

УДК 539.2+548.736

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2009 В.И. Косяков*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 22 января 2009 г.*

В работе рассмотрены структурные особенности конденсированных фаз при отрицательных давлениях, которые могут быть реализованы при их всестороннем растяжении. Оно приводит к уменьшению плотности фаз из-за увеличения межатомных расстояний, возникновения дефектов структуры и образования новых структур низкой плотности. Отмечено, что растянутые состояния характерны и для метастабильных фаз, таких как жидкости, стекла и рыхлые кристаллические структуры, в области положительных давлений.

Ключевые слова: структура, стабильность, отрицательные давления.

Интерес к исследованию состояний веществ и химических систем в экстремальных условиях относится не только к области высоких температур и давлений [1], но и к области отрицательных давлений, в которой могут существовать конденсированные вещества в условиях всестороннего растяжения [2–4]. Для жидкостей такие условия достигаются в барометрических трубках Торричелли, при охлаждении запаянных ампул, полностью заполненных жидкостью, при центрифугировании жидкости в капиллярах. Кратковременные отрицательные давления могут возникать при кавитации, прохождении взрывной волны через конденсированные среды, при растяжении на разрыв тонких слоев жидкостей между двумя плоскими дисками и в некоторых других случаях [2, 4]. Максимальное отрицательное давление около -1400 бар получено в микроскопических образцах воды массой около 10^{-9} г [5]. Локальные статические отрицательные давления могут реализоваться в твердых и жидких микро- и нановключениях в минералах, монокристаллах, полученных из расплавов и растворов, частично закристаллизованных стеклах и в других природных и искусственных объектах.

При теоретическом анализе метастабильных жидкостей наибольшее внимание уделяется термодинамическим аспектам (см., например, [4–6]). Одно из наиболее важных свойств систем в условиях всестороннего растяжения — существование предельного отрицательного давления, при котором нарушается условие $dV/dP \leq 0$. При большем растяжении фазы нарушается ее термодинамическая устойчивость. Зависимость $V^*(P)$, удовлетворяющая этому условию (спинодаль), ограничивает область термодинамической стабильности фазы на диаграмме $P-T$.

Очевидно, что любому изменению состояния системы соответствует изменение ее структуры. Интерес к этой проблеме вызван, в частности, тем, что в области больших отрицательных давлений теряет значение принцип плотной упаковки структурообразующих частиц, который с учетом направленности химических связей доминирует при положительных давлениях. При таком анализе целесообразно рассмотреть два крайних варианта, которые отвечают структурам, построенным из сферических и из тетраэдрических частиц. Очевидна возможность построения множества структур, для которых соблюдается условие термодинамической устойчивости. Из них более вероятны структуры с меньшим значением термодинамического потенциала.

* E-mail: kosyakov@che.nsk.su

Поэтому анализ возможных структур необходимо сопровождать оценкой их относительной термодинамической стабильности. При переменных P и T более стабильна структура с меньшим значением $G = U + PV - TS = H - TS$. При 0 К энтропия совершенного кристалла равна нулю, в системе отсутствуют тепловые дефекты, а стабильность структуры определяется величиной ее энтальпии H . Традиционные работы по структурному дизайну, связанные с генерацией идеальных решеток, отвечают условиям $T, P = 0$. В этом случае роль термодинамического потенциала структуры, построенной из частиц A , играет внутренняя энергия U , равная отрицательному значению энергии E образования структуры из разряженного газа из таких же частиц, т.е. $U = -E$.

СТРУКТУРЫ ИЗ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Отрицательное давление должно приводить к уменьшению плотности структур. В жидкостях и стеклах этот эффект может быть достигнут посредством увеличения межатомных расстояний и уменьшения среднего координационного числа. При моделировании структуры стекол методом Монте-Карло с использованием 6—12 потенциалов при 0 К предел термодинамической стабильности соответствовал эффективной плотности $\rho \sim 0,82$ ($\rho = 1$ при $P = 0$). Изменение среднего количества граней многогранников Вороного показало, что координационное число в области стабильности слабо растет [7]. Следовательно, в области устойчивости происходит простое растяжение вещества без существенной структурной перестройки. В структуре преобладают тетраэдрические и октаэдрические пустоты, характерные для аморфных фаз при положительных давлениях. Вблизи спинодали растет доля тетраэдрических пустот и средний размер пустот большего размера, в то время как структура матрицы остается неизменной. Этому соответствует и вывод работы [8]: "внутренние структуры, содержащие большие пустоты, вообще должны быть удалены из канонической функции распределения. В соответствии с выбором максимально допустимого параметра неустойчивости это оставляет свойства равновесия жидкости по существу неизменными, пока подавляется процесс испарения". Дальнейшее уменьшение плотности в области термодинамической неустойчивости приводит к образованию пористой структуры, которая затем переходит в каналную. Отметим, что результаты моделирования весьма чувствительны к размеру модельной системы и времени релаксации. Устойчивое состояние системы заданного объема ниже точки спинодали при 0 К с термодинамической точки зрения соответствует полному ее расслоению на жидкость и пустое пространство.

Всестороннее растяжение плотных регулярных упаковок сфер может приводить, во-первых, к увеличению параметра решетки, во-вторых, к возникновению упорядоченных подрешеток вакансий, вакансионных кластеров и каналных структур (рис. 1), и в-третьих, к разрушению решетки при достижении давления, соответствующего точке спинодали. При 0 К вакансии в равновесной структуре должны располагаться строго упорядоченно, т.е. находиться в узлах регулярной подрешетки. Когда одна дефектная структура переходит в другую, концентрация вакансий изменяется скачком, поэтому удобно рассматривать такие структуры как вакансионные соединения A_nV_m (m и n — количество атомов и вакансий в элементарной ячейке с числом узлов $n_0 = m + n$).

Строение дефектных структур на основе примитивной кубической упаковки сфер и их устойчивость при всестороннем растяжении при 0 К рассмотрены в [9—11]. Аналогичный анализ проведен нами для структур на основе ГЦК, ОЦК и ГПУ решеток. Результаты анализа по-

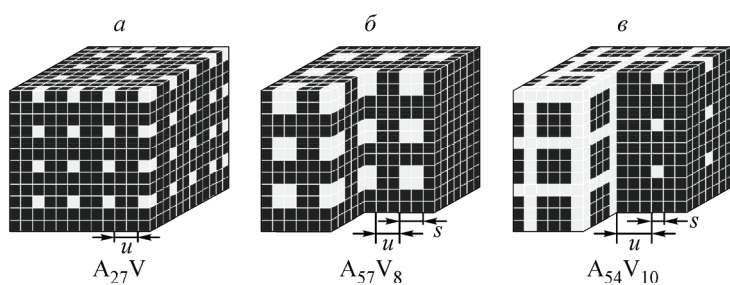


Рис. 1. Примитивная кубическая решетка с регулярными подрешетками вакансий — a , вакансионных кластеров — b и вакансионных каналов — v

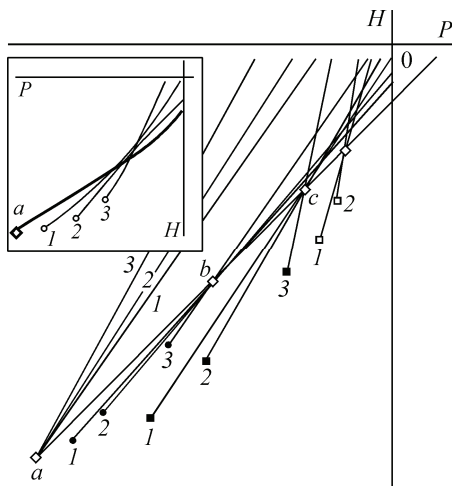


Рис. 2. Схема зависимости энтальпии упаковок сфер с подрешетками вакансий от давления для контактного и 6—12 (на врезке) потенциалов межатомного взаимодействия.

Жирной линией показана зависимость $H(P)$ для бездефектной структуры, a — пучок прямых для одиночных вакансий ($s_a = 1$, $u_1 < u_2 < u_3$), b, c — для вакансионных кластеров ($s_b < s_c$, $u_1 < u_2 < u_3$). Отрезки заканчиваются в точках спинодали

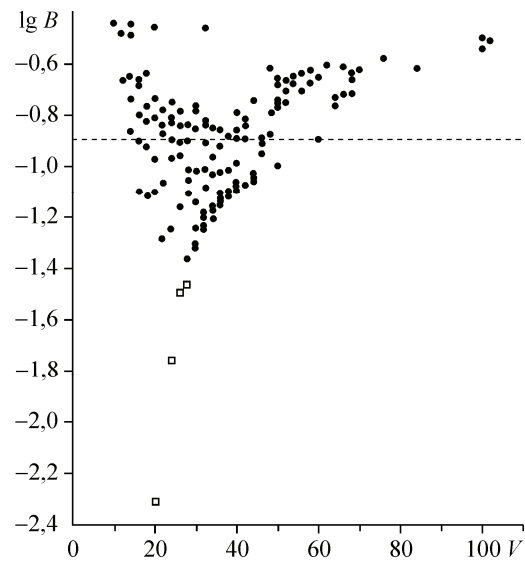


Рис. 3. Зависимость приведенной энергии полиэдров из тетраэдрических частиц от их размера

казали сходное поведение всех четырех рядов вакансионных соединений. Для простейшего контактного потенциала (упаковка твердых сфер, задана энергия контакта ϵ_{AA}) энтальпия решетки определяется средним координационным числом атома A , энергией связи ϵ_{AA} и величиной мольного объема. На рис. 2 схематично показана зависимость энтальпии от давления для последовательности структурных рядов с вакансиями и вакансионными кластерами. Зависимость $H(P)$ описывается прямолинейными отрезками, заканчивающимися в точках спинодали, показывающих максимальное по абсолютной величине отрицательное давление, достижимое для данной структуры. Для структур с кластерами одинаковой формы и размера графики зависимости $H(P)$ образуют пучок прямых, которые пересекаются в одной точке, принадлежащей прямой для идеальной структуры. Пучок для структурного ряда с одиночными вакансиями выходит из точки спинодали идеальной структуры (рис. 3). Следовательно, в рамках данной модели во всем интервале отрицательных давлений такие структуры менее стабильны, чем идеальная. С другой стороны, кривые зависимости $H(P)$ для структур с вакансионными кластерами частично лежат ниже прямой для идеальной структуры. В этой области кластерные структуры стабильнее идеальной. Следовательно, всестороннее растяжение приводит к генерации дефектов в идеальной решетке даже при 0 К. Однако для каждого вида вакансий существует их предельная концентрация, выше которой решетка нестабильна во всей области давлений. При использовании более реалистичного 6—12 потенциала зависимости $H(P)$ искривляются, а полюс пучка размывается. На врезке к рис. 2 показаны соответствующие кривые для структур с одиночными вакансиями. Небольшие участки кривых лежат ниже зависимости $H(P)$ для бездефектной структуры, т.е. отрицательные давления могут приводить к стабильности структур с одиночными вакансиями. Интересно, что прослеживается параллель между эволюцией кристаллических и стеклообразных структур в области отрицательных давлений при 0 К. Однако в кристаллических структурах увеличение размеров кластеров и их концентрации происходит через серию метастабильных состояний, в то время как пористые и каналные структуры стекла формируются за спинодальной точкой, т.е. в области термодинамической нестабильности однородной структуры.

При повышении температуры в области отрицательных давлений в решетке должны присутствовать как барические, так и термические дефекты, а общая концентрация вакансий или вакансионных кластеров определяется уравнением $x_{\text{деф}} = x_{\text{бар}}(P) + x_{\text{терм}}(T)$. Равновесная концентрация термических дефектов (вакансий или комплексов) зависит от $\Delta G_{\text{деф}}$ — энергии Гиббса образования дефекта: $x_{\text{терм}}(T) = \exp(-\Delta G_{\text{деф}}/kT)$. При каждой температуре возможно образование множества метастабильных структур с подрешетками барических вакансий, термические дефекты приводят к размыванию строго упорядоченной структуры. При достижении критического размера кластера структура становится нестабильной. Кроме того, становится возможным внутреннее испарение, при котором в части пустот присутствуют свободные частицы. Таким образом, в пустотах появляется газовая фаза, оказывающая давление на стенки полости. Напряжения в веществе, возникающие из-за растягивающих сил, приложенных к его границам, становятся неоднородными, а понятие отрицательного давления теряет смысл.

Можно ожидать, что в области отрицательных давлений могут наблюдаться фазовые переходы. Энергии Гиббса фаз, находящихся в равновесии при заданных P и T , одинаковы. Результаты расчетов с использованием контактного и 6—12 потенциалов показали, что для рассмотренных нами идеальных и дефектных структур на основе кубической и гексагональной плотных упаковок сфер фазовые переходы не должны наблюдаться. Однако они могут реализоваться для реальных фаз с другими видами потенциалов межчастичного взаимодействия. Наклон линии равновесия фаз ' и ' на диаграмме P — T однокомпонентной системы $dT/dP = (V'' - V')/(S'' - S')$ зависят только от их мольного объема и энтропии, т.е. он не изменяется при переходе из области положительных в область отрицательных давлений. Рассмотрим для примера фазовую диаграмму для железа [12]. При $P < 52$ кбар область ГЦК структуры γ -Fe разделяет область ОЦК структуры (α -Fe и δ -Fe). Границы $\alpha\gamma$ и $\gamma\delta$ сближаются при понижении давления. На диаграммах плавкости бинарных систем фазы α и δ образуют единое поле. Эти факты позволили сделать вывод о том, что на диаграмме P — T железа должна существовать критическая точка, в которой сливаются кривые $\alpha\gamma$ и $\gamma\delta$ [13]. Очевидно, что она может находиться только в области отрицательных давлений. Оценка, полученная экстраполяцией, показывает, что $P_{\text{крит}} < -41$ кбар. Естественно, что для ее реализации необходимо, чтобы кривая спинодали располагалась в области меньших давлений. Расчеты, выполненные для железа при 298 К, показали, что α -Fe термодинамически стабильно до -3 ГПа [14]. Следовательно, критическая точка действительно должна присутствовать на диаграмме P — T железа. Целесообразно отметить возможность появления новых тройных точек на многих фазовых диаграммах однокомпонентных систем. Например, при положительных давлениях нагревание ГПУ бериллия (I) приводит к его переходу в ОЦК фазу (II), которая плавится (II \rightarrow L) при дальнейшем увеличении температуры [12]. Линии I—II и II—L пересекаются при ~ 1268 °C и -3 кбар. При меньших давлениях фаза II не существует, и при нагревании фаза I сразу переходит в жидкость.

СТРУКТУРЫ ИЗ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Структуры конденсированных фаз из частиц с тетраэдрической координацией направленных связей удобно представлять в виде непрерывных трехмерных сетей. Так, адекватной моделью структуры воды является случайная сеть водородных связей [15]. При компьютерном моделировании структуры воды найдено, что при растяжении и при понижении температуры средний валентный угол приближается к тетраэдрическому и растет средний объем многогранников Вороного. Разрушение структуры воды наблюдается при плотности, равной 0,8, соответствующей точке спинодали [16]. Дальнейшее понижение плотности приводит к неустойчивости сетки и образованию полостей.

Как отмечено выше, уменьшение плотности простых жидкостей при их всестороннем растяжении связано, в основном, с дефектами упаковки сфер. В неупорядоченных тетраэдрических сетках уменьшение плотности в структурах стекол и жидкостей связано в основном с топологическими дефектами. Типичными дефектами этого типа являются, в частности, полиэдрические полости, встроенные в неупорядоченную тетраэдрическую сеть. Из каждой вершины та-

ких полиэдров выходят по три ребра, а грани содержат от трех до восьми сторон. Этот вывод подтверждается данными о структуре полиэдрических каркасов в клатратных гидратах, клатратах и в других соединениях включения с тетраэдрическими каркасами хозяина [17]. Вероятность образования того или иного типа полостей определяется относительной энергией их образования. Расчеты в [18] показали, что основной вклад в энергию фазового перехода от ненапряженной регулярной тетраэдрической структуры к структуре с искаженным тетраэдрическим каркасом вносят напряжения, связанные с отклонением валентных углов от тетраэдрического. Поэтому в качестве меры для такого сравнения можно использовать усредненную по всем вершинам величину квадрата таких отклонений. При этом необходимо также учитывать валентные углы между ребрами полиэдра и четвертой связью, выходящей из вершины полиэдра и соединяющей его с остальной сетью.

На рис. 3 показаны результаты расчета этой величины B в зависимости от числа вершин полиэдра v для полиэдров $4^a 5^b 6^c 7^d 8^e$, где верхние индексы указывают число четырех — восьмиугольных граней. Для таких полиэдров $v = 2(f - 2)$, где f — количество граней. Генерация полиэдров проведена по алгоритму, использованному в [19]. Облако точек ограничено с левой стороны точками для 4-5 полиэдров, с правой — для 5-6, 4-5-6 и 4-5-6-7 полиэдров. Абсолютный минимум зависимости $B(v)$ отвечает пентагональному додекаэдру 5^{12} . Энергетически выгодны также полости $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$ и $5^{12}6^4$ (группа симметрии T_d) с двумя, тремя и четырьмя шестиугольными гранями (полиэдры Аллена, обозначаемые далее D , T , P и H соответственно). Самый большой полиэдр $5^{24}6^{17}7^{12}$ образован из 102 молекул воды. Однако энергия напряжения связей в нем выше, чем величина поверхностной энергии в расчете на одну молекулу воды для равного по объему сферического пузырька (штриховая горизонталь на рис. 3). Оценки показывают, что равенство этих величин наблюдается для ряда полиэдров, максимальный из которых — фуллереноподобный $5^{12}6^{20}$ — построен из 60 молекул воды, минимальный $4^4 5^4$ — из 12 молекул. Образование полостей меньшего размера более вероятно, чем возникновение разрывов в сетке водородных связей, особенно при низких температурах. При положительных давлениях подобные полости с включенными молекулами-гостями могут присутствовать в растворах гидрофобных веществ в воде. При отрицательных давлениях пустые полости скорее всего являются стабильными элементами структуры воды. Отметим сложность их обнаружения традиционными статистическими методами обработки данных компьютерных экспериментов. Действительно, наиболее выгодные полости построены из 20—28 молекул воды, а концентрация их невелика. Если принять, что в образовании таких полиэдров участвует 1 % молекул воды, необходимо использовать модели, содержащие более 2000—3000 молекул, и применять специальные методы распознавания полиэдрических полостей.

При образовании кристаллических структур из тетраэдрических частиц в области отрицательных давлений должны образовываться вакансии, но из-за высокой энергии разрыва связей их концентрация невелика. Очевидно, что общие закономерности образования структур с одиночными вакансиями и вакансионными кластерами должны быть подобными тем, которые установлены для упаковок сфер. Однако, если структурообразующие возможности для таких упаковок весьма просты, то для тетраэдрических структур характерно очень большое разнообразие возможных топологических конструкций. В частности, оно проявляется в существовании различных структурных типов водных каркасов в клатратных и полуклатратных гидратах [17]. Полиэдрические каркасы в этих соединениях рассматривают как метастабильные фазы льда. В [20] высказана гипотеза о том, что такие фазы с пониженной плотностью могут стабилизироваться не только при размещении молекул-гостей в полиэдрических полостях, но и при всестороннем растяжении решетки. Энергетически предпочтительными тетраэдрическими структурами пониженной плотности являются каркасы из полиэдров Аллена, описываемые формулой $(D_3T_2P_2)_x(D_4H_2)_y(D_2T_6)_z = A_xB_yC_z$, где x , y и z — целые числа [21]. Наиболее распространены каркасы, построенные из одинаковых блоков — кубические КС-1 (C_1) и КС-2 (B_4), гексагональные ГС-1 (A_1) и ГС-2 (B_2), или из двух типов блоков в соотношении 1:1 — ромбическая РС (A_2B_2) и тетрагональная ТС-1 (A_2C_2). Зависимость энтальпии $H = U_H + PV$ от давления при $P < 0$ показана на рис. 4. Энергия деформации водородных связей при образовании каркаса из гекса-

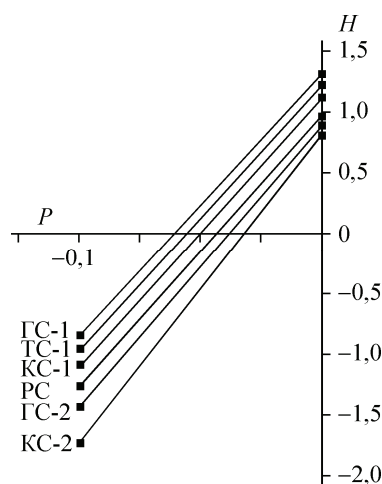


Рис. 4. Зависимость энтальпии водных полиэдрических каркасов от давления

гонального льда U_H и мольный объем V рассчитаны Е.В. Грачевым по методике работы [17]. Видно, что в рассматриваемой области отсутствуют фазовые переходы, а наиболее выгодным является каркас КС-2. Это предположение подтверждено расчетом положения кривой равновесия лед — каркас КС-2 на фазовой диаграмме воды при отрицательных давлениях. Позднее аналогичный расчет был приведен в [22].

Выше рассмотрены лишь некоторые особенности строения фаз пониженной плотности в условиях всестороннего растяжения. В [23] отмечено, что метастабильные жидкости и стекла можно рассматривать как фазы, находящиеся под действием отрицательного конфигурационного давления. Следовательно, обсуждаемые закономерности характерны, хотя и в меньшей степени, для многих метастабильных фаз. В частности, это могут быть фазы с полостями большого размера и другие структуры, для которых не соблюдается принцип плотнейшей упаковки. Перечисленные обстоятельства позволяют сделать вывод о перспективности исследований в этой области, в том числе в направлении изучения структурных особенностей и свойств фаз малой плотности и в решении задач дизайна этих фаз.

Работа поддержана Президиумом СО РАН, интеграционный проект № 62.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фортков В.Е. // Успехи физ. наук. — 2007. — **177**, № 4. — С. 347 — 368.
2. Хейворд А. // Там же. — 1972. — **108**, № 2. — С. 303 — 318.
3. Kell G.S. // Amer. J. Phys. — 1983. — **51**, N 11. — P. 1038 — 1041.
4. Imre A., Martinas K., Rebo L.P.N. // J. Non-Equilib. Thermodyn. — 1998. — **23**, N 4. — P. 351 — 375.
5. Roedder E. // Science. — 1967. — **155**, N 3458. — P. 1413 — 1417.
6. Debenedetty P.G. Metastable Liquids: Concepts and Principles. — N.Y.: Princeton University Press, 1966.
7. Волошин В.И., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 5. — С. 1005 — 1012.
8. Stillinger F.H. // Phys. Rev. E. — 1995. — **52**, N 5. — P. 4685 — 4690.
9. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2005. — **2**, № 2. — С. 74 — 76.
10. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 3. — С. 472 — 480.
11. Шестаков В.А., Косяков В.И. // Журн. физ. химии. — 2008. — **82**, № 8. — С. 1453 — 1457.
12. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. — М.: Наука, Физматлит, 1979.
13. Халдояниди К.А. // Журн. структур. химии. — 2003. — **44**, № 1. — С. 139 — 154.
14. Синько Г.В., Смирнов Н.А. // Письма в ЖЭТФ. — 2004. — **79**, № 11. — С. 665 — 669.
15. Китс М.Г., Райс С.А. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С. — Киев: Наукова думка, 1985. — С. 76 — 175.
16. Гайгер А., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. — 1992. — **33**, № 2. — С. 79 — 87.
17. Jeffrey G.A. // Comprehens. Supramol. Chem. — 1996. — **6**. — P. 757 — 788.
18. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. структур. химии. — 1992. — **33**, № 6. — С. 131 — 139.
19. Косяков В.И., Солодовников С.Ф. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Методы и программы решения оптимизационных задач на графах и сетях". — Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1980. — С. 141 — 142.
20. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Докл. АН. — 2001. — **376**, № 6. — С. 782 — 784.
21. Косяков В.И. // Журн. структур. химии. — 2003. — **44**, № 5. — С. 932 — 944.
22. Инербаев Т.М. Влияние молекул-гостей на структуру и стабильность газовых гидратов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
23. Landa L., Landa K., Thomsen S. Uncommon description of common glasses. — St. Peterburg: Yanus publishing house, 2004.