

ФОНОННАЯ ДИСКРЕТНОСТЬ ТЕПЛОТ ПЛАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ, КОВАЛЕНТНЫХ И ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Корниенко Н.Е.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
03680, Киев, проспект акад. Глушкова, 2, физический факультет
nikkorn@mail.univ.kiev.ua

Фазовые переходы (ФП), в частности, процессы плавления являются весьма распространенными и известными физическими явлениями, однако выяснение их механизмов есть одной из сложнейших и полностью еще не решенных проблем современной физики. ФП представляют собой коллективные изменения состояния конденсированной среды, но их природа исследована недостаточно. До настоящего времени не удавалось найти взаимосвязь теплот ФП 1-го рода ΔH с другими физическими свойствами. В частности, не выявлены корреляции теплот и температур ФП. Величины теплот плавления могут сильно отличаться для веществ с близким строением, в частности, для структурных и пространственных изомеров. Например, для цис- и транс- изомеров 1,2 диметилциклогексана теплоты плавления отличаются в 6,47 раз. Существенно различаются температуры и теплоты ФП различных структурных модификаций SiO_2 , GeO_2 , о-, м- и р-ксилолов и других веществ. Часто механизмы плавления связывались с позиционным, ориентационным и конформационным разупорядочением структуры вещества, достижением критической концентрации дефектов кристаллической структуры, а также уменьшением до нуля модуля сдвига. Считается, что температуры T_m и теплоты ΔH_m плавления веществ пропорциональны энергии связи составных частиц в конденсированных средах. Однако проведенное нами систематическое изучение зависимостей $T_m(E)$ и $\Delta H_m(E)$ выявило многие отклонения от этого правила. Например, для кристаллов галогенидов щелочных металлов наблюдается закономерное снижение значений T_m с ростом энергии решеток при переходе от ионов K^+ , Na^+ к ионам Li^+ . Для теплот плавления ΔH_m ионных веществ также характерны немонокотонные зависимости от энергии связи в кристаллах. Все эти аномалии указывают на существование дополнительных, еще не изученных факторов, влияющих на ФП.

В настоящем докладе показано, что плавление и твердотельные полиморфные превращения широкого круга веществ (молекулярные, ковалентные и ионные кристаллы) связаны с коллективными колебательными модами кристаллов. Установлена тесная взаимосвязь теплот ФП с энергиями оптических фононов или их обертонами и составными тонами. Показана важная роль внутримолекулярных оптических фононов в изменении теплот ФП кристаллов. Настоящие исследования являются началом развития нетермодинамического подхода к проблеме ФП, направленного на раскрытие физической сущности процессов. Развиваемая нами концепция квантованности теплот плавления базируется на успехах спектроскопии в изучении материальных сред и развитии физики многоволновых нелинейных резонансных взаимодействий.

Давно известна колебательная концепция плавления Линдемана и ее модификации, согласно которым с ростом амплитуды колебаний атомов возникают нестабильности кристаллических решеток. Влияние колебательной подсистемы на ФП в кристаллах подтверждается существованием мягких мод. Однако попытки подтвердить колебательные модели плавления для кристаллов простейшего строения, для которых можно было использовать простые модели колебательной подсистемы Эйнштейна и Дебая, используемые в теории теплоемкости, оказались неудачными. Считалось также, что малые отличия температур и теплот ФП в изотопозамещенных веществах, например, H_2 и D_2 , CH_4 и CD_4 не подтверждают колебательный механизм плавления. Нами в отличие от известных

колебательных моделей плавления основное внимание уделяется не температуре, а теплоте ФП и впервые обнаружена ее фононная дискретность. Оказалось, что такие среды как ионные кристаллы с простыми ионами являются достаточно сложными для этой цели. Они характеризуются большими энергиями связи частиц и низкими частотами колебательных мод. Поэтому ФП в них происходят при возбуждении высоких колебательных обертонов, проводящих к изменению электронных состояний и типов связей в среде. Таким образом, для ФП очень существенно нелинейное взаимодействие термически возбужденных мод и сильное фонон-электронное взаимодействие, что не учитывалось до настоящего времени. Наиболее простые атомарные и ионные кристаллы оказались сложными по нелинейной колебательной динамике. Поэтому мы сознательно перешли к рассмотрению молекулярных и сложных ионно-ковалентных кристаллов, в которых вместе с низкочастотными межмолекулярными фононами существуют более высокочастотные оптические фононы, соответствующие нормальным колебаниям изолированных молекул или ионных групп. Возбуждение высокочастотных фононов быстрее приводит к неустойчивости решетки кристаллов, чем возбуждение низкочастотных мод. Поэтому использование более сложных по строению кристаллов с меньшими энергиями связи, в которых нестабильности кристаллической решетки проявляются даже при возбуждении фундаментальных мод, позволило надежно установить связь ФП с энергиями оптических фононов.

Суть развиваемой нелинейно-квантовой концепции ФП состоит в следующем. Тепловое движение частиц конденсированных сред связано с акустическими и оптическими фононами, а развитие ФП во многом определяется динамикой нелинейного взаимодействия фононов, поэтому мы попытались связать теплоты плавления и полиморфных превращений в твердой фазе с энергиями фононных возбуждений. На основе обобщения большого экспериментального материала для молекулярных, ковалентных и ионных кристаллов впервые установлена тесная взаимосвязь теплот ФП в расчете на одну частицу среды ΔH_{m1} с энергиями оптических фононов, возбуждение которых приводит к неустойчивостям структуры кристаллов. Ведущую роль частот колебательных мод в реализации ФП наиболее просто можно показать на примере молекул с небольшим числом атомов и малым количеством уединенных колебательных мод, а также простых атомарных кристаллов типа кремния с одной дисперсионной ветвью оптических фононов. Для кристаллов типа H_2S , HBr теплоты плавления ΔH_{m1} очень точно определяются частотами либрационных решеточных мод $\nu_L \sim 200 \text{ см}^{-1}$. Для кристалла CS_2 плавление определяется возбуждением второго обертона $3\nu_{10}$ известной решеточной либрационной моды 73 см^{-1} . Но наиболее часто плавление определяется возбуждением нижайших по частоте внутримолекулярных фононов. Например, плавление Cl_2 , CO_2 и C_2Cl_4 обусловлено соответственно возбуждением единственной высокочастотной моды 556 см^{-1} , деформационной моды $\nu_2=660 \text{ см}^{-1}$ и обертона $5\nu_{10}$ низкочастотной моды $\nu_{10}=176 \text{ см}^{-1}$. Однако даже при возбуждении основных фононов, в процессах плавления основную роль играют нелинейные взаимодействия более низкочастотных решеточных мод, поскольку при низких температурах ФП термическое возбуждение более высокочастотных мод недостаточно для возникновения ФП. С ростом энергии связи плавление определяется возбуждением более высоких обертонов и суммарных тонов. Для ковалентного кристалла кремния теплота плавления очень точно равна энергии восьми оптических фононов с $\nu_0=520 \text{ см}^{-1}$. В корунде (Al_2O_3) плавление происходит при возбуждении обертона $25 \nu_0$ моды E_g с частотой 378 см^{-1} . В ионных кристаллах $RbCl$ и $CsBr$ плавление связано соответственно с возбуждением обертонов $17\nu_0$ и $27\nu_0$. В кристаллическом α -кварце теплота плавления соответствует возбуждению суммарного тона очень интенсивной в ИК поглощении поперечной оптической моды 450 см^{-1} и более низкочастотной оптической моды 265 см^{-1} . Теплота плавления тригональной модификации

GeO₂ соответствует сумме энергий возбуждения дипольно-активного фонона 857 см⁻¹ и фонона 583 см⁻¹. Для тетрагональной модификации GeO₂ при небольшом возрастании энергии связи в кристалле, теплота плавления возрастает в 2,79 раза и соответствует возбуждению суммарного тона 5-го порядка $4\nu(A_{1g})+\nu(B_{1g})$ с участием наиболее высокочастотной моды $\nu(A_{1g})=870$ см⁻¹ и низкочастотной моды $\nu(B_{1g})=170$ см⁻¹. В ионных кристаллах с анионами SO₄²⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, ClO₄⁻, PO₄³⁻ удельные теплоты ФП ΔH_m наиболее часто соответствуют сумме частот самой дипольной моды ν_3 тетраэдрических молекулярных анионов и мод $\nu_{1,4}$.

Теплоты полиморфных превращений структуры твердых тел обычно меньше теплот плавления, поэтому они могут соответствовать частотам субгармоник и разностных тонов. Например, в кристаллах HBr и SnBr₄ удельные теплоты переходов ΔH_m соответствуют субгармоникам $\nu/2$ трансляционной $\nu_1=57$ см⁻¹ и внутримолекулярной полносимметричной $\nu_1=220$ см⁻¹ мод. Однако теплоты полиморфных превращений в кристаллах могут быть довольно значительными и соответствовать высокоэнергетическим оптическим фононам.

Точное соответствие теплот плавления частотам единственных оптических фононов многих веществ, например Si, простых ионных кристаллов, а также Cl₂ не может быть случайным. Это подтверждается закономерностями изменения теплот ФП в ряде близких по свойствам веществ, например, двухатомных молекул (H₂, D₂, T₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, Br₂, J₂), структурных изомеров, замещенных метана и бензола. В развитии процессов плавления можно выделить три сценария. Наиболее быстрому росту ΔH_m в ряде веществ соответствует резонанс межмолекулярных и внутримолекулярных фононов, который наблюдается в Cl₂ и CO₂, когда в нелинейную динамику активно вовлекаются высокочастотные колебательные моды. С ростом массы атомов частоты внутримолекулярных колебательных мод уменьшаются и приближаются к термически возбужденным решеточным состояниям, что облегчает нелинейное возбуждение высокочастотных фононов, например, путем генерации гармоник или суммарных частот. Более слабой зависимости величины ΔH_m от типа вещества соответствует нелинейное взаимодействие мод только в системах низкочастотных или высокочастотных возбуждений. Для молекулярных кристаллов H₂ и D₂, HCl и DCl, CH₄ и CD₄ плавление развивается в системе межмолекулярных мод, слабо зависящих от дейтерозамещения. Поэтому температуры и теплоты плавления изотопозамещенных веществ часто очень близки, что не противоречит нелинейно-колебательной концепции плавления.

Ранее полиморфные превращения и плавление часто связывалось с ориентационным, конфигурационным и позиционным разупорядочением строения вещества и ведущей характеристикой состояния вещества считалась энтропия. Анализируемые в этой работе фононные механизмы больше соответствуют физической сущности рассматриваемых процессов. В частности, рост энтропии при разупорядочении структуры вещества определяется интегралом от теплоемкости, а теплоемкость в свою очередь определяется колебательными модами. Ведущая роль колебательной системы в процессах плавления связана с тем, что силы связи частиц в веществе обусловлены возвращающими упругими силами, проявляющимися в колебательных модах кристаллов. Тип и величина сил взаимосвязи атомов является как бы локальной характеристикой среды, а колебательные моды являются коллективной интегральной характеристикой сил связи в среде. Широкий круг изученных твердых тел и большой диапазон температур плавления показывают общность рассматриваемых закономерностей квантования теплот ФП. Возрастание теплот ФП при резонансе различных типов мод подобно возрастанию теплоемкости веществ в результате возбуждения более высокоэнергетических степеней свободы с ростом температуры. Однако при ФП высокоэнергетические оптические фононы вовлекаются в этот процесс не непосредственно, а при нелинейных взаимодействиях фононов.