

Ю. В. МНЮХ

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 17 V 1971)

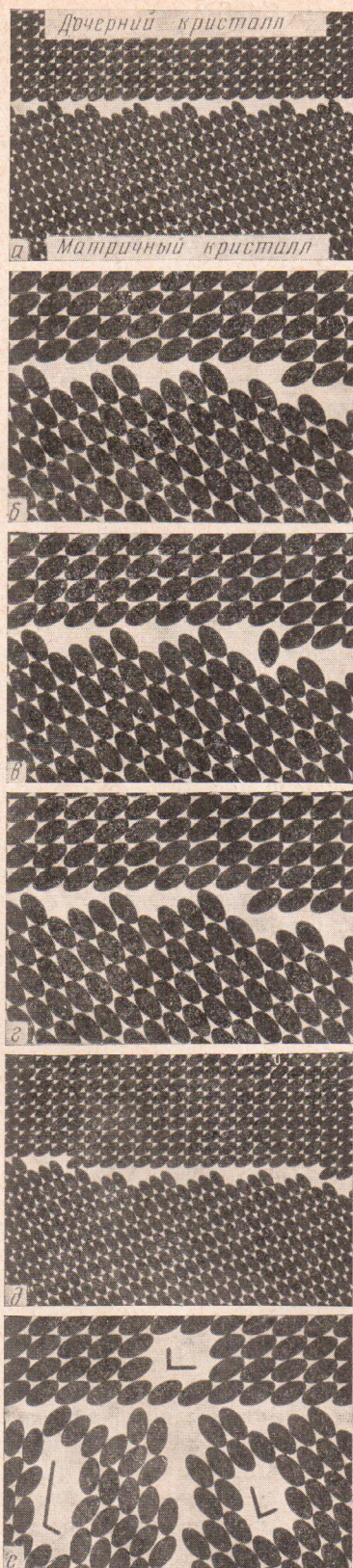
Одной из невыясненных проблем физики твердого тела является механизм атомно-молекулярной перестройки при полиморфных переходах (п.п.). Обсуждалась (¹⁻⁸) гипотеза о существовании на границе фаз газовой прослойки, через которую происходит перенос вещества путем сублимации молекул матричной фазы и конденсации на дочерней. Основанием служило полученное совпадение для молекулярных кристаллов между энергиями сублимации E_c и активации п.п. E_a (см. табл. 1 из (⁷)). Эта гипотеза натолкнулась на трудности: фактические скорости п.п. оказались на ~ 4 порядка выше вычисленных, не обнаружилось совпадения E_a и E_c для немолькулярных кристаллов и др. Это привело к выдвижению других гипотез. Одни предполагали процесс двухступенчатым (^{3, 9, 8}). Другие предполагали существование на границе фаз слоя вещества в «переходном» состоянии. Но решения проблемы не было найдено (⁷). Сложилось два противоположных взгляда на механизм п.п. Некоторые авторы полагают, что п.п. осуществляются путем закономерной перестройки решеток на «когерентной» границе, что должно приводить к определенным ориентационным и габитусным соотношениям. Другие считают неизбежной промежуточную прослойку, например, аморфной фазы.

Исследования п.п. в монокристаллах (¹⁰⁻¹⁹) позволяют автору предложить модель фазовой границы, не нуждающуюся в представлении о закономерной трансформации решетки так же, как и в пограничной прослойке вещества. Модель объясняет совокупность экспериментальных фактов. Она основана на идее о непосредственном контакте решеток фаз и следующих явлениях.

1. В основе п.п. лежит явление роста (обычно в случайной ориентации) дочерних кристаллов, окаймленных плоскими гранями с низкими кристаллографическими индексами; в решетке матричной фазы границы раздела ориентированы иррационально (^{10, 11, 13-19}). Рис. 1 иллюстрирует это явление.

2. Движение фазовой границы происходит не путем плавного смещения по нормали, а путем тангенциального движения ступеней (¹⁴). Это явление распространяет на п.п. известный механизм слоистого роста кристаллов. Следовательно, п.п. идет лишь в тех местах границы фаз, где в данный момент находятся ступеньки, окаймляющие слои, а на гладких участках она статична.

«Контактная» модель фазовой границы в статичном состоянии и в процессе п.п. изображена на рис. 2 а—д. На рис. 2а две части «гибридного» кристалла удерживаются молекулярными силами, как удерживаются две пластинки, посаженные на «оптический контакт». Каждая молекула четко отнесена либо к одной, либо к другой фазе. Со стороны дочернего кристалла граница состоит из молекул, плотно упакованных в слой с низкими индексами решетки; в матричном кристалле это направление иррационально, что создает на стыке решеток двумерную сетку микрополостей размером меньше молекулярного. Автор осуществил моделирование процесса п.п., который происходит путем застройки плотно упакованных слоев на поверхности дочернего кристалла за счет



молекул, отрывающихся от прилегающей поверхности матричного. На рис. 2 приведены кадры мультипликационного фильма, иллюстрирующего п.п. на контактной границе. Более детальное рассмотрение контактного механизма п.п. позволяет выявить его особенности и пути сопоставления с данными эксперимента.

А. Геометрия фазовых границ. Модель не просто соответствует наблюдаемой геометрии фазовых границ, но и ее объясняет. Действительно, минимуму E_a должен отвечать переход молекулы на поверхность, где силы взаимодействия максимальны, с поверхности, где они минимальны. Этими поверхностями соответственно являются грань с высокой решетчатой плотностью в решетке дочерней фазы и иррациональная плоскость в решетке матричной фазы.

Б. Возможность любых структурных различий. Как видно из рис. 2, строение фазовой границы и механизм п.п. не накладывает ограничений на различия между симметрией, параметрами и ориентациями решеток фаз. Это ликвидирует трудную проблему согласования структур, возникающую при трактовке п.п. как закономерного преобразования. Модель применима и к частному случаю существования ориентационной связи между решетками.

В. Механизм рекристаллизации п. Интерпретация п.п. как закономерной перестройки решеток на когерентных границах автоматически отвергает применимость механизма п.п. к рекристаллизации, где взаимная ориентация зерен случайна. Однако нецелесообразно искать отдельный механизм перестройки структуры на границах зерен. Контактный механизм, не требующий рациональных ориентационных соотношений, пригоден для описания рекристаллизации. Кроме того, он указывает направление процесса и источник движущих сил: переход частиц с кристаллографически иррациональной поверхности на рациональную и выигрыш поверхностной энергии системы.

Рис. 2. Модель контактной границы фаз и процесс молекулярной перестройки при полиморфном переходе. *а* — граница раздела фаз в статическом состоянии (например, участок между соседними ступенями роста); *б*—*д* — механизм слоистого роста на контактной границе фаз; *е* — возможность любых структурных различий между фазами и любых взаимных ориентаций решеток

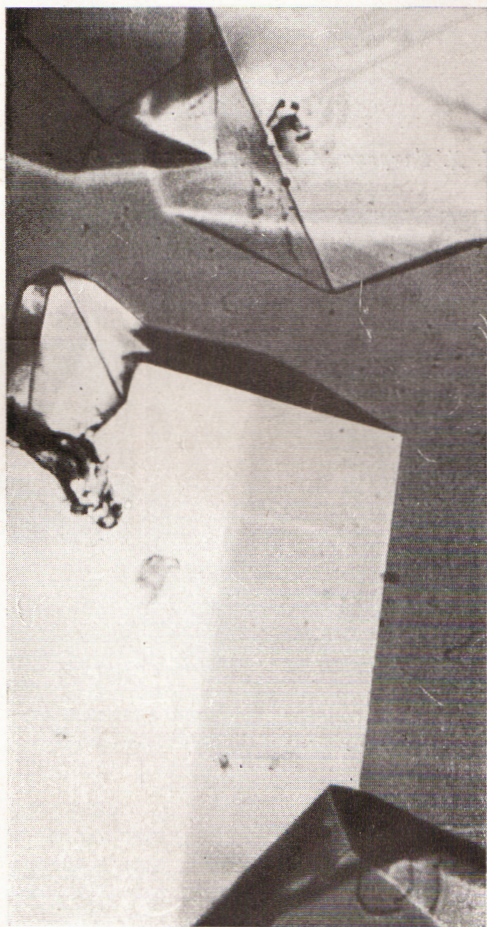


Рис. 1. Полиморфный переход в *n*-дихлорбен-
золе: неориентированный рост нескольких
ограниченных дочерних кристаллов в матрич-
ном кристалле (огранка осталась за кадром).
Частично поляризованный свет. 150×

К статье Л. Д. Бахраха, А. П. Курочкина и др., стр. 580

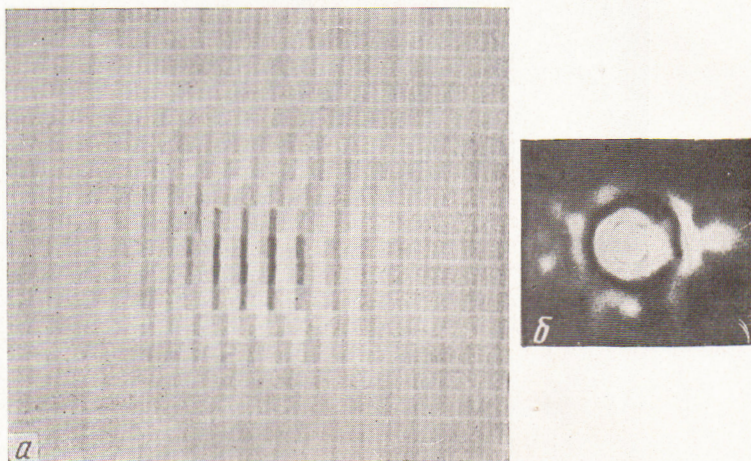


Рис. 3. *a* — изображение голограммы поля антенны, *б* — изображение центральной части пространственной диаграммы направленности

Г. Дефектность кристалла как необходимое условие п.п. Для возникновения п.п. необходима трехмерная нуклеация на дефектах решетки (¹³), а его продолжение требует двумерной нуклеации. Вероятнее всего, последняя тоже требует дефектов решетки. Моделирование показало, что размер микрополостей на гладком участке границы недостаточен для перестроек, связанных с формированием двумерного зародыша. Согласно контактной модели, в этом важное отличие п.п. от роста кристаллов в жидкой и газовой средах, где нет стерических препятствий для двумерной нуклеации. При п.п. двумерный зародыш может возникнуть только в том месте границы, где есть некоторый избыточный объем.

Таблица 1

Вещество	E_a , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	E_c , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Вещество	E_a , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	E_c , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
Сера	22—23	23,2	Иодид ртути	10—11	19
o-Нитроанилин	17—18	19	Олово	~6	78
Азоксибензол	22,5	23			

Последний затем перемещается со ступенькой, обеспечивая возможность ее застройки (рис. 2б—г). Отсюда вытекает требование наличия решеточных дефектов определенного качества и в достаточной концентрации. Одним из ожидаемых следствий должна быть зависимость скорости v движения плоской границы фаз от дефектности кристалла. Опыт это подтверждает. Такова зависимость v от числа переходов (¹²), так как после каждого п.п. дефектность меняется. Другим следствием является невозможность п.п. в кристаллах с очень совершенной решеткой, что удалось подтвердить экспериментально.

Д. Энергия активации. Контактный механизм предполагает, что каждая молекула при п.п. $I \rightarrow II$ находится одновременно в поле действия обеих решеток. E_a представляется как разность энергии связи молекулы с кристаллом I , на поверхности которого она находится (т. е. E_c), и энергии притяжения E' кристаллом II . Последний удален в среднем на 0,5 толщины молекулярного слоя, так как на контактной границе расстояние до него периодически меняется от 0 до 1. Оценка, выполненная с помощью ЭВМ, показала, что $E_a = E_c - E' \approx 0,7 E_c$. Тем самым получает объяснение близость E_a к E_c (см. табл. 1). Оценка получена следующим путем. Выбрав в качестве модельной структуры бензол (²⁰), методом атом — атом потенциалов с использованием универсальной потенциальной функции (²¹) рассчитана энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекулы с кристаллом, когда молекула находится на поверхности грани (001) и по мере удаления от последней. Полученная кривая (рис. 3а) позволяет рассчитать понижение энергетического барьера отрыва молекулы от поверхности кристалла в результате притяжения противолежащей «фазой» по схеме рис. 3б.

Е. Скорость п.п. Вышеупомянутое соотношение $v_n \approx 10^4 v_c$ между скоростями п.п. и сублимации для молекулярных кристаллов находит простое объяснение. Так как $E_a \approx 0,7 E_c$, для $E_c = 20$ ккал/моль и $T^\circ = 300^\circ \text{ К}$ получаем $v_n/v_c \approx [\exp(-E_a/(RT))]/\exp[E_c/(RT)] \approx 10^4$.

Ж. Механическая прочность границы фаз. Силы сцепления на фазовой границе могут служить весомой характеристикой ее структуры. Применяемая автором методика проведения п.п. в монокристаллах позволяет еще до измерений дать некоторую оценку прочности границы фаз. Силы сцепления велики, что выявляется, когда плоская граница пересекает весь кристалл. С другой стороны, при механических испытаниях излом всегда проходит по фазовой границе, точно деля кристалл на индивидуальные фазы. П.п. в момент ломки прекращается и, опираясь на это, удастся доказать, что по каждую сторону от излома не остается даже мельчайших крупиц другой фазы, так как иначе они должны были бы

служить центрами кристаллизации. Рассмотрим результаты количественного сопоставления ожидаемых и измеренных сил сцепления. Для той же модельной структуры (бензол) на ЭВМ рассчитана сила ван-дер-ваальсового притяжения между двумя частями кристалла, разделенными зазором шириной от 1 до 5 молекулярных слоев (001) (рис. 4). В серии экспериментов получены значения ломающей силы P , вызывающей разрушение кристалла n -дихлорбензола по границе фаз. Для этого кристалл помещали в держатель, останавливали границу фаз и ломали микродинамометром. Зная плечо действия силы P и параметры сечения излома,

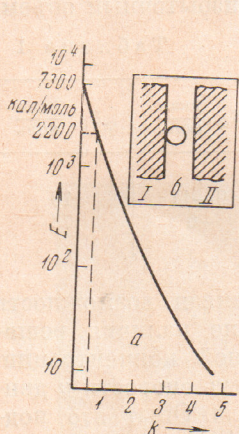


Рис. 3. Бензол. Энергия E ван-дер-ваальсового взаимодействия молекулы с кристаллом, когда она находится на поверхности грани (001) и по мере удаления от последней на расстояние k молекулярных слоев. Согласно контактной модели $k = 0,5$ (см. схему б). Пунктиром показано $E_{k=0,5}$

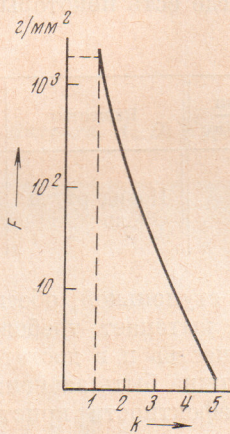


Рис. 4. Бензол. Сила F притяжения двух частей кристалла, между которыми имеется зазор k молекулярных слоев (001)

получали оценку предельного нормального напряжения σ_n . Обнаружилась сильная зависимость σ_n от толщины кристалла h , обусловленная напряжениями, возникающими при п.п. Найдено, что $\sigma_n = \sim 150$ г/мм² для $h \sim 0,8$ мм и ~ 1500 г/мм² для $h \sim 0,25$ мм. Для более тонких кристаллов экстраполяция ведет к $\sigma_n > 3000$ г/мм. На рис. 4 этому соответствует зазор между фазами меньше толщины одного молекулярного слоя, как и должно быть для контактной модели границы фаз.

Хотя рассмотрение проводилось для молекулярного кристалла, оно не содержит ограничений его приложению к кристаллам любой природы. Для контактного механизма п.п. существенно лишь то, что перестройка частиц на границе происходит под одновременным воздействием обеих решеток в поле конкурирующих сил одной природы, а, значит, одного порядка величин.

Автор благодарен Н. А. Панфиловой за помощь в расчетах.

Институт биологической физики
Академии наук СССР
Пущино-на-Оке

Поступило
14 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. H. Hartshorne, G. S. Walters, W. Williams, J. Chem. Soc., 1935, 1860. ² Th. De Donder, P. Van Rysselberghe, Thermodynamic Theory of Affinity, Stanford, 1936. ³ N. H. Hartshorne, M. N. Roberts, J. Chem. Soc., 1951, 1097. ⁴ N. H. Hartshorne, M. Thackray, J. Chem. Soc., 1957, 2122. ⁵ R. S. Bradley, N. H. Hartshorne, M. Thackray, Nature, 173, 400 (1954). ⁶ N. H. Hartshorne, Disc. Farad. Soc., 5, 149 (1949). ⁷ R. S. Bradley, J. Phys. Chem., 60, 1347 (1956). ⁸ C. Briske, N. H. Hartshorne, Trans. Farad. Soc., 63, 1546 (1967). ⁹ W. E. Garner, Disc. Farad. Soc., 5, 194 (1949). ¹⁰ А. И. Китайгородский, Ю. В. Мнюх, Ю. Г. Асадов, ДАН, 148, 1065 (1963). ¹¹ А. И. Китайгородский, Ю. В. Мнюх, Ю. Г. Асадов, J. Phys. Chem. Solids, 26, 463 (1965). ¹² Ю. В. Мнюх, А. И. Китайгородский, Ю. Г. Асадов, ЖЭТФ, 48, 19 (1965). ¹³ Ю. В. Мнюх, Ю. Г. Асадов, ЖФХ, 39, 2986 (1965). ¹⁴ Ю. В. Мнюх, Н. Н. Петропавлов, А. И. Китайгородский, ДАН, 166, 80 (1966). ¹⁵ Ю. В. Мнюх, Н. И. Мусаев, А. И. Китайгородский, ДАН, 174, 345 (1967). ¹⁶ Yu. V. Mnyukh, N. N. Petropavlov, N. I. Musaev, Acta Crystallogr., 21 № 7, A202 (1966). ¹⁷ Ю. В. Мнюх, Н. И. Мусаев, ДАН, 181, 88 (1968). ¹⁸ Н. И. Мусаев, Ю. В. Мнюх, Кристаллогр., 15, 555 (1970). ¹⁹ Н. Н. Петропавлов, Ю. В. Мнюх, Кристаллогр., 16, 643 (1971). ²⁰ E. G. Cox, Proc. Roy. Soc., A247, 1 (1958). ²¹ А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллогр., 6, 507 (1961); 9, 174 (1964).