

PASC: 61.72.Ji, 62.50.+p, 66.30.Hs, 68.35.Md

М.Н. Магомедов

О САМОДИФФУЗИИ В КРИСТАЛЛЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН
пр-т Шамиля, 39а, г. Махачкала, 367030, Россия

Статья поступила в редакцию 23 августа 2011 года

На основе парного потенциала межатомного взаимодействия типа Ми–Леннарда–Джонса рассчитаны зависимости параметров образования вакансий и самодиффузии от величины сжатия ОЦК-железа вдоль изотерм 300 и 3000 К. Показано, что при относительном изменении объема в области $1 > V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$ происходит уменьшение коэффициента самодиффузии при изотермическом сжатии и его усиление при изохорическом нагреве. Но при $V/V_0 = (V/V_0)_{\min} = 0.0549$ коэффициент самодиффузии достигает минимума. При $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ происходит усиление самодиффузии, причем здесь коэффициент самодиффузии не зависит от температуры. Это обусловлено квантовым подбарьерным туннелированием атомов по объему кристалла. Показано, что при $V/V_0 < (V/V_0)_f$ поверхностная энергия имеет отрицательное значение, что должно стимулировать процесс фрагментации кристалла, причем $(V/V_0)_f > (V/V_0)_{\min}$. Оценена изотермическая зависимость давления в ОЦК-железе при его сжатии до $V/V_0 = 0.001$. На основе полученных изотерм оценены давления в характерных точках барических зависимостей параметров самодиффузии и поверхностной энергии.

Ключевые слова: самодиффузия, давление, вакансии, температура Дебая

1. Введение

Известно, что с ростом давления P коэффициент самодиффузии D_f в кристалле уменьшается. Это уменьшение характеризуется величиной объема самодиффузии v_d , который экспериментально определяется в виде [1]:

$$v_d \cong -k_b T \left[\frac{\partial \ln D_f}{\partial P} \right]_T, \quad (1)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура. Знак приближенности обусловлен тем, что точное выражение $v_d = (\partial g_d / \partial P)_T$ можно заменить формулой

(1), только если предэкспоненциальный множитель в зависимости Аррениуса не изменяется с давлением при изотермическом сжатии. Здесь g_d – термодинамический потенциал (или свободная энергия Гиббса) самодиффузии атомов в объеме кристалла.

Известные на сегодня величины v_d определены при невысоких давлениях и температурах, ибо исследование параметров самодиффузии при высоких P – T -параметрах очень сложно как экспериментально, так и теоретически. Теоретическое изучение проблематично ввиду того, что с ростом давления усиливается роль квантовых эффектов из-за сильного повышения характеристической температуры при сжатии [2]. Те методы расчета, которые хорошо работают при низких давлениях, оказываются непригодными при высоких давлениях: одни не могут корректно описать изменение энергии колебаний решетки с ростом давления [1], а другие содержат в своем формализме такие подгоночные константы, изменение которых с ростом P – T -параметров трудно предугадать. В подавляющем большинстве теоретических работ (см. обзор [3]) зависимость v_d от температуры вообще пренебрегают.

В данной работе предложена аналитическая методика расчета активационных (образования вакансий и самодиффузии) параметров с ростом давления, не содержащая никаких подгоночных констант и полностью учитывающая квантовые эффекты. На основе данной методики будут рассчитаны зависимости активационных параметров железа как от давления, так и от температуры.

2. Метод расчета образования вакансий и самодиффузии атомов

Представим систему как структуру из $N + N_v$ ячеек одинакового размера, в которой N_v ячеек вакантны. Кроме того, аналогично тому, как это было сделано в [4–6], будем считать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном (Л-) и делокализованном (Д-). В Л-состоянии атом локализован в ячейке виртуальной решетки и имеет только колебательные степени свободы. В Д-состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Атом переходит из Л- в Д-состояние (т.е. начинается миграция), когда его скорость позволяет ему за полпериода колебания в Л-состоянии ($\tau/2$) пройти расстояние, равное радиусу области доступности для Д-атома в безвакансионной, несрелаксировавшей решеточной структуре: $\lambda/2 = c_0 / (2k_p^{1/3})$, где c_0 – размер ячейки в безвакансионной системе:

$$c_0 = (6k_p/\pi\rho)^{1/3}, \quad (2)$$

k_p – коэффициент упаковки структуры из $N + N_v$ ячеек, $\rho = N/V$ – плотность числа атомов. Релаксация системы в активированное вакансиями состояние приводит к уменьшению размеров ячейки до величины, определяемой соотношением

$$c = \left[\frac{6k_p V}{\pi(N + N_v)} \right]^{1/3} = c_0(1 - \phi_v)^{1/3}, \quad (3)$$

где ϕ_v – вероятность обнаружить вакансию в виртуальной структуре из $N + N_v$ ячеек [4,6]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{(E_v/k_b T)^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt. \quad (4)$$

Энергия создания вакансии в виртуальной решеточной структуре E_v равна

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x_d [(C_D E_L / k_b T) - 1]}. \quad (5)$$

Здесь

$$E_L = \left(\frac{m}{k_n^0} \right) \left(\frac{c_0 k_b \Theta_{e0}}{2\hbar} \right)^2 f_w(y), \quad C_D = \frac{4k_n^0}{3k_p^{2/3}},$$

где k_n^0 – число всех ячеек (как занятых, так и вакантных), ближайших к данному атому; \hbar – постоянная Планка; m – масса атома; Θ_{e0} – температура Эйнштейна в безвакансионном (т.е. при $\phi_v = 0$, ибо λ определяется для такой системы) кристалле;

$$f_w(y) = \frac{2[1 - \exp(-y)]}{y[1 + \exp(-y)]}; \quad y = \frac{\Theta_{e0}}{T} = \frac{3\Theta_0}{4T}. \quad (6)$$

(Θ – температура Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна [7]: $\Theta = (4/3)\Theta_e$).

Доля атомов в Д-состоянии определяется как доля атомов, имеющих кинетическую энергию выше порогового значения энергии делокализации E_d , т.е. энергии, необходимой для перехода атома из Л- в Д-состояние [5; 6, гл. 5]:

$$x_d = \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/k_b T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt. \quad (7)$$

Для того чтобы атом перешел из Л- в Д-состояние, его скорость должна быть не менее чем $v_m = \lambda/(\tau/2)$. Для эйнштейновской модели кристалла период колебания атома в безвакансионной, несрелаксировавшей решеточной структуре равен: $\tau = 2\pi\hbar/(k_b\Theta_{e0})$. Поэтому функцию E_d определим в виде

$$E_d = \left(\frac{3}{2} \right) m v_m^2 f_w(y) = \left(\frac{3}{2} \right) m \left(\frac{\lambda}{\tau} \right)^2 f_w(y) = \left(\frac{3}{8\pi^2} \right) m \left(\frac{c_0 k_b \Theta_{e0}}{\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 f_w(y) = C_{ld} E_L, \quad (8)$$

где введено обозначение

$$C_{ld} = \frac{3k_n^0}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left(\frac{9}{8\pi^2} \right) C_D. \quad (9)$$

Выражение для коэффициента самодиффузии в объеме кристалла имеет вид [5,6]:

$$D_f(\rho, T) = D_d(\rho) x_d(\rho, T), \quad D_d(\rho) = f_{\text{cor}} (4/\pi) \left(c/k_p^{1/3} \right)^2 (k_b \Theta_0 / 8\pi \hbar). \quad (10)$$

Здесь f_{cor} – «фактор корреляции», возникающий из-за того, что ушедший в вакансию атом может сразу же вернуться обратно, не внося вклада в диффузию [8]. Множитель $D_d(\rho)$ – это такой коэффициент самодиффузии, который теоретически может иметь кристалл при изохорической ($\rho = \text{const}$) делокализации всех его атомов:

$$D_d(\rho) = \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T) / x_d(\rho, T) = \lim_{\substack{x_d=1 \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T). \quad (11)$$

Как показано в [6], данный метод позволяет хорошо описать функции $\phi_v(\rho, T)$ и $D_f(\rho, T)$ как в области плавления, так и при $T = 0$. Но расчеты в [5,6] были выполнены при низком давлении, где и были получены экспериментальные данные, по которым тестировалась методика. Здесь же расчеты проведены при высоких P – T -параметрах.

3. Метод расчета температуры Дебая

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса, имеющего вид [6, гл. 3; 9]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{b-a} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (12)$$

где D и r_0 – соответственно глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a – параметры.

Тогда температуру Дебая и параметр Грюнайзена при $T = 0$ и при произвольной плотности можно определить в виде [6, гл. 2; 10]:

$$\Theta_{T=0} = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_b A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (13)$$

$$\gamma_{T=0} = - \left(\frac{\partial \ln \Theta_{T=0}}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6 \left[1 + (A_w \xi / \Theta_{T=0}) \right]}, \quad (14)$$

где функция A_w возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний»:

$$A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_b r_0 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n^0}, \quad k_n = k_n^0 (1 - \phi_v). \quad (15)$$

Выражения (13) и (14) показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов с различными структурами, характером химической связи и ролью квантовых эффектов [6, гл. 2; 10]. Поэтому при расчетах активационных параметров мы используем выражения (13)–(15), полагая, что температура Дебая не зависит от температуры: $\Theta_0(\rho, T) = \Theta_0(\rho) = \Theta(k_n^0, c_0)_{T=0}$.

Из (13) следует, что при сверхсильном сжатии значение Θ не стремится к бесконечности, а достигает при $V/V_0 = 0$ максимума:

$$\Theta(0) = \Theta_{\max} = 4D / (\xi k_b) = 4k_n^0 D / (9k_b), \quad (16)$$

при этом $\gamma(0) = \gamma_{\min} = 0$.

4. Поверхностная энергия и барическая фрагментация кристалла

При изучении активационных процессов при больших давлениях необходимо учесть, что при высоких степенях сжатия может начаться процесс фрагментации кристалла, при котором его поверхностная энергия отрицательна [6, гл. 6; 11]. Например, по оценкам из [12], для ОЦК-железа при $T = 0$ поверхностная энергия становится отрицательной при $V/V_0 < 0.59–0.63$. Здесь V/V_0 – отношение молярных объемов кристалла соответственно при P, T и при $P = 0, T = 0$: $V_0 = N_A (\pi / 6k_p) r_0^3$, где N_A – число Авогадро.

Используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, межатомный потенциал (12) и формулы (13)–(15), для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) кристалла получили выражение [6, гл. 6; 11]:

$$\sigma(100) = -\frac{k_n D R^2 L_e}{12 \alpha_3^{2/3} r_0^2}, \quad (17)$$

где введены обозначения: $R = r_0/c$ – относительная линейная плотность, $\alpha_3 = \pi / (6k_p)$,

$$L_e = U(R) + \frac{18\gamma}{(b+2)} \frac{k_b \Theta_e}{Dk_n} E_w \left(\frac{\Theta_e}{T} \right), \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{\exp(y) - 1},$$

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}. \quad (18)$$

Формула (17) была апробирована при $P = 0$ и температурах от 0 до температуры плавления и показала хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов [6, гл. 6]. Поэтому мы используем ее для оценки тех пределов сжатия, где $\sigma < 0$ и где кристалл должен стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) площадь поверхности: либо свободной, либо межкристаллитной.

Как было показано в [6, гл. 6; 11; 12], при изотермическом сжатии кристалла при определенном значении $(V/V_0)_{fr}$ функция $\sigma(T, V/V_0)$ переходит в область отрицательных значений: $\sigma(T, V/V_0)_{fr} = 0$. Легко понять, что при $\sigma < 0$ кристалл стремится распасться на дендритные осколки с максимальной удельной площадью поверхности. Иными словами, при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ возможен процесс экзотермической барической фрагментации кристалла, что необходимо учитывать при изучении вещества при высоких давлениях.

5. Свободная энергия и термическое уравнение состояния

Удельную (на атом) свободную энергию (или свободную энергию Гельмгольца) определим в виде [6, гл. 1]:

$$f = f_i + f_s + f_w + f_d. \quad (19)$$

Здесь

– f_i – свободная энергия трансляционного движения Д-атомов:

$$f_i = -x_d k_b T \ln \left[\left(\frac{T}{A_d} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right], \quad A_d = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_b} \right) \left(\frac{N}{V_0 e} \right)^{2/3}; \quad (20)$$

– f_s – свободная энергия «статического взаимодействия» всех атомов между собой в приближении «взаимодействия только ближайших соседей»:

$$f_s = \left(\frac{k_n^0}{2} \right) (1 - \phi_v) DU(R), \quad (21)$$

где $R = r_0/c$;

– f_w – свободная энергия «колебательного движения» Л-атомов в приближении эйнштейновского спектра их колебаний:

$$f_w = 3(1 - x_d) k_b T \{ 0.5y + \ln [1 - \exp(-y)] \}, \quad (22)$$

где $y = \Theta_e/T = 3\Theta/4T$;

– f_d – это удельная свободная энергия «динамического взаимодействия Д-частиц» в приближении «взаимодействия только ближайших соседей»:

$$f_d = \frac{x_d k_n^0 (1 - \phi_v) abD}{b - a} \left\{ R^b \left[\frac{l_3(b, \xi_p)}{b} \right] - R^a \left[\frac{l_3(a, \xi_p)}{a} \right] \right\}, \quad (23)$$

где $\xi_p = (0.5/3^{1/2})(1/k_p)^{1/3}$, $l_3(k, t) = \frac{(1+t)^{k-2} - (1-t)^{k-2}}{2(k-2)t(1-t^2)^{k-2}} - 1$.

Термическое уравнение состояния $P = -(\partial f / \partial V)_T$ рассчитывали путем численного дифференцирования результатов расчета изотермической зависимости функции f/D по аргументу V/V_0 .

6. Результаты расчетов для ОЦК-железа

Для проведения конкретных расчетов возьмем кристалл железа ($m = 55.847$ а.е.м.) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой: $k_n^0 = 8$, $k_p = 0.6802$. Тогда структурные параметры решеточной модели будут следующими: $C_D = 13.791$ из (5), $C_{ld} = 1.572$ из (9), $\xi = 1.125$ из (15), $\alpha_3 = 0.7698$ из (18). ОЦК-структура железа была выбрана потому, что при высоких P - T -условиях железо переходит в β -фазу, структура которой менее плотная, чем гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура γ -фазы или гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура ε -фазы [13]. Тройная (γ - ε - β) точка имеет параметры: $P = 37$ ГПа и $T = 1550$ К [13]. Отметим, что ядро Земли на 94% состоит из железа.

Параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса (14) для железа, определенные по методу, описанному в [6, гл. 3; 9], равны:

$$r_0 = 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_b = 12576.7 \text{ К}, \quad a = 3.58, \quad b = 8.26. \quad (24)$$

Тогда термодинамические константы модели будут равны: $V_0 = N_A(\pi/6k_p)r_0^3 = 7.0494 \text{ см}^3/\text{mol}$ из (2), $K_R = 0.1415 \text{ К}$ и $A_w(1) = 2.3 \text{ К}$ из (15), $\Theta_e(1) = 358.85 \text{ К}$, $\Theta(1) = 478.463 \text{ К}$, $\gamma(1) = 1.701$ из (13) и (14), $\Theta_{\max} = 44717.16 \text{ К}$ из (16). Значение 1 у функций A_w , Θ и γ указывает, что они определены из (13)–(15) при $V/V_0 = 1$.

На рис. 1, а, б, в показаны зависимости соответственно температуры Дебая Θ , первого (γ) и второго (q) параметров Грюнайзена от аргумента V/V_0 для ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (24) по формулам (13)–(15). При этом второй параметр Грюнайзена рассчитывали по формуле, которая следует из (14):

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X(1+2X)}{1+X}, \quad (25)$$

где $X = \frac{A_w \xi}{\Theta}$.

Другие линии показывают общеупотребляемые зависимости вида [13,14]:

$$q = \text{const}, \quad \gamma = \gamma(1) \left(\frac{V}{V_0} \right)^q, \quad \Theta = \Theta(1) \exp \left\{ \frac{\gamma(1)}{q} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^q \right] \right\}, \quad (26)$$

где $\Theta(1) = 478.463 \text{ К}$ и $\gamma(1) = 1.701$ взяты равными полученным нами при $V/V_0 = 1$, а второй параметр Грюнайзена брался: $q = 0.69$ – рис. 1, штриховые, $q = 1$ – пунктирные, $q = 1.7$ – штрихпунктир, ибо экспериментальная оценка величины q изменяется в этом интервале [13,14]. Зависимость из (26) имеет максимум при $\Theta(0) = \Theta(1) \exp[\gamma(1)/q]$, т.е.: $\Theta(0) = 5629.5 \text{ К}$ для $q = 0.69$, $\Theta(0) = 2621.7 \text{ К}$ для $q = 1$, $\Theta(0) = 1301.4 \text{ К}$ для $q = 1.7$.

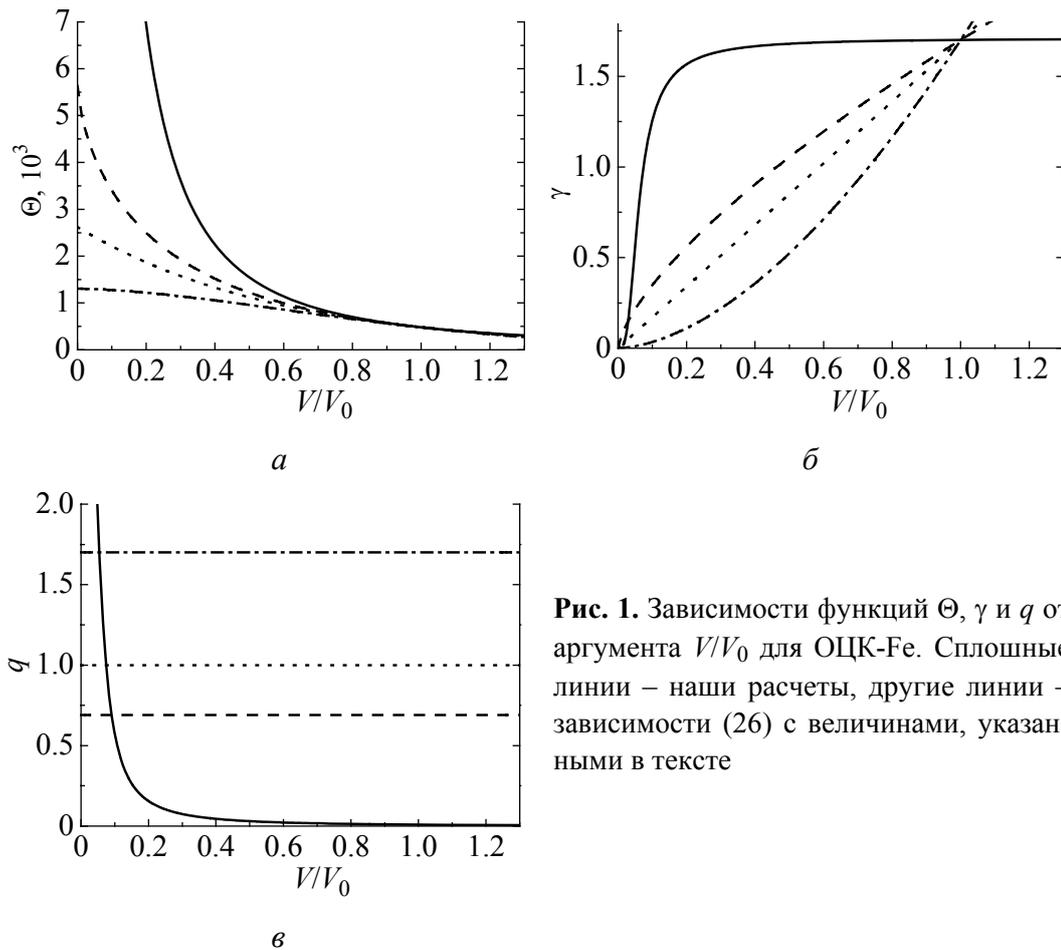


Рис. 1. Зависимости функций Θ , γ и q от аргумента V/V_0 для ОЦК-Fe. Сплошные линии – наши расчеты, другие линии – зависимости (26) с величинами, указанными в тексте

Экспериментальные значения Θ и γ при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P = 0$) лежат в интервале [6, стр. 52]: $\Theta = 420\text{--}478$ К, $\gamma = 1.4\text{--}1.81$, что хорошо согласуется с нашими оценками. Наша зависимость $q(V/V_0)$ при $V/V_0 = 0$ достигает максимума, равного

$$q(0) = q_{\max} = (b + 2)/3 = 3.42. \quad (27)$$

Отметим, что здесь мы не учитываем электронный вклад в параметр Грюнайзена, ибо рассчитываем температуру Дебая для решетки нейтральных атомов.

Расчет изотермической зависимости функций ϕ_v , x_d , D_f и σ от аргумента V/V_0 был проведен соответственно по формулам (3), (7), (10) и (17). В табл. 1 представлены результаты расчетов логарифмов активационных параметров и поверхностной энергии при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P \cong 0$), полученные для ОЦК-железа с потенциалом (24).

Оценки других авторов для $\lg\phi_v$, $\lg D_f$ и $\sigma(100)$ при $P = 0$ и температурах, близких к температуре плавления железа ($T_m = 1810$ К), лежат в интервале [6, стр. 250, 367, 416]:

$$-\lg\phi_v = 2.43\text{--}3, \quad -\lg(D_f/[\text{cm}^2/\text{s}]) = 7.1\text{--}8.7, \quad \sigma(100) = 1720\text{--}2480 \text{ mJ/m}^2.$$

Таблица 1

Результаты расчетов логарифмов активационных параметров и поверхностной энергии при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P \cong 0$), полученные для ОЦК-железа с потенциалом (24)

T, K	$-\lg\phi_v$	$-\lg x_d$	$-\lg(D_f/[cm^2/s])$	$\sigma(100), mJ/m^2$
300	38.083	56.842	59.579	2223.16
3000	4.867	5.807	8.545	2045.43

Легко видеть, что согласие рассчитанных значений с экспериментальными вполне хорошее. При этом необходимо учесть, что при изобарическом ($P \cong 0$) нагреве железа до предплавительных температур (при которых обычно и определяются в эксперименте активационные параметры) отношение V/V_0 будет больше единицы.

Оказалось, что изотермические зависимости функций ϕ_v , x_d и D_f от V/V_0 образуют минимумы при $(V/V_0)_{min} = 0.0549$, после чего они растут при дальнейшем сжатии. При $V/V_0 < 0.1$ данные функции уже не зависят от температуры. На рис. 2 показана зависимость $\lg D_f$ от V/V_0 при 300 К (сплошная линия) и 3000 К (штриховая). Параметры минимумов для логарифмов других активационных функций, полученные с потенциалом (24), представлены в табл. 2, где указаны также оценки давления для данных сжатий.

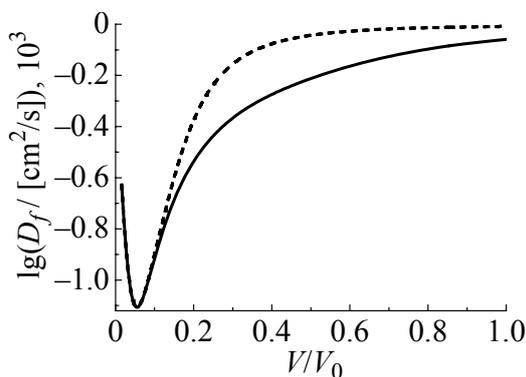


Рис. 2. Изотермические зависимости логарифма коэффициента самодиффузии от величины сжатия ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (24) по формуле (10). Сплошная линия – изотерма $T = 300$ К, штриховая – изотерма $T = 3000$ К

Таблица 2

Параметры минимумов для логарифмов активационных функций, полученные для ОЦК-железа с потенциалом (24)

T, K	$(V/V_0)_{min}$	$-\lg(\phi_v)_{min}$	$-\lg(x_d)_{min}$	$-\lg(D_f/[cm^2/s])_{min}$	$P(V/V_0)_{min}, Mbar$
300	0.0549	705.7	1104.7	1106.4	67520.0
3000	0.0549	705.4	1104.2	1105.9	67648.0

Примечание. $P(V/V_0)_{min}$ – давления в указанных точках, рассчитанные из выражений (19)–(23).

На рис. 3 приведены изотермы сжатия удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) ОЦК-железа с учетом образования вакансий и делокализации атомов, рассчитанные с потенциалом (24) по формуле (17).

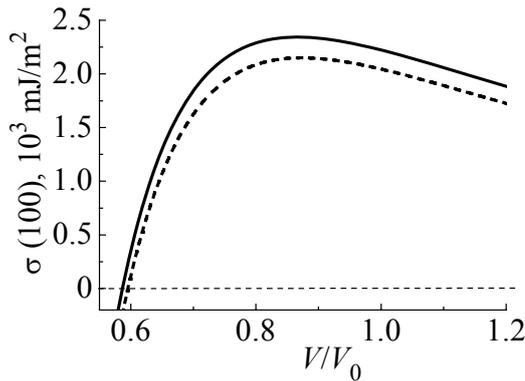


Рис. 3. Изотермические зависимости удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) ОЦК-Fe от величины сжатия: сплошная кривая – изотерма $T = 300$ К, штриховая – изотерма $T = 3000$ К. Видно, что с ростом температуры условие фрагментации (т.е. $\sigma \leq 0$) достигается при меньших сжатиях

Функция $\sigma(V/V_0)$ достигает максимума при небольших сжатиях $(V/V_0)_{\max}$, после чего резко уменьшается, переходя при $(V/V_0)_{\text{fr}}$ в область отрицательных значений. Именно такое поведение поверхностной энергии и было получено другим методом в работах А.И. Темрокова и др. [15,16] при $T = 0$.

В табл. 3 представлены координаты точек максимума $(V/V_0)_{\max}$ и фрагментации $(V/V_0)_{\text{fr}}$ на изотермах зависимости $\sigma(V/V_0)$. Там же указаны и соответствующие данным точкам давления на изотермах 300 и 3000 К (см. рис. 3), полученные для ОЦК-железа с потенциалом (24) из выражений (19)–(23). В столбцах 7 и 8 приведены давления, соответствующие точке $(V/V_0)_{\text{fr}}$, полученные из экспериментальной зависимости (28) для ГПУ-ε-Fe и ГЦК-γ-Fe.

Таблица 3

Координаты точек максимума $(V/V_0)_{\max}$ и фрагментации $(V/V_0)_{\text{fr}}$ на изотермах зависимости $\sigma(V/V_0)$, а также соответствующие данным точкам давления на изотермах 300 и 3000 К, полученные для железа как из выражений (19)–(23), так и из (28)

$T, \text{ K}$	$(V/V_0)_{\max}$	$\sigma_{\max}, \text{ mJ/m}^2$	$P(\sigma_{\max}), \text{ kbar}$	$(V/V_0)_{\text{fr}}$	$P(\sigma = 0)$	$P_\varepsilon(V/V_0)_{\text{fr}}$	$P_\gamma(V/V_0)_{\text{fr}}$
					Mbar		
1	2	3	4	5	6	7	8
300	0.866	2343.54	465.10	0.587	5.31	4.18	3.09
3000	0.874	2150.11	607.41	0.595	5.21	3.89	2.91

На рис. 4 показаны изотермы сжатия ОЦК-железа, рассчитанные с потенциалом (24). Там же представлены экспериментальные зависимости для холодной (упругой) составляющей давления, взятые из обзора [13]:

$$P_x = \rho_0 C_0^2 \left[(V/V_0)^{-n} - 1 \right] / n. \quad (28)$$

Ввиду отсутствия параметров для высокобарической фазы ОЦК-β-Fe, мы использовали параметры, которые приведены в обзоре А.И. Фунтикова [13]:

– для ГПУ-ε-Fe (полученные до ~ 2.5 Mbar): $\rho_0 = 8.3 \text{ g/cm}^3$, $C_0 = 4.444 \text{ km/s}$, $n = 4.88$;

– для ГЦК-γ-Fe (полученные до ~ 0.4 Mbar): $\rho_0 = 7.98 \text{ g/cm}^3$, $C_0 = 4.57 \text{ km/s}$, $n = 4.0$.

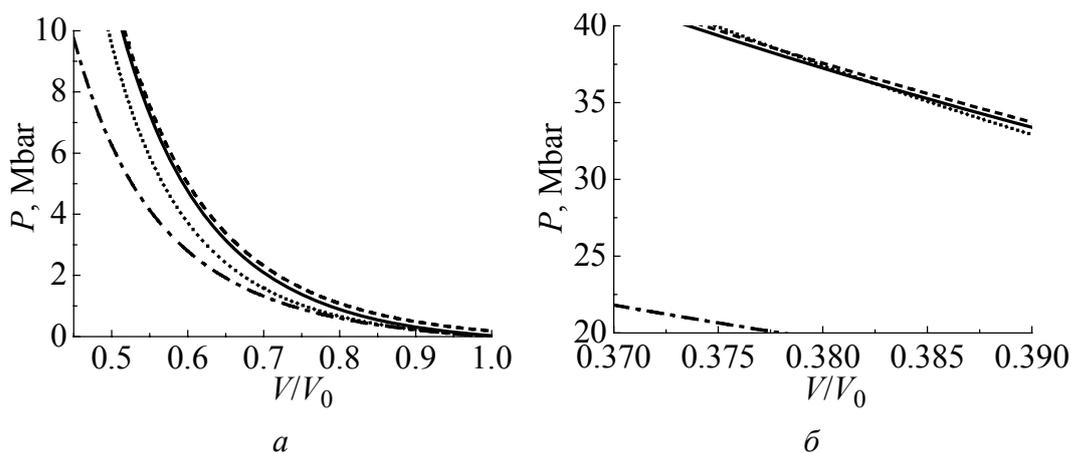


Рис. 4. Изотермы сжатия термического уравнения состояния ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (24) по формулам (19)–(23) (а) и область пересечения расчетной изотермы с упругой (28) для ГПУ-ε-Fe (б): сплошная линия – изотерма $T = 300$ К, штриховая – изотерма $T = 3000$ К, пунктирная – упругая изотерма (28) для ГПУ-ε-Fe, штрихпунктирная – для ГЦК-γ-Fe из [13]. Описание кривых см. в тексте

Как видно из рис. 4,а, при небольших сжатиях наши зависимости $P(V/V_0)$ для 300 К (сплошная линия) и 3000 К (штриховая) лежат несколько выше, чем экспериментальные зависимости упругих изотерм: пунктирная линия – упругая изотерма (28) для ГПУ-ε-Fe, штрихпунктирная линия – упругая изотерма (28) для ГЦК-γ-Fe [13]. Поэтому значения давления, полученные из (28) для точки $(V/V_0)_{fr}$, более реальны (табл. 3). Но, как видно из рис. 4,б, при больших степенях сжатия наши зависимости пересекают зависимость $P_x(V/V_0)$ для ГПУ-ε-Fe: при $V/V_0 = 0.382$, $P = 36.3$ Мбар для 300 К и при $V/V_0 = 0.377$, $P = 38.5$ Мбар для 3000 К. Поэтому давления в точках минимума зависимостей активационных параметров $(V/V_0)_{min}$ для ОЦК-железа (см. табл. 2) были оценены из изотерм, полученных на основе (19)–(23).

7. Обсуждение полученных результатов

Как видно из рис. 1, при $V/V_0 = 0$ величина температуры Дебая достигает максимума, что обусловлено квантовыми эффектами: при сверхсильном сжатии (т.е. при $V/V_0 < (V/V_0)_{min}$ или при $P > P(V/V_0)_{min}$) растет роль энергии «нулевых колебаний», т.е. при $A_w \rightarrow \infty$ следует $k_b \Theta / D \rightarrow 4/\xi$. Поэтому при $P \rightarrow \infty$ возрастания функции $\Theta(P)$ до бесконечности не происходит. Это объясняется тем, что при $V/V_0 < (V/V_0)_{min}$ (или при $P > P(V/V_0)_{min}$) межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к подбарьерному туннельному переносу атомов по объему кристалла. Усиление туннельной миграции атомов вызывает рост эффективного числа пустующих узлов решетки. Рост вероятности подбарьерного туннельного активационного процесса при $V/V_0 < (V/V_0)_{min}$ (или при $P > P(V/V_0)_{min}$) приводит к усилению активационного процесса в кристалле при сжатии и к

независимости активационных параметров от температуры, что ясно видно из рис. 2. Такой же эффект независимости активационных параметров от температуры наблюдается в квантовых кристаллах гелия при $T \cong 0$ [6, 287; 17]. В них самодиффузия обусловлена уже не тепловым возбуждением атомов, а уменьшением межатомного расстояния при $T \rightarrow 0$ и соизмеримостью его с амплитудой «нулевых колебаний» атомов. При этом функция E_d/k_bT , определяющая изменение величины x_d по формуле (7), имеет вид

$$\lim_{\frac{\Theta_{e0}}{T} \rightarrow \infty} \left(\frac{E_d}{k_bT} \right) = \frac{2E_{d1}}{k_b\Theta_{e0}} = \frac{3mc_0^2k_b\Theta_{e0}}{(2\pi\hbar k_p^{1/3})^2}. \quad (29)$$

Аналогичное сближение амплитуды тепловых колебаний атомов с величиной межатомного расстояния происходит и при сжатии кристалла в области $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$. Но здесь квантовые эффекты усиливаются не за счет изобарического уменьшения температуры в отношении Θ_{e0}/T , а вследствие сильного роста величины Θ_{e0} при изотермическом сжатии кристалла. Однако при барическом туннелировании функция $c_0^2\Theta_{e0}$ уменьшается при сжатии в области $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$.

Отметим, что на возможность перехода вещества в состояние квантовой жидкости при сверхсильном сжатии кристалла в области низких температур было указано в работе В.И. Марченко [18].

Вместе с тем при сжатиях до величин $(V/V_0)_{\min} < V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ поверхностная энергия имеет отрицательное значение. В таких условиях кристалл стремится любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность, свободную или межкристаллитную, что вызывает усиление процессов, приводящих к фрагментации кристалла. Флуктуационно отделившийся от кристалла и образовавший поверхность нанокристалл в таких условиях будет испытывать дополнительное «поверхностное» давление [6, гл. 6; 19], которое еще более сожмет флуктуационно отделившийся нанокристалл. Это приведет к самосжатию образующихся при фрагментации нанокристаллов и к освобождению некоторого пространства между нанокристаллами. Образующееся при этом «нанодисперсное» состояние вещества будет текучим, подобно жидкой фазе: оно примет форму сосуда, в котором находится. Таким образом, при сверхвысоких давлениях реализуется экзотермический процесс диспергирования макрокристалла на нанокристаллы, который, с одной стороны, приводит к резкому росту плотности образующихся нанокристаллов, а с другой – к резкому уменьшению вязкости образовавшейся «нанодисперсной» среды [20].

Исходя из данного эффекта барической фрагментации, мы выдвинули гипотезу, согласно которой наблюдающиеся на границе нижней мантии и верхнего ядра Земли (на глубине 2900 km) эффекты (резкое увеличение плотности, рост электропроводности с одновременным падением скорости

сейсмических волн и вязкости вещества) можно объяснить переходом вещества в «нанодисперсное» текучее состояние под влиянием высоких P - T -условий [6, гл. 6; 12].

Легко понять, что при фрагментации возрастает роль межкристаллитной самодиффузии [8, гл. 4], что неизбежно ведет к увеличению эффективного коэффициента самодиффузии. Например, для металлов с ОЦК-структурой отношение энергий активации самодиффузии по границам зерен (E_g) и в объеме равно [8, гл. 4]: $E_g/E_d = 0.55-0.7$. Причем при плавлении всех металлов при $P = 0$ величина коэффициента межкристаллитной самодиффузии практически равна коэффициенту самодиффузии в объеме жидкого металла: $D_g \cong 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. При переходе к нанокристаллическим средам коэффициент самодиффузии еще более возрастает [8, гл. 6].

Поэтому полученные здесь результаты для изотерм $D_f(V/V_0)$ при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ можно считать минимально возможными, справедливыми при отсутствии барической фрагментации кристалла. Отклонение измеренной изотермической зависимости $D_f(P)$ от зависимости, полученной здесь, можно использовать как для индикации барической фрагментации, так и для оценки роли межкристаллитной самодиффузии в эффективной подвижности атомов по дисперсной среде.

8. Выводы

1. Разработана методика и рассчитаны изотермические зависимости активационных параметров для образования вакансий и для самодиффузии в ОЦК-железе при всестороннем сжатии до $V/V_0 = 0.001$ при $T = 300$ и 3000 К.

2. Показано, что если при $V/V_0 > (V/V_0)_{min}$ происходит подавление активационных процессов при изотермическом сжатии и их усиление при изохорическом нагреве, то при $V/V_0 < (V/V_0)_{min}$ активационные процессы в кристалле при изотермическом сжатии усиливаются, и активационные параметры не зависят от температуры. Это обусловлено квантовыми эффектами: при сверхсильном сжатии межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к подбарьерному туннелированию атома в соседние ячейки.

3. Рассчитаны изотермические зависимости удельной поверхностной энергии для ОЦК-железа при всестороннем сжатии до $V/V_0 = 0.001$ и при $T = 300$ и 3000 К. Показано, что при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ поверхностная энергия имеет отрицательное значение, что должно стимулировать процесс фрагментации кристалла, который, с одной стороны, приводит к росту плотности образующихся нанокристаллов, а с другой – к уменьшению вязкости образовавшейся нанодисперсной среды и к росту в ней подвижности атомов.

4. Оценена изотермическая зависимость давления в ОЦК-железе при его сжатии до $V/V_0 = 0.001$ при температурах $T = 300$ и 3000 К. На основе полученных изотерм оценены давления в характерных точках зависимостей активационных параметров и поверхностной энергии ОЦК-железа.

5. Указано, что наблюдающиеся на границе нижней мантии и верхнего ядра Земли эффекты (резкое увеличение плотности и электропроводности с одновременным падением скорости сейсмических волн и вязкости вещества) можно объяснить переходом кристаллического вещества в «нанодисперсное» текучее состояние при высоких давлениях и температурах, присущих границе нижней мантии и верхнего ядра Земли.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

1. *Твердые тела под высоким давлением*, В. Пол и Д. Варшауэр (ред.), Мир, Москва (1966) [*Solids under Pressure*, W. Paul, D.M. Warschauer (eds.), McGraw-Hill Book Company, N.Y. (1963)].
2. *С.М. Стишов*, УФН **171**, 229 (2001).
3. *И.В. Валикова, А.В. Назаров*, ФММ **109**, 237 (2010).
4. *М.Н. Магомедов*, Физика и техника полупроводников **42**, 1153 (2008).
5. *М.Н. Магомедов*, Физика и техника полупроводников **44**, 289 (2010).
6. *М.Н. Магомедов*, Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах, Физматлит, Москва (2010).
7. *Л. Жирифалько*, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975) [*L.A. Girifalco, Statistical Physics of Materials*, J. Wiley and Sons Ltd., N.-Y. (1973)].
8. *Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев*, Диффузия атомов и ионов в твердых телах, МИСИС, Москва (2005).
9. *М.Н. Магомедов*, Теплофизика высоких температур **44**, 518 (2006).
10. *М.Н. Магомедов*, ФТТ **45**, 33 (2003).
11. *М.Н. Магомедов*, ФТТ **46**, 924 (2004).
12. *М.Н. Магомедов*, Альтернативная энергетика и экология № 11, 127 (2007); № 6, 82 (2010).
13. *А.И. Фунтиков*, Теплофизика высоких температур **41**, 954 (2003).
14. *В.Н. Жарков, В.А. Калинин*, Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, Наука, Москва (1968) [*V.N. Zharkov, V.A. Kalinin, Equations of State for Solids at High Pressures and Temperatures*, Consultants Bureau, N.Y. (1971)].
15. *А.И. Темроков*, в сб.: Экстремальные состояния вещества, В.Е. Фортов, Е.А. Кузьменков (ред.), ИВТАН, Москва (1991).
16. *А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Б.В. Хаев*, Теплофизика высоких температур **35**, 386 (1997).
17. *М.Н. Магомедов*, Письма в ЖТФ **28**, № 10, 64 (2002).
18. *В.И. Марченко*, Письма в ЖЭТФ **87**, 245 (2008).
19. *М.Н. Магомедов*, ФТТ **52**, 1206 (2010).
20. *Е.Г. Фатеев*, ЖТФ **75**, № 2, 53 (2005).

М.Н. Магомедов

ПРО САМОДИФУЗИЮ В КРИСТАЛЛЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЕЛИКИХ ТИСКАХ

На основі парного потенціалу міжатомної взаємодії типу Мі–Ленарда–Джонса розраховано залежності параметрів утворення вакансій і самодифузії від величини стиснення ОЦК-заліза вздовж ізотерм 300 і 3000 К. Показано, що при відносній зміні об'єму в області $1 > V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$ відбувається зменшення коефіцієнта самодифузії при ізотермічному стисненні та його збільшення при ізохоричному нагріві. Але при $V/V_0 = (V/V_0)_{\min} = 0.0549$ коефіцієнт самодифузії досягає мінімуму. При $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ відбувається посилення самодифузії, причому тут коефіцієнт самодифузії не залежить від температури. Це обумовлено квантовим підбар'єрним тунелюванням атомів по об'єму кристала. Показано, що при $V/V_0 < (V/V_0)_{\text{fr}}$ поверхнева енергія має негативне значення, що повинно стимулювати процес фрагментації кристала, причому $(V/V_0)_{\text{fr}} > (V/V_0)_{\min}$. Оцінено ізотермічну залежність тиску в ОЦК-залізі при його стисненні до $V/V_0 = 0.001$. На основі отриманих ізотерм оцінено тиск в характерних точках баричних залежностей параметрів самодифузії та поверхневої енергії.

Ключові слова: самодифузія, тиск, вакансії, температура Дебая

M.N. Magomedov

ON THE SELF-DIFFUSION IN A CRYSTAL OF IRON UNDER HIGH PRESSURE

On the basis of the pair Mie–Lennard–Jones interatomic interaction potential, the compression dependences (V/V_0) of the parameters of the creation of vacancies and self-diffusion for bcc iron along the isotherms at 300 K and 3000 K were calculated. It is shown that in the range of $1 > V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$, the self-diffusion coefficient is reduced at the isothermal compression, and it is increased at the isochoric heating. But at $(V/V_0)_{\min} = 0.0549$, the self-diffusion coefficient reaches the minimum. Below $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$, the increase of self-diffusion occurs at compression, moreover the self-diffusion coefficient does not depend on the temperature here. This fact is determined by the quantum under-barrier tunneling of atoms through the volume of the crystal. It is shown that below $V/V_0 \leq (V/V_0)_{\text{fr}}$, the surface energy is negative, so the process of the crystal fragmentation should be stimulated at $(V/V_0)_{\text{fr}} > (V/V_0)_{\min}$. The isothermal dependence of the pressure for bcc iron is evaluated under compression to $V/V_0 = 0.001$. On the base of the received isotherms, the pressure at the characteristic points of the baric dependences of the parameters of self-diffusion and surface energy are evaluated.

Keywords: self-diffusion, pressure, vacancies, the Debye temperature

Fig. 1. The dependences of Θ , γ and q functions versus V/V_0 for bcc-Fe. The solid lines are our calculations. The other lines are the dependences from (26) with the values mentioned in the text

Fig. 2. The isothermal compression dependence of the logarithm of the self-diffusion coefficient of bcc-Fe calculated with using potential (24) by Eq. (10). The solid line is the isotherm at $T = 300$ K, the dashed line is the isotherm at $T = 3000$ K

Fig. 3. The isothermal compression dependence of the specific (per unit of surface) surface energy for (100) plane of bcc-Fe: the solid line is the isotherm at $T = 300$ K, the dashed line is the isotherm at $T = 3000$ K. It is seen that with the increase of the temperature, the fragmentation condition (i.e. $\sigma \leq 0$) is achieved under smaller compression

Fig. 4. The compression isotherms of the thermal state equation for bcc-Fe calculated with potential (24) by Eqs. (19)–(23) (a) and the region of intersection of the calculated isotherms with the elastic isotherm (28) for HCP- ϵ -Fe (δ): the solid line is the isotherm at $T = 300$ K, the dashed line is the isotherm at $T = 3000$ K, the dotted line is the elastic isotherm (28) for HCP- ϵ -Fe, the dash-dotted line is the elastic isotherm (28) for FCC- γ -Fe from [13]. The description of curves see in the text