

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1 — 1972

УДК 539.21 : 536.42

В. В. КОТЕНОК

К ТЕОРИИ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Методом Боголюбова в приближении мультипликативности бинарной функции распределения вычислены химические потенциалы двух модификаций кристаллов N_2 и CO и найдена температура перехода в обоих кристаллах. Теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными.

Теория полиморфных превращений получила некоторое развитие только при нулевой температуре по определению давления перехода [1, 2]. В этом направлении достигнуто качественное соответствие теории экспериментальным результатам для щелочно-галлоидных кристаллов. Определению температуры перехода посвящено весьма ограниченное число работ [3, 4, 5]. В [3, 4] рассматривается полиморфизм в $CsCl$ и NH_4Cl при атмосферном давлении. Несмотря на использование большого числа эмпирических данных для нахождения параметров потенциала парного взаимодействия, в этих работах не удалось последовательно описать изменение кристаллической структуры и найти температуру превращения. В [5] рассматривается относительная устойчивость кубической и гексагональной плотноупакованных решеток в приложении к He^4 . Результаты носят оценочный характер.

В настоящей работе определяется температура полиморфного перехода в кристаллах азота N_2 и окиси углерода CO . У обоих кристаллов переход от низкотемпературной α -фазы к высокотемпературной β -фазе сопровождается изменением структуры от кубической гранецентрированной к гексагональной плотноупакованной с гексагональной осью $c=1,65a$ [6], где a — расстояние между ближайшими соседями.

Работа основывается на методе Н. Н. Боголюбова [7], развитом в приложении к твердому телу И. П. Базаровым [8—11]. Согласно [9] конфигурационная свободная энергия F кристалла дается выражением

$$F = \frac{1}{2} N\theta \ln \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + U_0 - \frac{3}{2} N\theta \ln 2\pi\theta, \quad (1)$$

где N — число частиц, $\theta = kT$ (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), U_0 — статическая энергия кристалла, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — диагональные элементы матрицы

$$\left\| \frac{\partial^2 u(q)}{\partial q^\alpha \partial q^\beta} \right\|, \quad \alpha = 1, 2, 3,$$

приведенной к главным осям ($u(q)$ — самосогласованный (эффективный) потенциал, q — отклонение частицы от положения равновесия).

В рассматриваемых кристаллах следует учесть вращательное движение двухатомных молекул. В данном случае важно отразить зависимость этого движения от структуры кристалла, чисто температурный же вклад в свободную энергию значения не имеет. Учет вращения должен приводить к некоторому увеличению расстояния между молекулами и, следовательно, к уменьшению глубины эффективного потенциала $u(q)$. По этой причине к эффективному потенциалу точечного взаимодействия $\sum_i \Phi(|q - a_i|)$ (где $\Phi(r)$ — парный потенциал, a_i —

координаты узлов решетки) добавим величину $-\frac{v - v_0}{v_0} \sum_i \Phi(|q - a_i|)$,

где v и v_0 — объемы на одну молекулу при конечной и нулевой температурах.

Таким образом:

$$u(q) = \left(1 - \frac{v - v_0}{v_0}\right) \sum_i \Phi(|q - a_i|).$$

Поправка равна нулю при $\theta = 0$, когда вращение молекул заторможено полностью, и при конечных температурах остается много меньше $u(q)$.

В качестве $\Phi(r)$ берем потенциал Леннарда—Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right],$$

где ε и σ — постоянные [12]. Следуя [10], находим величины, входящие в выражение (1):

$$U_0 = \frac{1}{2} Nu(0) = 2\varepsilon N \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 \right] \left(2 - \frac{a^3}{a_0^3}\right),$$

$$\lambda_v = \frac{4\varepsilon}{\sigma^2} \left[12(14A_{14}^v - A_{14}) \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{14} - 6(8A_8^v - A_8) \left(\frac{\sigma}{a}\right)^8 \right] \left(2 - \frac{a^3}{a_0^3}\right), \quad (2)$$

где

$$A_n = \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{a}{a_i}\right)^n, \quad A_n^v = \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{a_{iv}}{a_i}\right)^2 \left(\frac{a}{a_i}\right)^n$$

есть решеточные суммы, $v = 1, 2, 3$ или x, y, z . Для кубической границентрированной решетки решеточные суммы в литературе имеются [13]. Для гексагональной плотноупакованной структуры с гексагональной осью $c = 1,65a$ в настоящей работе было проведено непосредственное суммирование по 1260 узлам решетки с добавлением континуальной поправки на остальные частицы. Получено: $A_6 = 14,1601385$, $A_8 = 12,4572535$, $A_{12} = 11,6480309$, $A_{14} = 11,5015544$, $A_8^x = 4,19313136$, $A_{14}^x = 3,91370117$. В силу симметрии решетки $A_n^x = A_n^y = \frac{1}{2}(A_n - A_n^z)$.

Температура полиморфного превращения θ_0 определяется из равенства химических потенциалов, $\mu = \mu'$, при равенстве давлений $p = p'$, т. е. из уравнения [10]

$$\theta_0 \ln \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{\lambda'_1 \lambda'_2 \lambda'_3} + 2p(v - v') + u - u' = 0,$$

в котором v и v' определяются уравнениями состояния:

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v}, \quad p = -\frac{\partial f'}{\partial v'},$$

а $\frac{1}{2}u = N^{-1}U_0$, $f = N^{-1}F$. Штрихом отмечаем величины, относящиеся к высокотемпературной модификации.

При $T = 0$ и $p = 0$, используя

$$\frac{\partial f}{\partial v} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial f'}{\partial v'} = 0,$$

легко найти, что

$$\frac{f}{f'} = \frac{u}{u'} \approx 1,0004,$$

т. е. более устойчивой является кубическая решетка; относительная разность свободных энергий составляет примерно 0,04%.

Таким образом, для определения температуры превращения имеем систему трех уравнений

$$\begin{aligned} \theta_0 \ln \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{\lambda'_1 \lambda'_2 \lambda'_3} + 2p(\eta a^3 - \eta' a'^3) + u - u' &= 0, \\ \theta_0 \sum_{\nu=1}^3 \left(\frac{1}{\lambda_\nu} \frac{\partial \lambda_\nu}{\partial a} \right) + \frac{\partial u}{\partial a} + 6\eta p a^2 &= 0, \\ \theta_0 \sum_{\nu=1}^3 \left(\frac{1}{\lambda'_\nu} \frac{\partial \lambda'_\nu}{\partial a'} \right) + \frac{\partial u'}{\partial a'} + 6\eta' p a'^3 &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

в которых λ_ν , λ'_ν , u , u' определяются выражениями (2) при соответствующих решеточных суммах; величины $\eta = v/a^3$, $\eta' = v'/a'^3$ определяются структурой кристалла:

$$\eta = 1/\sqrt{2}, \quad \eta' = \sqrt{3}c/4a'.$$

Система нелинейных уравнений (3) решена для случая $p=0$ на вычислительной машине М-20 при дополнительных условиях:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 f'}{\partial v'^2} > 0,$$

что определяет абсолютную термодинамическую устойчивость обеих модификаций, и

$$f < f' \quad \text{при} \quad \theta < \theta_0, \quad f > f' \quad \text{при} \quad \theta > \theta_0,$$

что контролирует правильность знака изменения относительной устойчивости модификаций.

При этих условиях система (3) имеет единственное решение. Полученные теоретические значения для температуры T_0 полиморфного

перехода в азоте и окиси углерода близки к экспериментально известным [6, 14], что видно из таблицы:

Вещество	Азот	Окись углерода
$T_0^{\circ}\text{K}$, экспериментальная	35,6	61,5
$T_0^{\circ}\text{K}$, вычисленная	43,8	45,7

Теоретически найденный скачок объема $\Delta v = v' - v$ при полиморфных переходах в обоих кристаллах больше нуля, что качественно соответствует опыту [14].

Выражаю благодарность И. П. Базарову, а также В. В. Ржевскому за помощь при составлении программы для численного счета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паулинг Л. Природа химической связи. М., 1947.
2. Борн М., Хуанг К. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958.
3. Мау А. Phys. Rev., **52**, 339, 1937.
4. Мау А. Phys. Rev., **54**, 629, 1938.
5. Ваггов Т., Домб С. Proc. Roy Soc., **A227**, 447, 1955.
6. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М., Л., 1950.
7. Боголюбов Н. Н. Избранные труды, 2. Киев, 1970.
8. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та, физ., астрон.», № 5, 87, 1968.
9. Базаров И. П., Котенок В. В., Ржевский В. В. ДАН СССР, **182**, № 2, 298, 1968.
10. Базаров И. П. «Изв. вузов», физика, № 1, 18, 1969.
11. Базаров И. П. «Физика твердого тела», **11**, № 3, 840, 1969.
12. Справочник химика. М., «Химия», 1964.
13. Wallace D. C., Patrik J. L. Phys. Rev., **137**, A152, 1965.
14. Swenson C. A., J. Chem. Phys., **23**, 1963, 1955.

Поступила в редакцию
7.12 1970 г.

Кафедра
квантовой статистики