Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Д. М. Гуреев, С. И. Медников, О критерии стохастической неустойчивости кристаллической решетки и плавлении кристаллов, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 27, 33–37

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu263>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.174.149.18

26 апреля 2023 г., 14:45:08

О КРИТЕРИИ СТОХАСТИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ПЛАВЛЕНИИ КРИСТАЛЛОВ

Установлен численный критерий динамической неустойчивости твердых тел. С единых позиций рассмотрены процессы плавления и ударного разрушения кристаллов как процессы возникновения стохастической неустойчивости кристаллической решетки. Рассчитаны температура плавления и величина давления в ударной волне, приводящего к разрушению кристалла. Получена их хорошая корреляция с литературными данными. Объяснено снижение температуры плавления дисперсных частиц по сравнению с массивными образцами.

Теоретическому анализу процесса плавления кристаллов посвящено значительное количество работ, большинство результатов которых суммировано в [1-4]. Тем не менее, проблема теоретического описания плавления остается открытой, что отражает объективную реальность отсутствия до настоящего времени удовлетворительной микроскопической теории фазовых превращений первого рода. Одной из первых и наиболее популярных моделей плавления является модель Линдемана, согласно которой плавление рассматривается как потеря решеткой динамической устойчивости. Линдеманом предложен критерий динамической устойчивости решетки, который в соответствии с терминологией [5] в дальнейшем будем называть критерием стохастичности:

$$\frac{\overline{x_T^2}}{a^2} \geq \Lambda^2. \quad (1)$$

Здесь $\Lambda \approx 0.1$ – постоянная Линдемана, $\overline{x_T^2}$ – средний квадрат тепловых атомных колебаний, a – параметр решетки.

Основная критика данной модели [6] основывается на том, что Λ не является постоянной, а меняется от вещества к веществу [2]. Кроме того, в модели Линдемана не раскрывается физический смысл величины Λ , т.е. не анализируется механизм возникновения стохастической неустойчивости и не определяется численное значение величины Λ .

Цель данной работы состоит в установлении критерия стохастической неустойчивости кристаллической решетки и применении полученных результатов к анализу ряда физических проблем, являющихся предметом дискуссий.

Возможность дальнейшего развития представлений Линдемана основана на достижениях современной теории стохастичности динамических систем [5], в которой установлен следующий критерий стохастичности (критерий Чирикова):

$$K = \frac{\Delta\omega}{\delta\omega} \geq 1, \quad (2)$$

где $\Delta\omega$ – ширина резонансов, $\delta\omega$ – расстояние между соседними резонансами в динамической системе.

Для применения критерия (2) к анализу процесса плавления необходимо выразить величины $\Delta\omega$ и $\delta\omega$ через параметры кристалла. Предваряя количественные расчеты, рассмотрим вначале качественно физику возникновения стохастической неустойчивости в кристаллической решетке. Известно, что при температурах выше Дебаевской кристалл можно адекватно рассматривать как систему ангармонических атомных осцилляторов. В свою очередь, в [7] показано, что ангармонические атомные осцилляторы можно приближенно рассматривать как гармонические, но совершающие колебания относительно смещенного положения равновесия. Последнее интерпретируется как тепловое расширение решетки, мерой которого является тепловая дилатация ε . Для ε известно следующее выражение [7, 8]:

$$\varepsilon = \alpha T \approx \frac{\Gamma x_T^2}{a^2}, \quad (3)$$

где α – коэффициент теплового расширения, T – температура, Γ – параметр Грюнайзена. Для дальнейшего изложения принципиально, что положение равновесия атомного осциллятора не является неподвижным, а движется с некоторой скоростью v , которую можно оценить как [9]

$$v = \frac{\varepsilon a \omega_D}{2\pi} = \varepsilon c_s. \quad (4)$$

Здесь ω_D – частота атомных колебаний, которую можно положить равной частоте Дебая, c_s – скорость звука. Движение "точки подвеса" атомного осциллятора приводит к переходам между различными колебательными уровнями. При этом, начиная с некоторой критической скорости движения "точки подвеса" v_m , переходы начинают происходить в течение каждого периода атомных колебаний, т.е. начинает выполняться условие

$$N \geq 1, \quad (5)$$

где N – число переходов атомного осциллятора из одного квантового состояния в другое за один период атомных колебаний с вероятностью W , равной единице. Покажем, что условие (5) эквивалентно критерию Чирикова (2). Действительно, $\frac{\Delta\omega}{2\pi}$ – скорость переходов осциллятора с одного уровня на другой, $\frac{2\pi}{\delta\omega}$ – период атомных колебаний. Отсюда

$$N = \frac{\Delta\omega}{2\pi} \frac{2\pi}{\delta\omega} = \frac{\Delta\omega}{\delta\omega} \geq 1. \quad (6)$$

Таким образом, начиная с некоторой температуры, которую на основании выражений (3), (4) можно оценить как

$$T_L = \frac{v_m}{\alpha c_s}, \quad (7)$$

в кристаллической решетке начинает развиваться стохастическая неустойчивость. В соответствии с представлениями Линдемана эту стохастическую неустойчивость следует интерпретировать как плавление кристалла. Значение v_m в (7) определим несколько позже.

Для расчета вероятности W воспользуемся адиабатическим приближением квантовой механической теории возмущений [10]. В адиабатическом приближении гамильтониан осциллятора с движущейся со скоростью $\dot{x}_0(t)$ точкой подвеса имеет вид [10]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{M\omega_D^2}{2} [x - x_0(t)]^2, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = -M\omega_D^2 [x - x_0(t)] \dot{x}_0(t), \quad (9)$$

где M – масса осциллятора (атома), $x_0(t)$ – координата точки подвеса. В соответствии с решением данной задачи, изложенным в [10], для вероятности W можно записать

$$W = \frac{2}{\hbar^2 \omega_D^4} \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right|_{10}^2. \quad (10)$$

Здесь частота атомного осциллятора положена равной частоте Дебая ω_D . В выражении (10)

матричный элемент $\left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right|_{10}$ связывает основное и первое возбужденное состояния атомного осциллятора, т.е. W есть вероятность возбуждения основного состояния кристалла или вероятность процесса, переводящего кристалл в неустойчивое состояние [2, 7]. Для величины матричного элемента $\left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right|_{10}$ из (8), (9) с учетом известных результатов [10] получаем

$$\left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right|_{10} = M\omega_D^2 \dot{x}_0(t) \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_D}}. \quad (11)$$

В соответствии с этим из (10) и условия (5) следует новое выражение для критерия стохастичности

$$v \geq v_m = \sqrt{\frac{\hbar \omega_D}{M}}, \quad (12)$$

где v_m – такая скорость "точки подвеса" атомного осциллятора, по превышении которой выполняется условие (5).

Выражение (12) можно интерпретировать следующим образом: v_m есть скорость, по превышении которой кинетической энергии движения атома достаточно для генерации квантов

колебаний атомных осцилляторов, т.е. происходит резонансное возбуждение кристаллической решетки. Численную оценку ν_m удобно проводить, заменяя в выражении (12) $\hbar\omega_D$ на $R\Theta$, где R – газовая постоянная, Θ – температура Дебая, а M на молярную массу μ . Для металлов, распространенных в технике, $\Theta = 100 \dots 300 \text{ K}$, $\mu = (40 \dots 160) \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$. Расчет, исходя из выражения (12) с учетом приведенных значений Θ и μ , дает $\nu_m = 70 \dots 250 \frac{\text{М}}{\text{с}}$.

Из приведенного вывода выражения (12) следует, что последнее носит весьма общий характер, поскольку единственным предположением, сделанным при его выводе, было допущение о применимости адиабатической теории возмущений к расчету вероятности переходов атомного осциллятора. Примечательно, что ранее данный критерий был предложен в работах [11, 12], исходя из автоколебательной концепции предразрушающего состояния кристалла, в основе которой лежит положение о том, что при стационарном состоянии пластической деформации кристаллическая решетка представляет собой автоколебательную систему, положительная обратная связь в которой обусловлена процессами сухого трения. То, что один и тот же результат получен на основании различных подходов, позволяет заключить, что данный результат отражает общую закономерность потери устойчивости кристаллической решеткой, которая не зависит ни от типа возбуждения, ее вызывающего, ни от вида симметрии кристалла.

Получим результат (12) более общим способом, не опираясь на какие-либо модели. Для этого воспользуемся известными правилами сумм для динамического формфактора вещества в конденсированном состоянии [13]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(k, \omega) \frac{d\omega}{2\pi} = S(k), \quad (13)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \omega S(k, \omega) \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{\hbar k^2}{2M}. \quad (14)$$

Здесь $S(k, \omega)$ – динамический формфактор – Фурье-образ корреляционной функции плотности, k – волновой вектор, ω – частота элементарных возбуждений данного вещества, M – масса атома.

Для получения искомого результата умножим (13) на $\frac{\hbar k^2}{2M}$ и вычтем его из (14). В результате получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\omega - \frac{\hbar k^2}{2M} \right) S(k, \omega) \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{\hbar k^2}{2M} [1 - S(k)], \quad (15)$$

где $S(k)$ – статистический формфактор. Известно, что $S(k) = 1$, если корреляция между атомами вещества отсутствует (идеальный газ). В качестве критерия разрушения кристаллической решетки примем $S(k) = 1$, т.е. критерий полного структурного беспорядка. При этом правая часть (15) обращается в ноль. Используя результаты [13], нетрудно показать, что в этом случае условием сохранения тождества (15) является

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2M}, \quad (16)$$

где $\omega(k)$, являясь модой разрушения, есть частота какого-либо элементарного возбуждения кристалла. Заменяя при помощи соотношения Де-Бройля $\hbar k$ на $M\nu_m$, окончательно получаем

$$\hbar\omega(k) = \frac{M\nu_m^2}{2}. \quad (17)$$

Положив в (17) $\omega(k) = \omega_D$, с точностью до фактора $\sqrt{2}$ получаем (12). Примечательно, что результат (17), так же как и (12), не зависит от температуры кристалла. Из (17) можно сделать следующий вывод: динамическая устойчивость кристаллической решетки нарушается всякий раз, когда кинетическая энергия атомов последней становится равной энергии какого-либо элементарного возбуждения кристалла.

Применим критерий (12) для анализа конкретных примеров динамической неустойчивости решетки. Для проведения численных оценок температуры плавления перепишем выражение (7) в виде

$$T_L = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\hbar \omega_D}{M c_s^2}} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{R \Theta}{E V}}. \quad (18)$$

Здесь E и V – модуль Юнга и удельный объем в точке плавления соответственно. Для железа $\alpha = 3.75 \cdot 10^{-5} \frac{1}{K}$ [14], $\Theta = 230 K$, $E V = 480 \frac{K Дж}{моль}$ [15]. Расчетная величина температуры плавления $T_L = 1680 K$, что с точностью до 6% соответствует точному значению $1800 K$. Для ванадия $\frac{\omega_D}{2\pi} = 4.42 \cdot 10^{12} \frac{1}{с}$, $c_s = 2.72 \cdot 10^3 \frac{м}{с}$ [16], $M = 8.45 \cdot 10^{-26} кг$, $\alpha = 3.27 \cdot 10^{-5} \frac{1}{K}$ [17]. Расчетная температура плавления $T_L = 2100 K$, что с точностью до 3.5% соответствует точному значению $2173 K$. Для ниобия $\Theta = 230 K$, $c_s = 3.1 \cdot 10^3 \frac{м}{с}$ [16], $\mu = 93 \cdot 10^{-3} \frac{кг}{моль}$, $\alpha = 2.13 \cdot 10^{-5} \frac{1}{K}$ [17]. Расчетная температура плавления $T_L = 2170 K$, что с точностью до 21% соответствует точному значению $2741 K$. Для ниобия лучшую точность расчета температуры плавления дает применение (17), т.е. учет фактора $\sqrt{2}$. В этом случае расчетная температура плавления составляет $3070 K$ с отклонением от точного значения в 12%. Подчеркнем, что точность определения температуры плавления по критерию (12) значительно выше, чем по известным альтернативным критериям [2].

Полученные выше результаты позволяют конкретизировать численное значение постоянной Линдемана. Для этого с помощью соотношений (3), (7) выразим $\frac{\overline{x_T^2}}{a^2}$ через $\frac{v_m}{c_s}$. В результате элементарных вычислений получаем

$$\Lambda = \sqrt{\frac{v_m}{c_s \Gamma}}. \quad (19)$$

Таким образом, показано, что критерий Линдемана (1) есть специфическая запись общего критерия стохастичности (2), (12).

Помимо плавления другим известным физическим примером стохастической неустойчивости кристаллов является процесс ударного разрушения. В этом случае критерий стохастичности удобно записать в виде, общепринятом в теории прочности [11, 12, 18]. Для этого умножим выражение (12) на акустический импеданс ρc_s , где ρ – плотность кристалла, после чего критерий динамического разрушения примет вид

$$p \geq p_{th} = \rho c_s v_m, \quad (20)$$

где p_{th} – теоретическая прочность, p – давление в ударной волне.

В настоящее время актуальной остается проблема объяснения эффекта снижения температуры плавления дисперсных частиц по отношению к температуре плавления массивных образцов. Предлагавшаяся первоначально основанная на термодинамике модель, объясняющая эффект влиянием поверхностных членов термодинамического потенциала и приводящая к обратно пропорциональной зависимости между величиной снижения температуры и радиусом дисперсной частицы (формула Томсона), не нашла подтверждения в эксперименте [3, 4]. Более перспективным является подход, основанный на динамической модели плавления [4]. Например, в работе [19] посредством применения закона Линдемана сделан вывод о том, что снижение температуры плавления можно объяснить уменьшением Дебаевской частоты дисперсных частиц. Однако, как показано выше, более последовательным является применение критерия стохастичности в форме (12), (18). Из выражения (18) для температуры плавления следует, что последняя зависит от α , c_s и ω_D . Известно, что среди указанных параметров наибольшее изменение при переходе от массивных образцов к дисперсным частицам претерпевает ω_D [3, 20]. С учетом этого на основании выражения (18) можно записать

$$\frac{\delta T_L}{T_L} = \frac{\delta \omega_D}{2 \omega_D}, \quad (21)$$

где $\frac{\delta T_L}{T_L}$ – относительное изменение температуры плавления, $\frac{\delta \omega_D}{\omega_D}$ – относительное изменение Дебаевской частоты, которое по данным [3] может составлять $0.2 \dots 0.5$. В работе [20] снижение

ω_D объясняется действием растягивающих напряжений, создаваемых окисной пленкой на поверхности дисперсной частицы. Поскольку величина растягивающих напряжений определяется толщиной окисной пленки, на величину которой влияют различные случайные факторы, зависящие от способа получения дисперсных частиц, то именно этим можно объяснить большую дисперсию экспериментальных данных, отмечаемую в [3, 4].

В порядке обобщения отметим, что развиваемый в данной работе подход не только не противоречит общепринятой в настоящее время кластерной модели жидких металлов [1, 2, 21, 22], но и с неизбежностью приводит к такой модели. Действительно, согласно имеющему общий характер результату [5] в стохастически неустойчивой динамической системе обязательно присутствуют "островки устойчивости", которые в данной модели следует интерпретировать как области регулярного строения жидкости – кристаллические кластеры, разделенные областями стохастичности – аморфными прослойками. По мере повышения температуры величина критерия стохастичности K (2) возрастает, что, согласно [5], приводит к уменьшению доли "островков устойчивости" кластеров в объеме вещества.

Обобщая полученные в данной работе результаты, можно сделать следующие выводы.

1. Установлен численный критерий динамической неустойчивости твердых тел.
2. Процессы плавления и ударного разрушения кристаллов рассмотрены с единых позиций как процессы возникновения стохастической неустойчивости кристаллической решетки. Рассчитанные температуры плавления и величина давления в ударной волне, приводящего к разрушению кристалла, хорошо коррелируют с литературными данными.
3. Снижение температуры плавления дисперсных частиц по отношению к температуре плавления массивных образцов объяснено снижением температуры Дебая вследствие действия растягивающих напряжений со стороны окисной пленки на поверхности дисперсной частицы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Мир. 1982. 375 с.
2. Павлов В.В. Затвердевание и его молекулярная модель. М.: Наука. 1985. 200 с.
3. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука. 1986. 367 с.
4. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей: Зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных твердых телах. М.: Наука. 1984. 230 с.
5. Заславский Г.М. Стохастичность динамических систем. М.: Наука. 1984. 271 с.
6. Жданов Г.С. О плавлении кристалла и законе Линдемманна // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 6. С. 1301-1303.
7. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Наука. 1978. 407 с.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Наука. 1975. 592 с.
9. Исакович М.А. Общая акустика. М.: Наука. 1973. 495 с.
10. Шифф Л. Квантовая механика. М.: Наука. 1959. 473 с.
11. Бовенко В.Н. Связь автоакустической эмиссии с предразрушающим состоянием кристалла // Доклады АН СССР. 1983. Т. 271. № 5. С. 1086-1090.
12. Бовенко В.Н. Синергетические эффекты при пластической деформации и разрушении кристаллов // Известия АН СССР: Серия физическая. 1986. Т. 50. № 3. С. 509-512.
13. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Ч. 2: Теория конденсированного состояния. М.: Наука. 1978. 493 с.
14. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Metallurgia. 1970. 292 с.
15. Белоусов О.К. Расчет температурной зависимости коэффициента самодиффузии железа // Известия АН СССР: Металлы. 1986. № 2. С. 64-66.
16. Белоусов О.К. Роль энтропии при расчете коэффициента самодиффузии металлов // Известия АН СССР: Металлы. 1983. № 4. С. 57-60.
17. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. академика И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. 1008 с.
18. Никифоровский В.С., Шемякин Е.И. Динамическое разрушение твердых тел. Новосибирск: Наука. 1979. 271 с.
19. Hoshino K., Shimamuro S. A simple model for the melting of fine particles // Phil. Mag. 1979. Vol. 40. No 1. P. 137-141.
20. Иванов А.С., Борисов С.А. О влиянии структурного натяжения на динамические характеристики мелких частиц // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 10. С. 31-35.
21. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Metallurgia. 1978. 248 с.
22. Бокштейн С.З., Мишин Ю.М., Разумовский И.М. Предпереходные явления в кобальте и гетерофазные флуктуации // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 3. С. 57-63.

Поступила 10.09.2003 г.