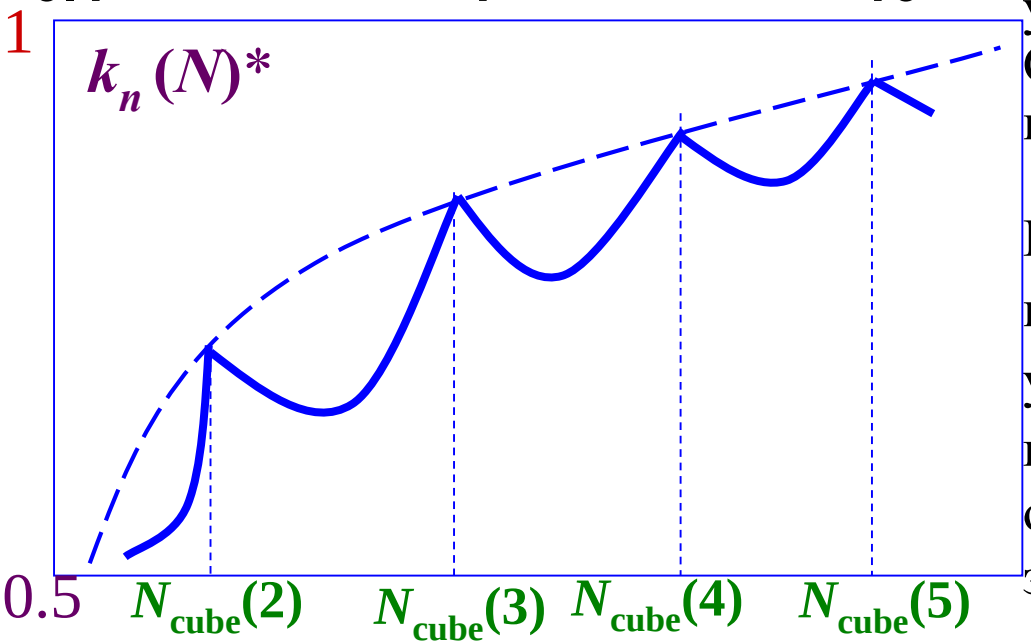


⇐ **Функция формы $Z_s(f)$** достигает минимума при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически оптимальной из всех возможных форм прямоугольного параллелепипеда – формы куба, как **это показано на рисунке 6**.

Для пластинчатых: $f < 1$, или стержневидных: $f > 1$, форм имеем:

⇐ $Z_s(f \neq 1) > 1$.

Поэтому $k_n(f)^*$ при любом N имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее устойчивой формы куба.



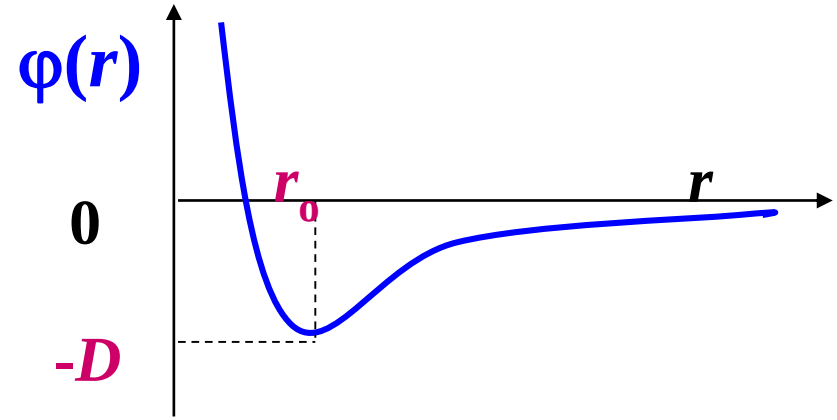
Схематичная зависимость $k_n(N)^*$ для нанокристалла произвольной формы

⇐ **показана на рисунке 7.**

Пунктир – это изоморфа «кубичных» нанокристаллов. Вертикали указывают числа: $N_{cube} = \mathrm{INT}[N_{po}^3/\alpha]$ где $N_{po} = 2, 3, 4, \ldots$. Сплошная осциллирующая линия – общая зависимость $k_n(N, f)^*$.

Пусть атомы взаимодействуют посредством **парного потенциала Ми-Леннард-Джонса** (рис. 8):

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



<u>Свободная энергия нанокристалла</u> с эйнштейновским спектром распределения частот колебаний атомов имеет вид:

$$\frac{F}{N\,k_B\,k_n(\infty)} = \frac{k_n(N,f)^*}{2}\left(\frac{D}{k_B}\right)U(R) + 3\left[\frac{\Theta_E}{k_n(\infty)}\right]\left\{\frac{1}{2} + \left(\frac{T}{\Theta_E}\right)\ln\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)\right]\right\}$$

где **$\Theta_E(N, f)$ – температура Эйнштейна**, **$R = r_0 / c$ – линейная отн. плотность**.

Для температуры Дебая **$\Theta = (3/4)\Theta_E$** получено **[*Магомедов М.Н.* // ФТТ– 2003]:**

$$\Theta = A_w\xi\left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2}\right)^{1/2}\right]$$

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

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}$$

$$\Theta_E = \frac{3}{4}\Theta$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^{\,2} m}$$

$$\xi = \frac{9}{k_n(\infty)}$$

Для удельной **поверхностной энергии**, функции Δ_p и поверхностного давления получим [***Магомедов М.Н.* // ФТТ – 2004**]:

$$\sigma = \frac{(\partial F / \partial k_n^*)_{T,N,v} (\partial k_n^* / \partial f)_{N,c}}{(\partial \Sigma / \partial f)_{N,c}} = -\frac{k_n(\infty)\, D\, R^2 L_E(N, f)}{12\, \alpha^{2/3} r_o^{\,2}}$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)}\right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)}\left\{U(R)' - 9\left[q - \gamma\, t_y\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] H_w(N,T)\right\}$$

$$P_{sf} = \frac{k_n(\infty) D\, R^3}{6\, \alpha\, r_o^{\,3}}(1 - k_n^*)\left\{U(R)' - 9\left[q - \gamma\, t_y\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] H_w(N,T)\right\}$$

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

$$H_w(N,T) = \frac{6\,\gamma}{(b+2)}\left[\frac{k_B \Theta_E(N, f)}{D\, k_n(N, f)}\right] E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \qquad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]} \qquad y = \frac{\Theta_E}{T}$$

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

где $X_w = A_w\, \xi / \Theta$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)}$$

$$U(R)' = R\left[\frac{\partial U(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a} \qquad R = \frac{r_o}{c} \qquad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}$$

Легко показать, что при низких давлениях и комнатных температурах ($V/V_0 \cong 1$, $T/\Theta \cong 1$) поверхностная энергия положительна: $\sigma > 0$, функция Δ_p лежит в интервале: $0 < \Delta_p < 1$, т.е. поверхн. давление сжимает нанокристалл: $P_{ls} > P_{sf} > 0$.

При предельном всестороннем сжатии ($V/V_0 \to 0$) получим соотношения:

$$\lim_{V/V_o \to 0} \sigma = -\left[\frac{k_n(\infty)\, D\, a}{12\alpha^{2/3} r_o^{\,2}(b-a)}\right] \lim_{R\to\infty} R^{b+2} = -\infty$$

$$\lim_{V/V_o \to 0} P_{sf} = \left[\frac{k_n(\infty)\, D\, ab}{6\alpha \cdot r_o^{\,3}(b-a)}\right](1-k_n{}^*) \lim_{R\to\infty} R^{b+3} = +\infty$$

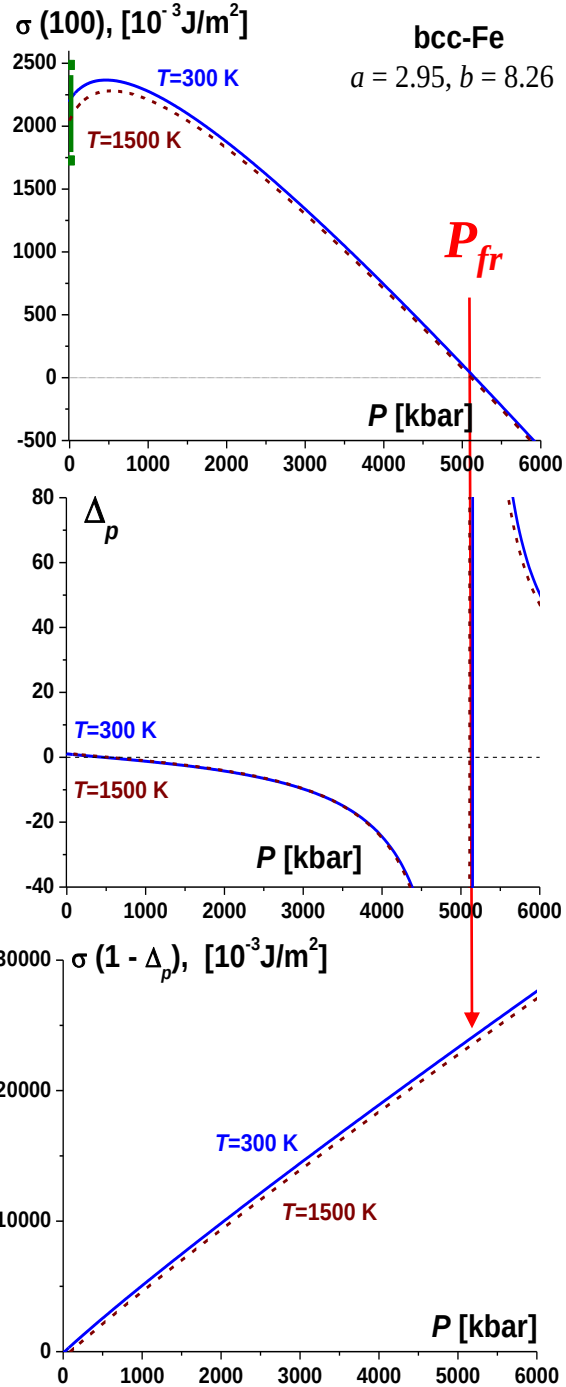
Для предельного растяжения кристалла ($V/V_0 \to \infty$) получим:

$$\lim_{V/V_o \to \infty} \sigma = -\left[\frac{k_B T}{4\alpha^{2/3} r_o^{\,2}\, k_n{}^*}\right] \lim_{R\to 0} R^{2} = -0$$

$$\lim_{V/V_o \to \infty} P_{sf} = -\left[\frac{k_n(\infty)\, D\, ab}{6\alpha \cdot r_o^{\,3}(b-a)}\right](1-k_n{}^*) \lim_{R\to 0} R^{a+3} = -0$$

Отсюда следует, что при сжатии меньше определенного объема (при $V/V_0 \le (V/V_0)_{frS}$) или при растяжении объема выше определенной величины (**при** $V/V_0 \ge (V/V_0)_{frL}$) поверхностная энергия становится отрицательной: $\sigma < 0$ [*Магомедов М.Н.* – 2005].

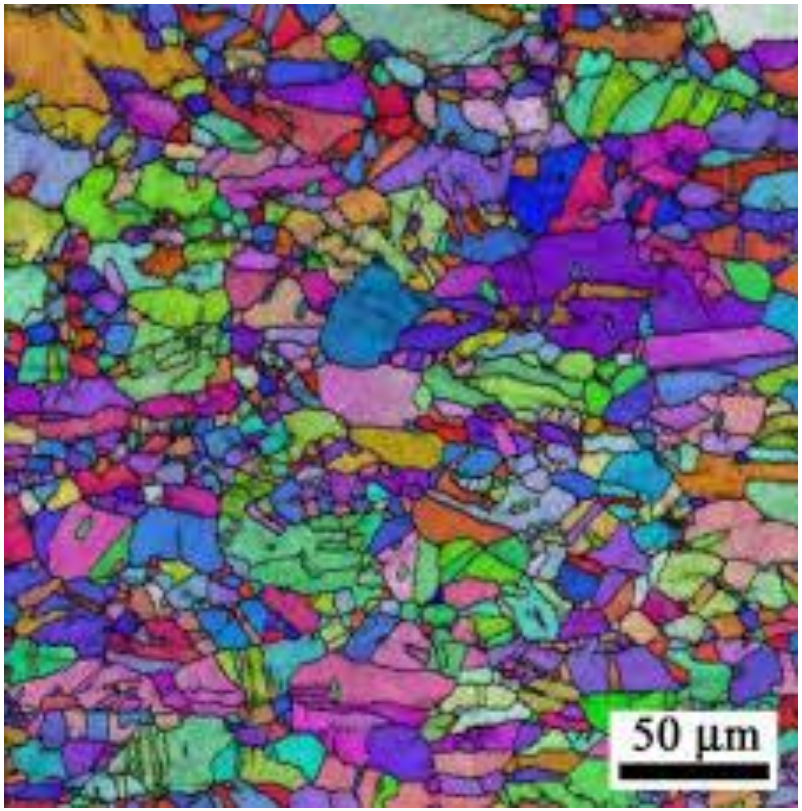
Расчеты показали, что величина степени растяжения $(V/V_0)_{frL}$, при для всех изученных веществ (для кристаллов инертных газов, для Fe, для алмаза, Si и Ge [*Магомедов М.Н.* – 2016]) лежит, согласно критерию ФПК-Ж (4), в области жидкой фазы. Поэтому кристалл при всестороннем растяжении переходит в жидкую фазу, не достигая значения $\sigma < 0$.



При **σ < 0** должна начаться фрагментация: кристалл будет стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) межкристаллитную поверхность. При этом давление Лапласа: $P_{ls} \sim \sigma < 0$, т.е. будет растягивающим. Но функция $\sigma(1 - \Delta_p)$ изменяются в точке фрагментации непрерывно (**рис. 9**). Поэтому поверхностное давление: $P_{sf} = P_{ls}(1 - \Delta_p) \sim \sigma(1 - \Delta_p)$, непрерывно растет с ростом плотности нанокристалла.

Поэтому при $P > P_{fr}$ структура монокристалла фрагментирует в поликристаллическую доменную структуру. Образовавшийся в условиях сжатия домен будет испытывать дополнительное поверхностное давление (P_{sf}), которое будет тем больше, чем больше внешнее давление. Оно еще более сожмет домен. Это приведёт к освобождению некоторого пространства между доменами. Поэтому образующееся при барической фрагментации «нанодисперсное» состояние вещества будет текучим, подобно жидкой фазе. При переходе из монокристаллического состояния в более энергетически выгодное (из-за **σ < 0**) «нанодисперсное» состояние **выделяется энергия**. Причем энергия будет тем большей, чем больше было внешнее давление, и чем до меньшего размера домена фрагментировал кристалл **[*Магомедов М.Н.* –2012].**

При фрагментации возрастает роль межкристаллитной самодиффузии, что ведет к росту эффективного коэффициента самодиффузии. Например, для металлов с ОЦК структурой отношение энергий активации самодиффузии по границам доменов (E_g) и в объеме равно: $E_g/E_d = 0.55 \div 0.7$. Поэтому при переходе кристалла в наноструктурное состояние коэффициент самодиффузии в нем значительно возрастает.

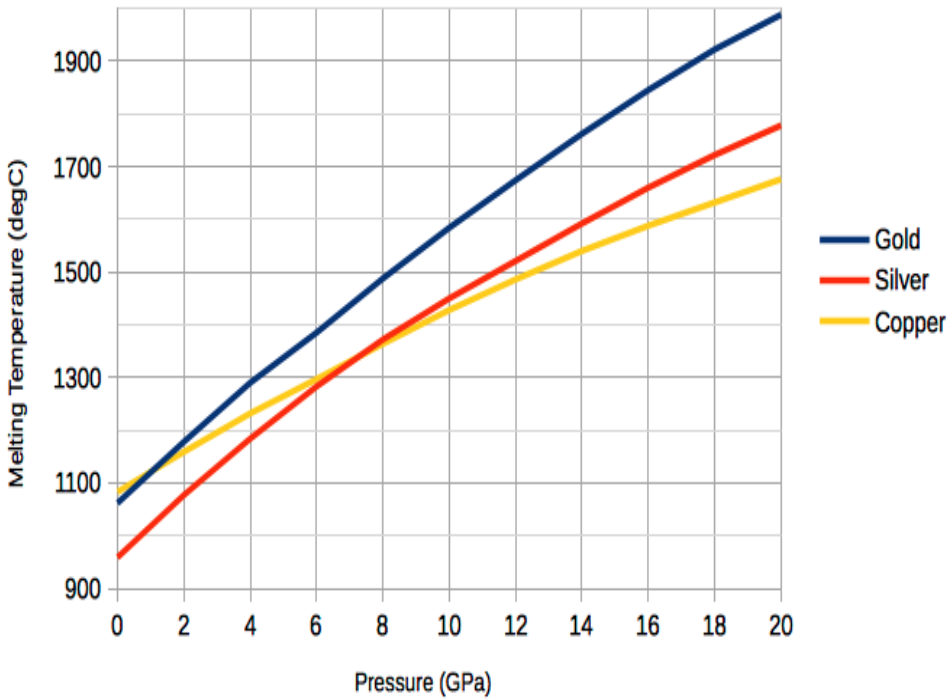


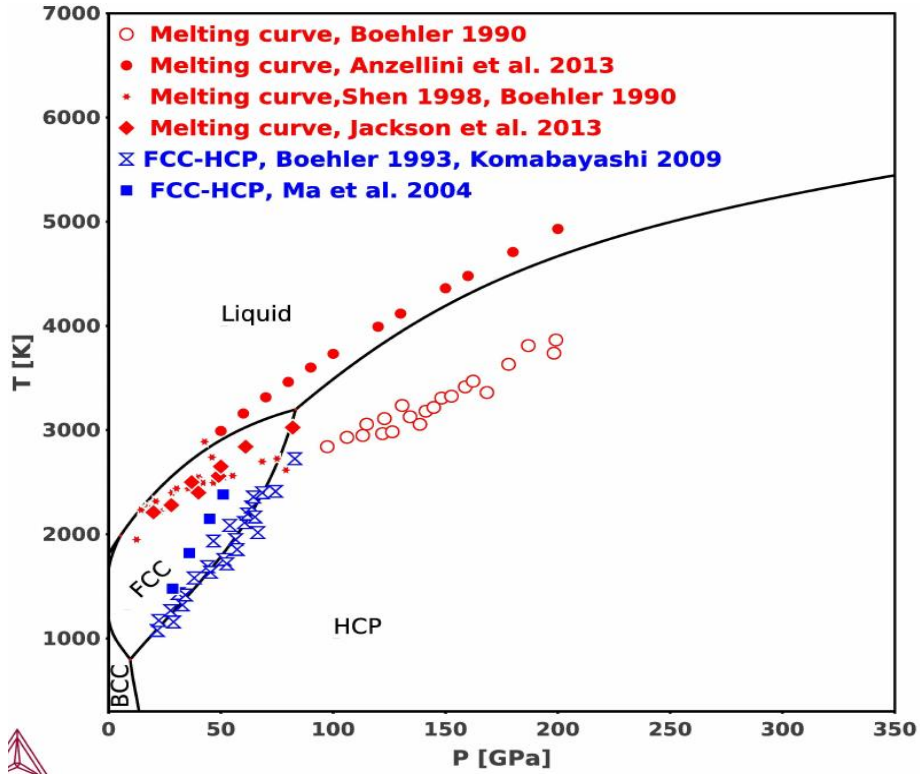
Если давление, под которым находится пластичная наноструктурированая среда, снижать так, чтобы система не успела срелаксировать в монокристаллическое состояние, то при ***P* = 0** получится метастабильное наноструктурированное твердое тело, в котором поверхностное давление будет много меньше, чем в сжатом состоянии, и которое уже не будет пластичным. Здесь каждый домен будет находиться в напряженно-сжатом метастабильном состоянии. Ясно, что такое состояние твердого тела будет более твердым, но и более хрупким, чем монокристаллическое состояние.

На рис. 10. показана структура меди после взрывного воздействия на монокристалл. Фото получено методами оптической металлографии, растровой (EBSD-анализ) и просвечивающей электронной микроскопии **[Ушанова Э.А. – 2015]**.

Размер домена в наноструктурированном твердом теле будет тем больше, чем медленнее снижалось давление, и чем выше была температура, при которой проходило снижение давления. Со временем домены в метастабильном (при ***P* = 0)** наноструктурированном твердом теле будут расти с уменьшением межкристаллитной поверхности, и с выделением тепла (соответствующего этому уменьшению поверхности). При отжиге барически наноструктурированного твердого тела произойдет рекристаллизация, т.е. крупные домены будут расти за счет рассасывания более мелких.

Но как же будет вести себя температура плавления в процессе барической фрагментации кристалла?





Известно, что с ростом давления (***P***) температура плавления (***T***$_m$) для нормально плавящегося кристалла возрастает, как это показано для **Au, Ag, Cu** – на левом рис. 11 и для различных фаз железа – на правом рис. 12. Из рис. видно, что если низких давлениях (до 20 GPa) величина ***T***$_m$ определяется однозначно, то с ростом ***P*** погрешности возрастают.

Поэтому до сих пор довольно трудно экспериментально оценить температуру плавления на границе нижняя мантия-внешнее ядро (**раздел Gutenberg: глубина 2900 км, *P* = 1350 kbar**) и на границе внешнее-внутреннее ядро (**раздел Lehmann: глубина 5100 км, где *P* = 3300 kbar**). В связи с этим актуальной является задача по разработке корректного метода расчета зависимости температуры плавления от давления, который будет работоспособен при высоких давлениях, т.е. при ***P*** **> 100 GPa,** и температурах, т.е. при ***T*** **> 3000 K.**

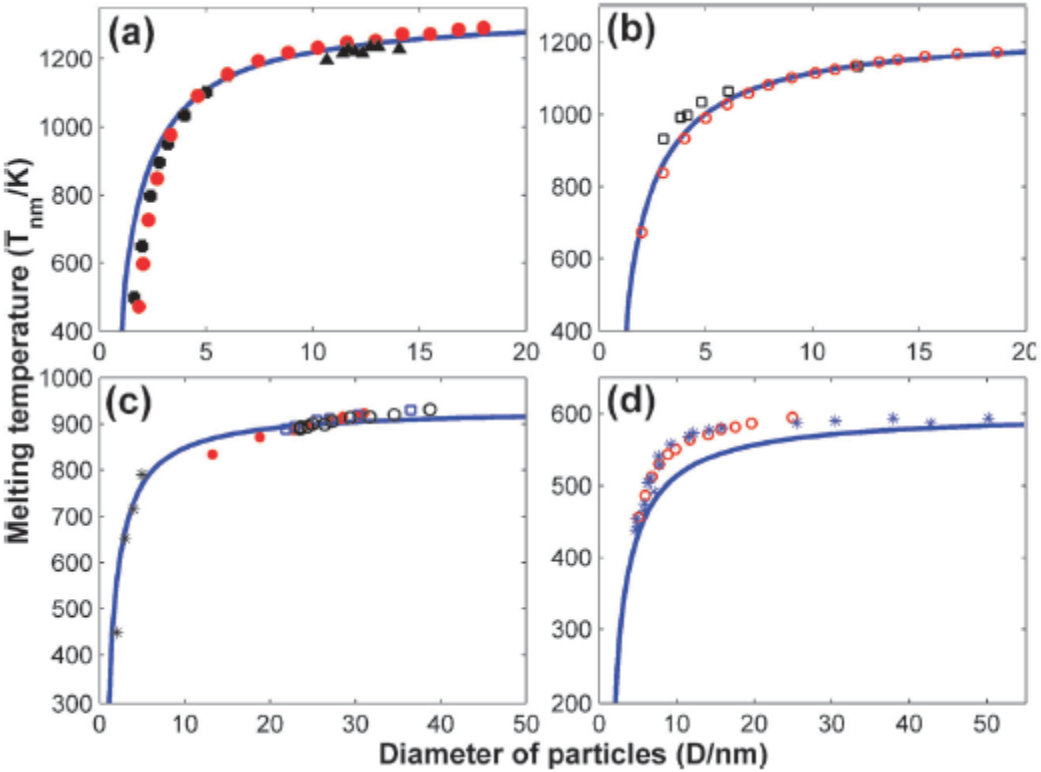


Рис. 13. Изменение температур плавления при уменьшении размера нанокристаллов: (a) **Au**, (b) **Ag**, (c) **Al**, (d) **Pb** из работы **[*Xiong S., et al* – 2011]**. Символы это экспериментальные данные, линии – результаты расчетов.

Из зависимости **скрытой теплоты плавления** от размера нанокристалла (рис. 14) видно, что при определенном размере скрытая теплота плавления исчезает. Это указывает на то, что **ФПК-Ж имеет размерный предел**, где различия фаз уже нет.

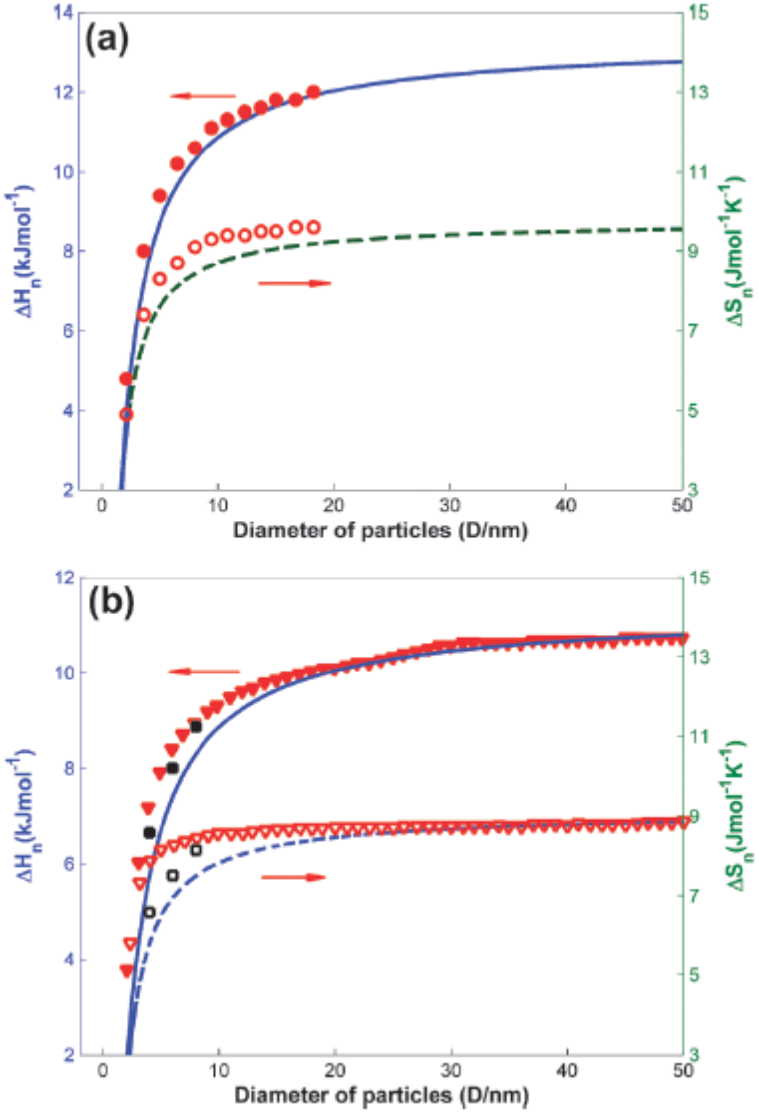


Рис. 14. Изменение **скрытой теплоты плавления** и ΔS_m при уменьшении размера нанокр-ов: (a) **Cu**, (b) **Ag** **[*Xiong S., et al* – 2011]**.

Такое уменьшение $\boldsymbol{T_m}$ с уменьшением размера кристалла легко объяснить. Из критерия Линдеманна для температуры плавления можно получить выражение:

$$T_m = \left(\frac{3}{16}\right) k_B \; X_L^2 \; m \left(\frac{c \;\; \Theta}{\hbar}\right)^2$$

откуда следует:

$$T_m{}^* = \frac{T_m(N)}{T_m(\infty)} = (X_L * c * \Theta^*)^2$$

Полагая, что параметр Линдеманна $\boldsymbol{X_L}$ не зависит от размера и используя RP-модель нанокристалла, получим **[*Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ – 2007]**:

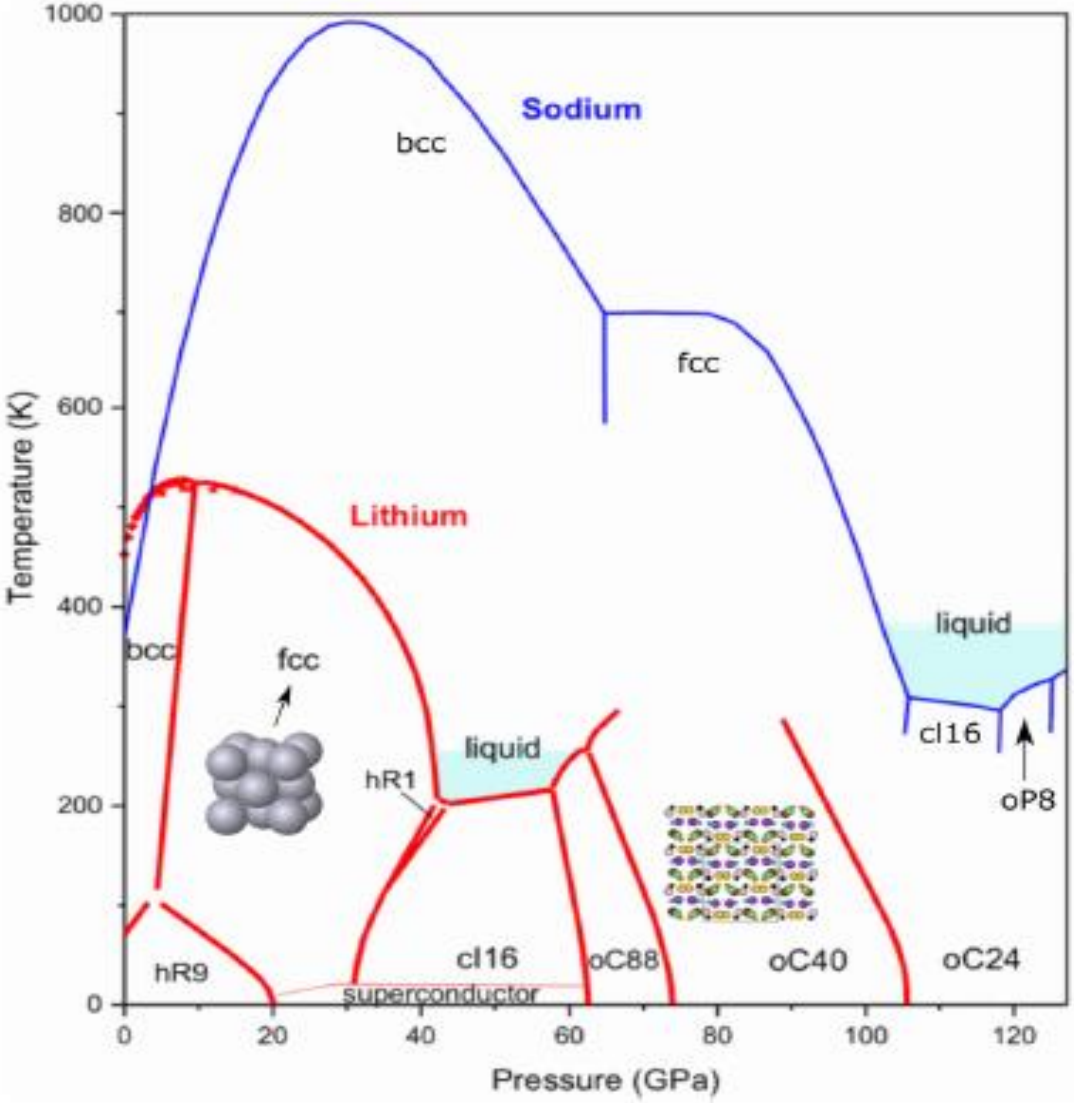
$$T_m{}^* = (\Theta * c^*)^2 = \left[\frac{\Theta(N)}{\Theta(\infty)} \frac{c(N)}{c(\infty)}\right]^2 \cong \frac{k_n{}^*(N)}{[c^*(N)]^b}$$

Так как межатомное расстояние с размером меняется очень слабо, то температура плавления нанокристалла с уменьшением размера будет уменьшаться как $\boldsymbol{k_n{}^*(N)}$**.**

Для удельных (на атом) нормированных значений скачка энтропии $\boldsymbol{\Delta s}$ и скрытой теплоты плавления $\boldsymbol{\Delta h = T_m \, \Delta s}$ в рамках RP-модели нанокристалла нами было получено **[*Магомедов М.Н.* // ЖТФ – 2011]:**

$$\Delta s^* = \frac{\Delta s(N)}{\Delta s_m(\infty)} = 1 - \left(\frac{3}{2}\right) \frac{k_B}{\Delta s_m(\infty)} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln\left[\frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*}\right] \right\}$$

$$\Delta h^* = \frac{\Delta h(N)}{\Delta h(\infty)} = k_n(s)^* \left\{ 1 - \left(\frac{3}{2}\right) \frac{k_B}{\Delta s_m(\infty)} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln\left[\frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*}\right] \right\} \right\}$$



Но если рост температуры плавления (T_m) с ростом давления (P) еще можно логически понять и описать в рамках существующих моделей, то наличие максимума на кривой $T_m(P)$ и дальнейший спад температуры плавления с ростом давления в рамках существующих моделей объяснить невозможно.

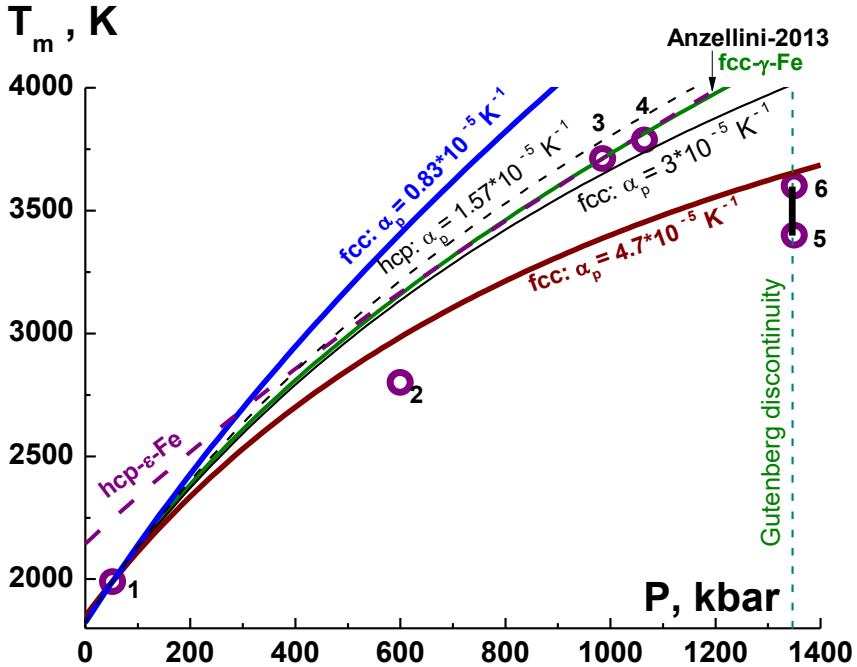
На рис. 15 показано изменение с давлением температуры плавления легкоплавких щелочных металлов:

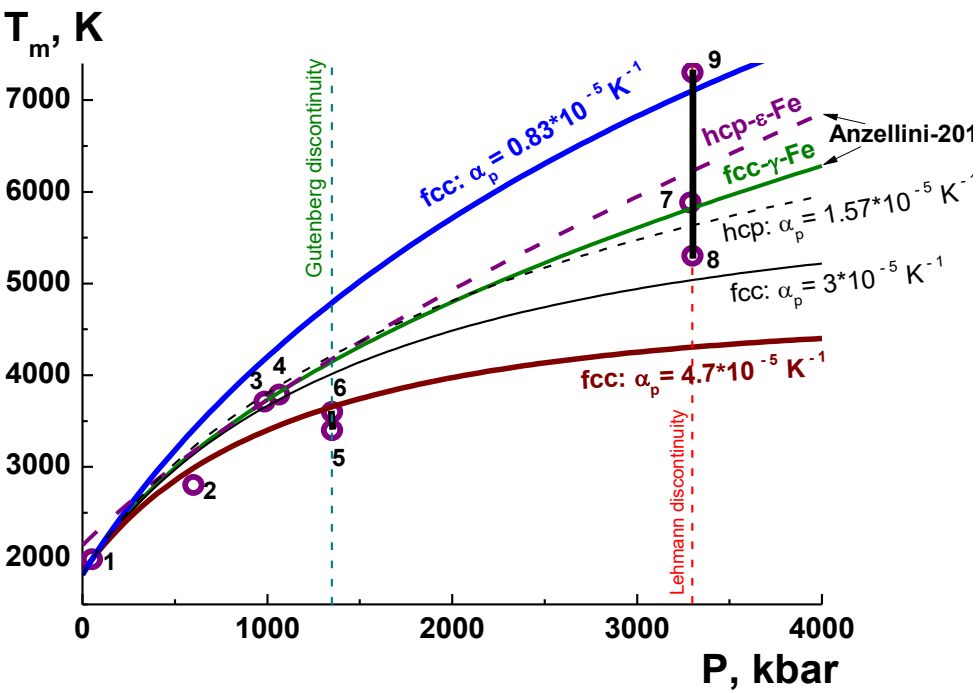
лития $T_m(P=0) = 454$ K

и **натрия $T_m(P=0) = 373$ K**.

До сих пор ни одна из предложенных для расчета $T_m(P)$ моделей не смогла объяснить ни этих экспериментальных зависимостей, ни того факта, что с ростом P можно достичь величин: $T_m(P) < T_m(P=0)$.

Вместе с тем, показанную на рис. 15 зависимость $T_m(P)$ легко объяснить, если учесть при расчетах барическую фрагментацию кристалла. Среднее координационное число в барически наноструктурированном массиве доменов будет уменьшаться с ростом отношения удельной (на атом) площади поверхности доменов к их удельному объему.





Барические зависимости для температуры плавления железа.

Верхняя и нижняя сплошные линии указывают **верхнюю (при $\langle\alpha_p\rangle = 0.83\times10^{-5}$ K^{-1})** и **нижнюю (при $\langle\alpha_p\rangle = 4.7\times10^{-5}$ K^{-1})** границу функции $T_m(P)$ для **ГЦК-Fe**.

Толстые линии – экспериментальные зависимости для **ГЦК-γ-Fe (сплошная)** и для **ГПУ-ε-Fe (пунктир)** [3].

Наши расчеты зависимости $T_m(P)$ показаны тонкими линиями: сплошная линия – для ГЦК-Fe при $\langle\alpha_p\rangle = 3\times10^{-5}$ K^{-1}, пунктир – для ГПУ-Fe при $\langle\alpha_p\rangle = 1.57\times10^{-5}$ K^{-1}.

Кружками показаны тройные точки на линии плавления Fe, оценки *P-T*-условий на границе нижней мантии и внешнего ядра Земли (P = 1350 kbar) и область разброса оценок для T_m на границе внешнего и внутреннего ядра Земли (при P = 3300 kbar) по данным различных авторов:

1 – **δ-γ-liquid [*Anzellini S.*//Science-2013]: P_{t1} = 52 kbar, $T_m(P_{t1})$ = 1991 K – эти параметры точные;**

2 – γ-ε-liquid из **[*Фунтиков А.И.* // ТВТ – 2003]**: P_{t2} = 600 kbar, $T_m(P_{t2})$ = 2800 K;

3 – γ-ε-liquid из **[*Anzellini S.* // Science-2013]**: P_{t2} = 985 kbar, $T_m(P_{t2})$ = 3712 K;

4 – γ-ε-liquid из **[*Dorogokupets P.I.* // Science-2017]**: P_{t2} = 1065 kbar, $T_m(P_{t2})$ = 3787 K;

5 и *6* – оценки T_m для γ-Fe на разделе Гутенберга при P = 1350 kbar **[*Dorogokupets P.I.*//Science-2017]**: T_m = 3500 ± 100 K;

7 – *9* – оценки T_m(3300) для ε-Fe из **[*Dorogokupets P.I.*//Science-2017]** на разделе Лемана: P = 3300 kbar, T_m = 5300 ÷ 7300 K.

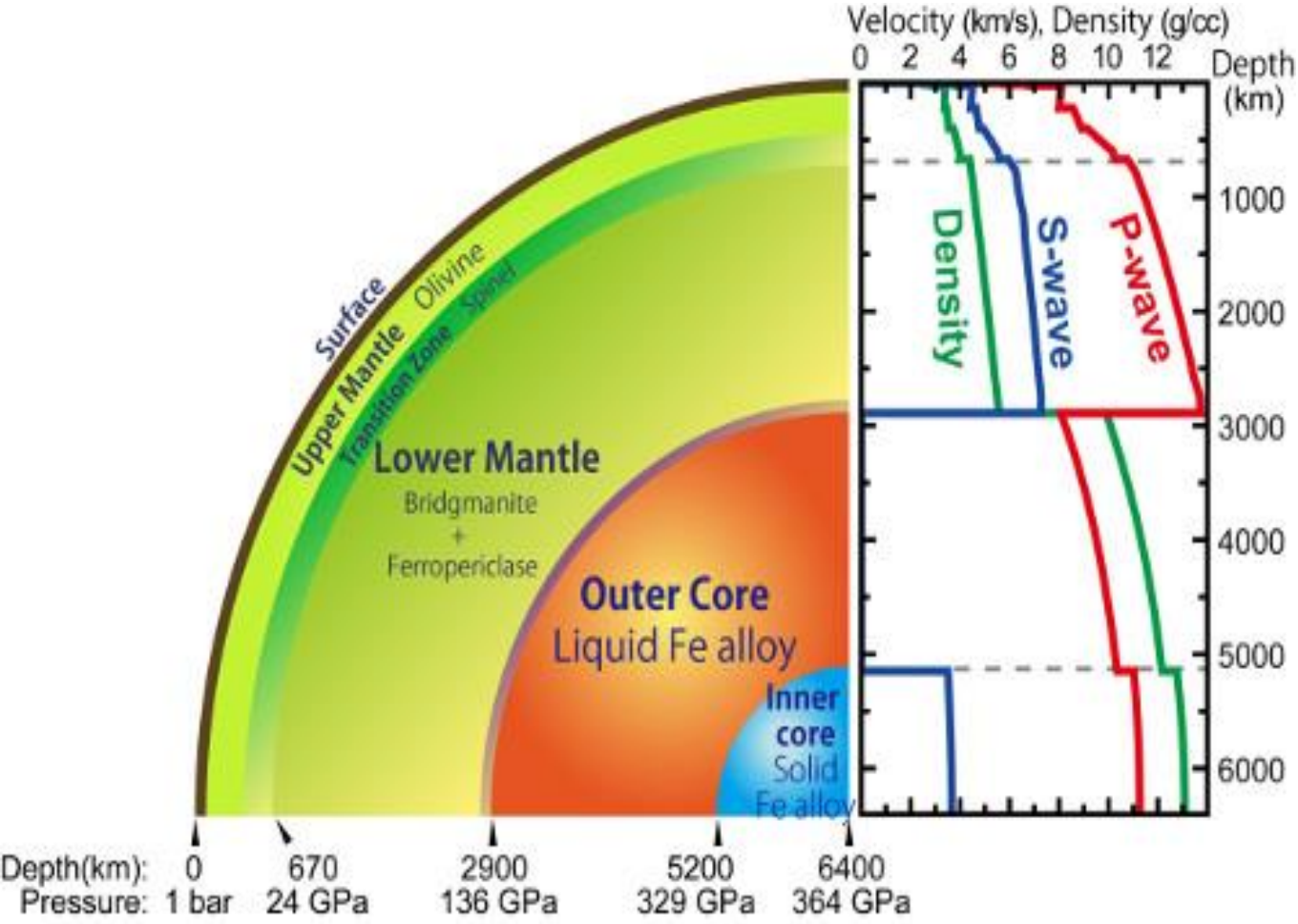
Выводы

Показано, что начиная с определенной степени сжатия кристалла: $V/V_0 < (V/V_0)_{frS}$ (индивидуальной для каждого простого вещества) начинается барическая фрагментация, при которой кристалл переходит во фрагментированное состояние. С ростом температуры величина $(V/V_0)_{frS}$ увеличивается.

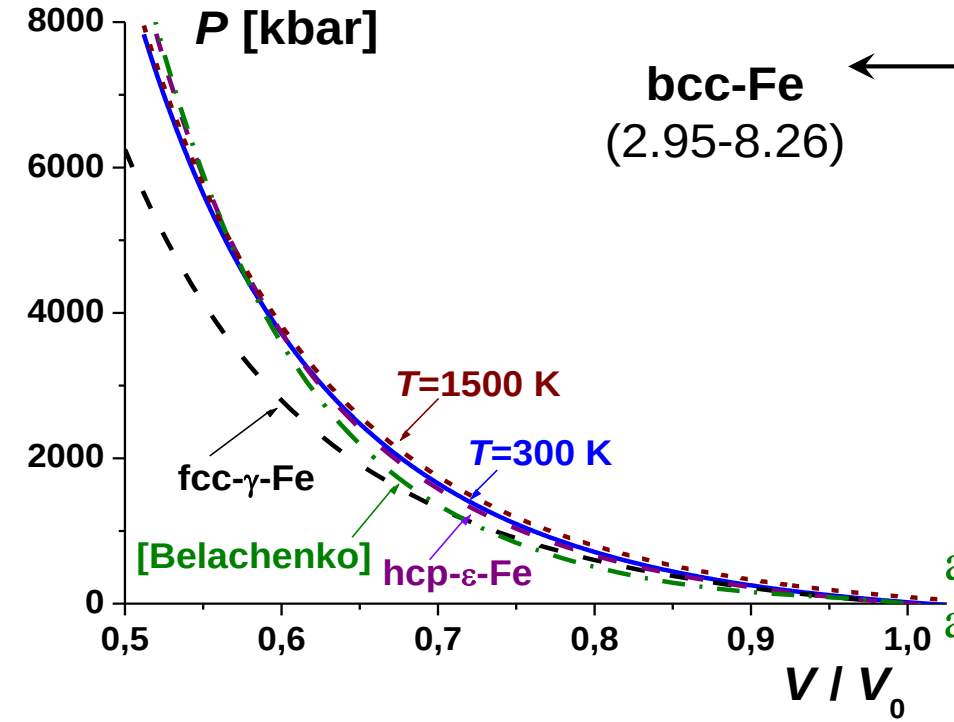
Показано, что учет барической фрагментации необходим при аналитическом описании зависимости $T_m(P)$ в области высоких давлений. При барической фрагментации величина T_m уменьшается.

Показано, что разница между температурой плавления железа при P = 1350 kbar T_m = 4000 ± 100 K и общепринятым сейчас значениеv температуры на границе нижняя мантия – внешнее ядро Земли: T_m = 3500 ± 100 K, можно объяснить барической фрагментацией железа при P-T-условиях на разделе Гутенберга.

Создание непротиворечивой модели внутреннего строения Земли является одной из актуальных задач как геофизики, так и геотермии. Несмотря на существующие несоответствия между результатами теоретических представлений и экспериментальными данными, сложилось общее мнение, что внутреннее ядро состоит из железа (**Fe**) и его сплавов. Это заключение основывается на комплексном анализе уравнения состояния для соединений **Fe**, данных сейсмологии и термодинамического моделирования.



В связи с этим большое значение в последнее время уделяется разработке различных методов для изучения как уравнения состояния ***P*(*V*, *T*)**, так и барических зависимостей термодинамических свойств различных полиморфных модификаций **Fe**.



Изотермы уравнения состояния **ОЦК-Fe**

сплошная линия – *T* = 300 K,

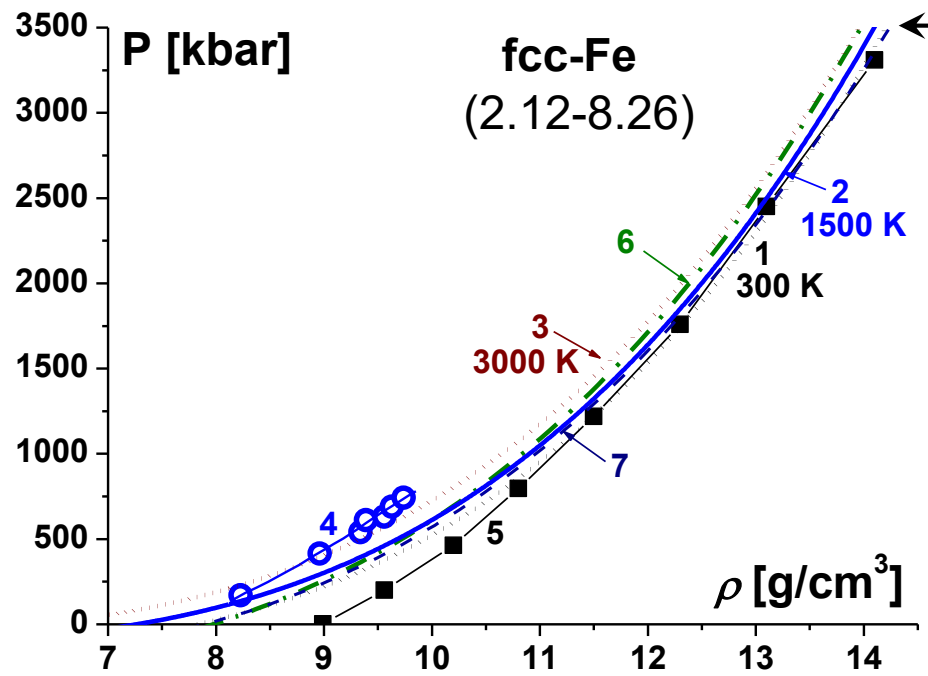
точечная линии –*T* = 1500 K.

Пунктир – упругие изотермы из обзора **[*Фунтиков А.И.* // ТВТ – 2003]**:

верхняя – для ГПУ-ε-Fe,

нижняя – для ГЦК-γ-Fe.

Штрих-пунктирая линия – из статьи **[*Белащенко Д.К* //ЖФХ– 2011]** получена аппроксимацией экс. данных для ударных адиабат при сжатиях Fe от V/V_0 = 1 до 0.5.



Изотермы уравнения состояния **ГЦК-Fe**

точечная линия *1* – изотерма 300 K,

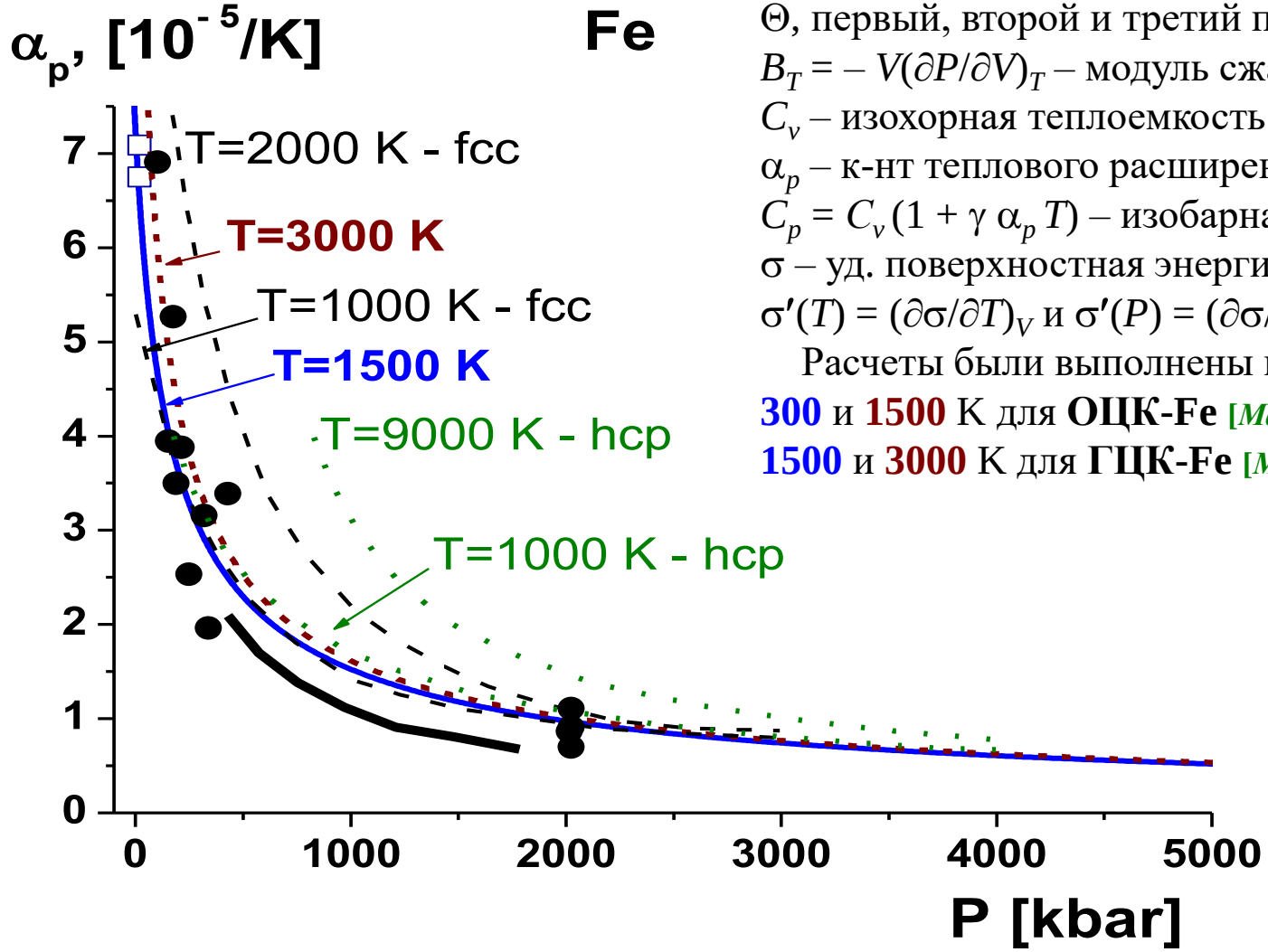
сплошная линия *2* – изотерма 1500 K,

точечная линия *3* – изотерма 3000 K.

Линия *4* – изотерма 298 K из [4, рис. 10]. Кружки – результаты ударного сжатия γ-Fe из [4, 16]. Линия с квадратами *5* – расчеты упругой изотермы *T* = 0 K из [17]. Штрихпунктирная линия *6* – упругая изотерма *T* = 0 K для ГЦК-γ-Fe из обзора **[Фунтиков А.И. // ТВТ – 2003]**. Штриховая линия *7* – зависимость, полученная в работе [18, tabl. 1].

Получив уравнение состояния, нами были рассчитаны барические зависимости для 13 свойств: Θ, первый, второй и третий параметры Грюнайзена, $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ – модуль сжатия и $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, C_v – изохорная теплоемкость и $C_v'(P) = (\partial C_v/\partial P)_T$, α_p – к-нт теплового расширения и $\alpha_p'(P) = (\partial \alpha_p/\partial P)_T$, $C_p = C_v(1 + \gamma\, \alpha_p\, T)$ – изобарная теплоемкость, σ – уд. поверхностная энергия грани (100), $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$ и $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$.

Расчеты были выполнены вдоль двух изотерм: **300** и **1500** K для **ОЦК-Fe** [*Магомедов М.Н.* // **ЖТФ – 2015**], **1500** и **3000** K для **ГЦК-Fe** [*Магомедов М.Н.* // **ЖТФ– 2017**].



Изотермы барической зависимости к-та теплового расширения для ГЦК и ГПУ-Fe. Квадраты указывают – экспериментальные значения для ГЦК-Fe при 1200 K и $P = 0$: **α_p/[10 $^{-5}$ K $^{-1}$] = 6.75 [14] ÷ 7.086 [19].** Наши расчетные изотермы для ГЦК-Fe показаны **сплошной (1500 K)** и **пунктирной (3000K)** линиями для всего интервала ***P***.

Оказалось, что зависимости $B'(P)$, $C_p(P)$, $\alpha_p(P)$ и $\sigma'(P)$ хорошо (с R_{cor} > **0.998**) описываются функцией экспоненциального распада второго порядка:

$$y(P) = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{P}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{P}{t_2}\right)$$

Поэтому мы аппроксимировали полученные в графическом виде барические зависимости указанных свойств под эту функцию. Данная функция удобна тем, что из нее путем дифференцирования или интегрирования легко получить барические зависимости для других свойств, например для функций: $B_T(P)$, $C_p'(P)$, $\alpha_p'(P)$, $\sigma(P)$ и $\alpha_p \cdot B_T = (\partial P/\partial T)_V$.

В **таблице** приведены коэффициенты аппроксимации для четырех барических зависимостей и R_{cor} – коэффициент достоверности аппроксимации на интервале 0 ÷ 4000 kbar для **ГЦК-Fe**.

В первой строке коэффициенты для изотермы 1500 K, **а во второй строке – для 3000 K**.

Коэффициент / Функция	y_0	A_1	t_1, kbar	A_2	t_2, kbar	R_{cor}
$B'(P)$	4.04858	0.80614	122.83534	0.78231	959.36543	0.99956
	4.0558	1.16939	69.78074	0.90118	685.42345	0.9989
$\alpha_p(P)$ / [10^{-5}/K]	0.672073	3.47825	112.96816	2.95072	821.11655	0.99955
	0.832673	6.83283	61.02518	4.54639	538.91133	0.99895
$C_p/(Nk_B)$	3.00125	0.2864	122.98692	0.24956	1092.36868	0.9994
	3.11677	1.05802	61.79922	0.69745	556.43107	0.9989
$\sigma'(P)$ / [10^{-3} J/(m^2·kbar)]	– 0.61309	1.47225	111.06562	1.26112	774.20283	0.99959
	– 0. 55118	2.89187	60.68517	1.97104	518.6625	0.99903

Для изучения **зависимости температуры плавления (T_m) от давления** используем формулу Линдеманна. Тогда при $T_m >> \Theta$, для зависимости T_m от относительного объема (V/V_0) можно получить **[*Магомедов М.Н.* // ФММ – 2008]**:

$$T_m = T_m(0)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}\left[\frac{\Theta(V/V_0)}{\Theta(1)}\right]^2 = T_m(0)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-b/3},$$

где $T_m(0)$ – температура плавления при $P = 0$, $\Theta(1) = \Theta(V/V_0 = 1)$.

При использовании экспериментального уравнения состояния для ГЦК и ГПУ фаз железа из **[*Фунтиков А.И.* // ТВТ – 2003]**, ведя отсчет давления от тройной точки δ-γ-liquid Fe: P_{t1} **= 52 kbar,** $T_m(P_{t1})$ **= 1991 K**, и учитывая увеличения объема кристалла с ростом $T_m(P)$ можно получить интегральное уравнение вида:

$$T_m(P) = T_m(P_{t1})\cdot[F(P-P_{t1})]^{b/3}\left\{1+F(P-P_{t1})\int_{T_m(P_{t1})}^{T_m(P)}\alpha_p(T,P)\,dT\right\}^{-b/3}, \quad F(P-P_{t1}) = \left[1+\frac{n(P-P_{t1})}{\rho_0 C_0^2}\right]^{1/n}$$

Полагая что, второе слагаемое в фигурных скобках << единицы, и используя теорему о среднем интегрального исчисления, из этого ур-я можно получить:

$$T_m(P) = T_m(P_{t1})\frac{[F(P-P_{t1})]^{b/3}\left\{1+\left(\frac{b}{3}\right)\cdot<\alpha_p>\cdot T_m(P_{t1})\cdot F(P-P_{t1})\right\}}{\left\{1+\left(\frac{b}{3}\right)\cdot<\alpha_p>\cdot T_m(P_{t1})\cdot[F(P-P_{t1})]^{1+(b/3)}\right\}}, \quad <\alpha_p> = \frac{1}{P_2-P_1}\int_{P_1}^{P_2}\alpha_p(T,P)dP$$

где $<\alpha_p>$ – среднее значение от $\alpha_p(T, P)$ на интервале от $T_m(P_{t1})$ до $T_m(P)$. Очевидно, что $<\alpha_p> = 0$ определит верхнюю границу для $T_m(P)$, а $<\alpha_p> = \alpha_p(P=0, T=1200\text{ K}) = 7\times10^{-5}\text{ K}^{-1}$ определит нижнюю возможную границу зависимости $T_m(P)$ для ГЦК-Fe.

Используя для $\alpha_p(T, P)$ найденную нами полиномиальную зависимость, легко получить:

$$<\alpha_p> = y_0 + \frac{A_1 t_1}{\Delta P}\left[\exp\left(-\frac{P_1}{t_1}\right) - \exp\left(-\frac{P_2}{t_1}\right)\right] + \frac{A_2 t_2}{\Delta P}\left[\exp\left(-\frac{P_1}{t_2}\right) - \exp\left(-\frac{P_2}{t_2}\right)\right]$$

P_1 kbar	P_2 kbar	Изотерма	$<\alpha_p>$ 10^{-5} K^{-1}
52	985	1500 K	2.59
52	985	3000 K	2.99
52	3300	3000 K	1.57

В таблице представлены $<\alpha_p>$ для ГЦК-Fe, полученные для разных интервалов усреднения (от P_{t1}) вдоль двух изотерм, при использовании полиномиальных зависимостей для $\alpha_p(T, P)$.

Из таблицы видно, что при расчете зависимости $T_m(P)$ можно принять: **$<\alpha_p> = 3 \times 10^{-5}$ K^{-1}** – для **ГЦК-γ-Fe** на интервале от тр. точки δ-γ-liquid: P_{t1} = 52 kbar и $T_m(P_{t1})$ = 1991 K до тр. точки γ-ε-liquid: P_{t2} = 985 ± 50 kbar, $T_m(P_{t2})$ = 3712; **$<\alpha_p> = 1.57 \times 10^{-5}$ K^{-1}** – для **ГПУ-ε-Fe** на интервале от тр. точки δ-γ-liquid: P_{t1} = 52 kbar и $T_m(P_{t1})$ = 1991 K до P = 3300 kbar (раздел Lehmann, глубина 5100 км).

Используя эти значения $<\alpha_p>$ и полученную формулу для $T_m(P)$ мы рассчитали барическую зависимость температуры плавления как для ГЦК, так и для ГПУ полиморфных модификаций железа вплоть до P = 4000 kbar = 400 GPa.

Из этих результатов можно оценить температуры как на **границе нижняя мантия-внешнее ядро (раздел Gutenberg: глубина 2900 км, P = 1350 kbar)**, так и на **границе внешнее-внутреннее ядро (раздел Lehmann: глубина 5100 км, где P = 3300 kbar)**.

УДК 539.21

СЖИМАЕТ ЛИ ДАВЛЕНИЕ ЛАПЛАСА ФИЗИЧЕСКИЕ ТЕЛА?

В. И. Горчаков, Э. Л. Нагаев, С. П. Чижик

Проанализирован физический смысл давления Лапласа P_L. Показано, что оно является чисто математическим понятием, позволяющим формально представить химпотенциал атомов в теле конечных размеров $\mu(R, P)$ при истинном давлении, как химпотенциал $\mu(\infty, P+P_L)$ в теле бесконечно больших размеров при давлении, сдвинутом по сравнению с истинным на P_L. Соответственно давление Лапласа не может вызвать однородного сжатия физических тел. Наблюдаемая на эксперименте размерная зависимость средней постоянной решетки может быть объяснена релаксацией поверхности малых частиц.

Хотя давление Лапласа известно уже два века, до сих пор очень многие физики совершенно неправильно понимают его физический смысл. В значительной мере это связано с тем, что давление Лапласа вводится только феноменологически. В отличие от обычного давления нет никаких микроскопических расчетов давления Лапласа, сделавших бы физическую картину наглядной. Очень многие убеждены, что коль скоро существует давление Лапласа, то оно неизбежно должно сжимать физические тела с конечной кривизной поверхности. Вопрос о том, как именно действует давление Лапласа на физические тела, чрезвычайно важен для физики ультрадисперсных сред.

Существует обширная литература, в которой используются представления о том, что малые частицы сжаты давлением Лапласа [1]. Между тем самоочевидность такого представления лишь кажущаяся. В [2] были приведены микроскопические модели, свидетельствующие о том, что однородного сжатия тел ограниченных размеров не происходит. Изменение среднего расстояния между атомами в этих телах может быть связано лишь с поверхностной релаксацией. Что же касается эксперимента, то он, скорее, свидетельствует против существования лапласовского сжатия. Правда, в большинстве случаев наблюдается сжатие малых частиц [1]. Однако нет никаких доказательств того, что это сжатие однородно, как оно должно было бы быть под действием давления Лапласа. Но, что особенно важно, в ряде случаев наблюдалось не сжатие, а расширение малых частиц [3-7]. Если бы лапласовское давление сжимало малые частицы, то сжатие должно было бы быть их универсальным свойством.

В настоящей работе, во-первых, ставится цель выяснить физический смысл давления Лапласа и доказать в рамках феноменологического подхода, что оно действительно не вызывает сжатия физических тел. Во-вторых, будет представлен расчет среднего расстояния между атомами в теле ограниченных размеров, и будет показано, что оно может быть как меньше, так и больше, чем в массивном образце. Знак эффекта зависит от условий на границе и может измениться, например, в результате адсорбции на поверхности малой частицы. Этот теоретический вывод может объяснить экспериментально обнаруженное явление; если у малой частицы поверхность чистая, то она сжимается, если же на ней происходит адсорбция, то она растягивается [8].

находятся в иных условиях, чем в объеме. Формально она следует из того, что, согласно [10], термодинамические потенциалы тел ограниченных размеров должны кроме обычных пар переменных зависеть еще от S. Примером зависимости μ от S служит выражение (4). Ниже будет показано, что если учесть зависимость μ от S, то нет необходимости вводить давление Лапласа — можно считать давления в обеих фазах совпадающими друг с другом.

При термодинамическом равновесии форма тела должна обеспечивать минимум его поверхностной энергии. Тем самым все термодинамические потенциалы должны достигать минимума по S при произвольных значениях остальных переменных, от которых они зависят. Это условие, в частности, накладывает связь на переменные P, T, N, S, от которых зависит свободная энергия Гиббса Φ. Следовательно, вычисляя дифференцированием Φ по N, при заданных P и T следует считать S функцией N.

Рассмотрим сферическую частицу с радиусом R и плотностью числа атомов n_1 (фаза 1), находящуюся в равновесии с другой фазой 2. Тогда свободную энергию Гиббса системы можно записать в виде

$$\Phi = \Phi_1(P, T) + \Phi_2(P, T) + \alpha S, \tag{7}$$

где в членах Φ_1 и Φ_2 поверхностные эффекты не учитываются. Выражая S через число атомов в фазе 1, N_1 и дифференцируя (7) по нему, получаем

$$\mu_1(P, T, S) = \mu_1(P, T, \infty) + \frac{2\alpha}{n_1 R}, \tag{8}$$

где $\mu_1(P, T, \infty)$ — химпотенциал образца бесконечных размеров. Что же касается $\mu_2(P, T, S)$, то он отличается от $\mu_2(P, T, \infty)$ на величину $\sim \alpha S/N_2$, пренебрежимо малую при числе N_2 атомов в фазе 2, стремящемся к бесконечности.

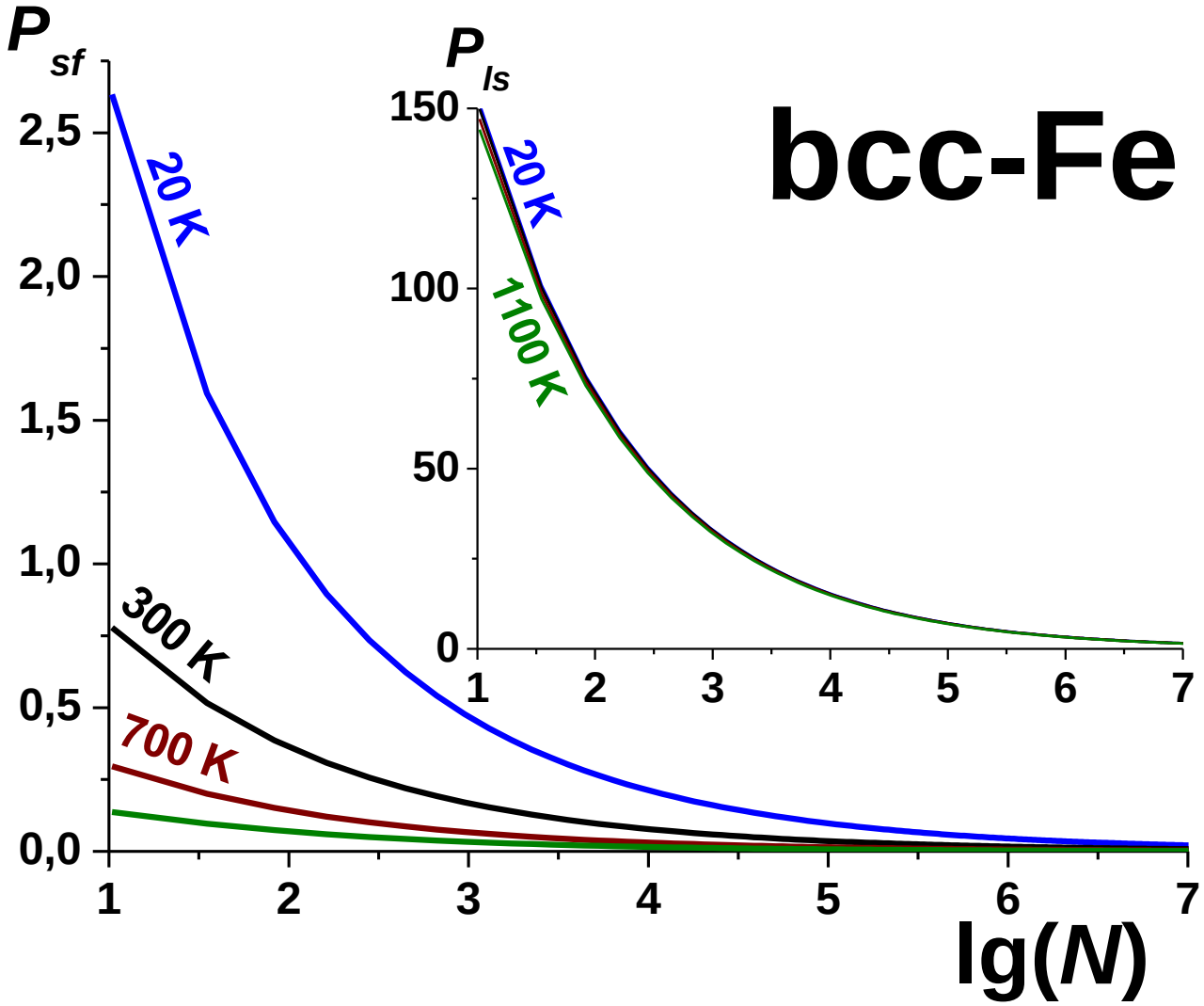
Далее, воспользовавшись соотношением $d\mu = dP/n$ ($T = \text{const}$), получаем из (8), (2) в первом порядке по $P_L/P \ll 1$

$$\mu_1(P, S) = \mu_1(P + P_L, \infty). \tag{9}$$

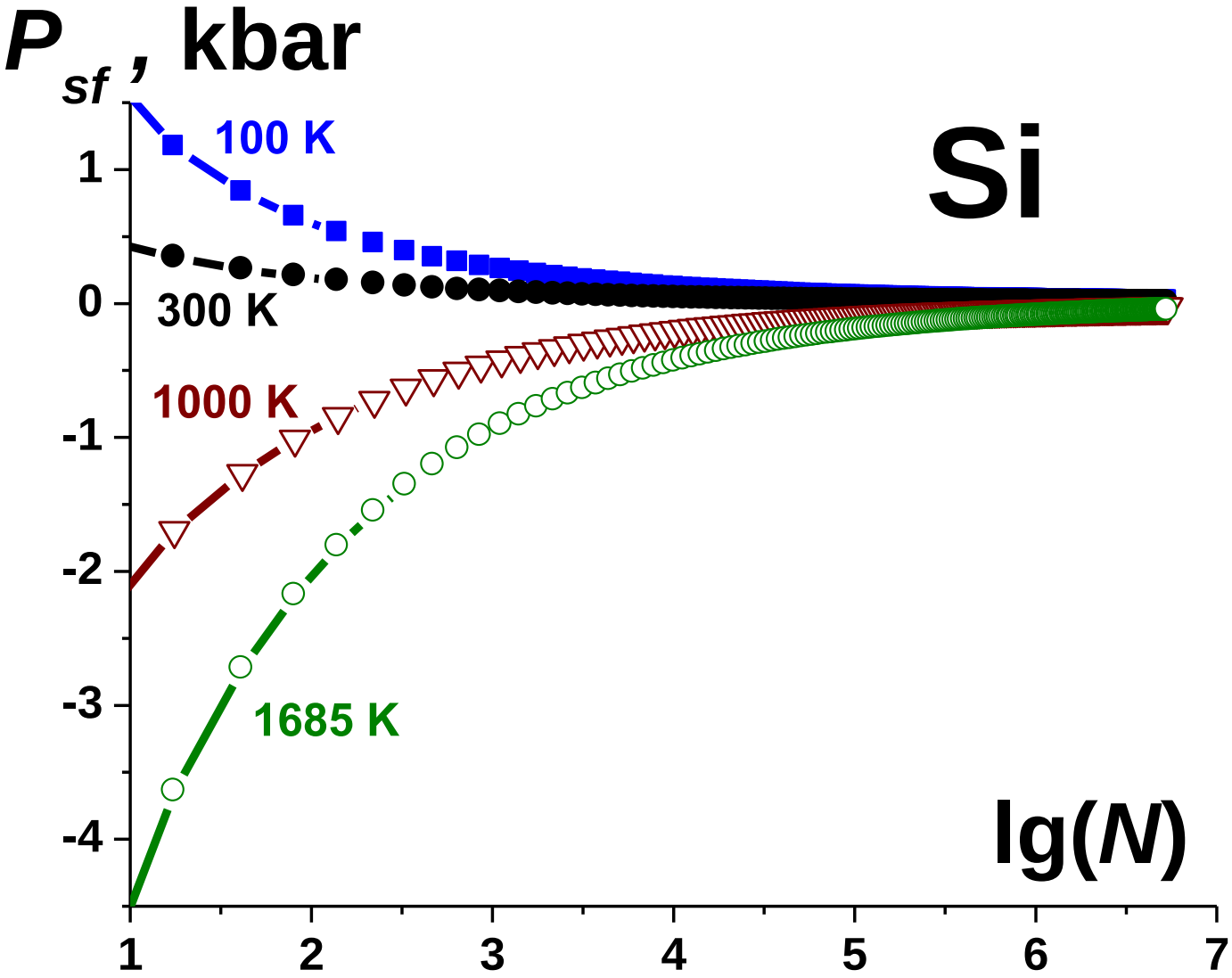
Результат (9) справедлив и для кругового цилиндра, если под P_L понимать α/R, как и при обычном определении давления Лапласа для цилиндра (2). Тем самым показано, что давление Лапласа P_L есть формальная величина, позволяющая выразить истинный химический потенциал частицы $\mu(P, S)$ при истинном давлении P через химический потенциал массивного образца с $S \to \infty$. Если же учесть зависимость химического потенциала от S явным образом, то для описания состояния капли в условиях термодинамического равновесия нет необходимости вообще вводить давление Лапласа.

Важен и еще один момент, отличающий введенное здесь фиктивное давление Лапласа от истинного: истинное не равно нулю только для поверхностей с ненулевой кривизной. Рассматриваемое же здесь фиктивное давление отлично от нуля и для плоских поверхностей. Действительно, рассмотрим пленку толщины L с бесконечно большой поверхностью (она равновесна, когда растягивается твердым каркасом [10]). Для нее тоже возникнет поправка к химическому потенциалу массивного образца порядка S/V. Соответственно для плоскопараллельной пленки остается в силе выражение (9) с эффективным давлением Лапласа $P_L = 2\alpha/L$ («истинное» же P_L (2) равно нулю). Кстати, этот качественный результат получается и из модели (4). Отметим также, что аналогичный вывод был сделан ранее Я. И. Френкелем [11] из чисто кинетических соображений (химического потенциала, зависящего от площади поверхности, он не вводил).

Этот результат ведет к ряду физических следствий. Так, давление насыщающих паров, определяемое из равенства химических потенциалов пара и конденсированной фазы, оказывается размерно-зависящим не только в случае капель с отличной от нуля кривизной, но и в случае тонких пленок.



Зависимости поверхностного давления (в **kbar**) от **lg(*N*)** вдоль четырех изотерм для **Fe**. На вставке показаны зависимости давления Лапласа (**kbar**): **верхняя кривая – *T* = 20 K**, **нижняя – *T* = 1100 K**. В данном масштабе изотермы $P_{ls}(N)$ сливаются.



Изоморфные (для f = 1, т.е. для куба) размерные зависимости поверхностного давления для **кремния** вдоль четырех изотерм и при соответствующих данным T плотностях $\boldsymbol{R}$ из таблицы 1.