

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИРОТА

К ТЕОРИИ ПОЛИМОРФИЗМА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 XII 1947)

Наличие полиморфизма у того или иного вещества свидетельствует о том, что его кристаллическая структура является чувствительной к сравнительно небольшим изменениям параметров равновесия, и что существует энергетически близкий к исходному иной способ размещения атомов (¹). Поэтому относительно незначительное изменение атомных размеров, энергии и характера межуатомного взаимодействия может привести к изменению структуры. Например, у ионных соединений явление полиморфизма наблюдается наиболее часто в тех случаях, когда отношение радиусов аниона и катиона лежит на грани между предельными значениями отношений, характерных для определенных типов кристаллических структур. Рассмотрение распространенности явления полиморфизма среди простых тел в развернутой периодической таблице элементов (например по Ю. Томсону и Н. Бору) показывает, что явление полиморфизма наиболее часто встречается среди элементов, расположенных в средней части периодической таблицы, т. е. как раз в той ее части, где наиболее заметно изменяется характер межуатомной связи, а также среди элементов переходной группы. Пользуясь обычной терминологией, с этой точки зрения явление полиморфизма может быть также связано с изменением валентности.

В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением существующей связи между характером температурной зависимости теплоемкости и явлением полиморфизма у простых твердых тел при достаточно высоких температурах, находящихся в согласии с законом Дюлонга и Пти, исключив из рассмотрения элементы переходной группы. При этом мы будем рассматривать только энантиоморфные превращения при постоянном нормальном давлении. С термодинамической точки зрения явление обратимого полиморфизма происходит в том случае, когда кривая свободной энергии низкотемпературной модификации α с большей энергией решетки в функции температуры пересекает кривую свободной энергии другой кристаллической модификации β с меньшей энергией решетки, и т. д. Из определения свободной энергии следует, что температурный ход ее для данной модификации α твердого простого тела определяется температурной зависимостью теплоемкости:

$$F_{\alpha} = -E_{\alpha} + \int_0^T c_{v\alpha} dT - T \int_0^T \frac{c_{v\alpha}}{T} dT, \quad (1)$$

где $E_{\alpha} = -U_{0\alpha}$ — энергия решетки модификации α при абсолютном нуле, $c_v = c_v(T)$ — теплоемкость при постоянном объеме. Или, используя

соотношение Гиббса — Гельмгольца, выражение для свободной энергии пишут в ином виде:

$$F_{\alpha} = -E_{\alpha} + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_{v\alpha} dT, \quad (2)$$

откуда следует, что величина свободной энергии модификации α при каждой данной температуре определяется энергией кристаллической решетки E_{α} , величиной и температурной зависимостью теплоемкости, а температурный ход кривой F_{α} определяется исключительно теплоемкостью $c_{v\alpha}$. Как известно, мерой скорости нарастания свободной энергии с температурой является энтропия, зависящая исключительно от теплоемкости:

$$\frac{dF}{dT} = -S = - \int_0^T \frac{c_v}{T} dT.$$

Таким образом, из предыдущего следует, что у низкотемпературной модификации α при каждой данной температуре, по крайней мере вплоть до температуры равновесного фазового перехода, энтропия (S_{α}) по абсолютной величине всегда меньше, чем у высокотемпературной модификации β при тех же температурах.

Переход одной модификации α в другую β в равновесных условиях означает переход через точку пересечения ($F_{\alpha} = F_{\beta}$) кривых свободных энергий этих модификаций как функций температуры. Температура точки пересечения есть критическая температура фазового перехода. Если допустить, что теплоемкости разных модификаций данного вещества имеют одну и ту же функциональную зависимость от температуры, отличающуюся лишь величиной характеристической температуры, например $c_{v\alpha} = D_3(T/\theta_{\alpha})$, $c_{v\beta} = D_3(T/\theta_{\beta})$, т. е. они выражаются функциями Дебая для трехмерного изотропного случая, причем $\theta_{\alpha} < \theta_{\beta}$, то наличия точки пересечения кривых свободных энергий можно ожидать лишь в том случае, если по абсолютной величине энергия решетки $E_{\alpha} > E_{\beta}$, чего не может быть. В действительности, для трехмерного изотропного случая условию $E_{\alpha} > E_{\beta}$ отвечает условие $\theta_{\alpha} > \theta_{\beta}$, т. е. большему значению энергии решетки и, следовательно, большему значению энергии межатомной связи отвечает большая характеристическая температура и соответственно менее крутой подъем кривой свободной энергии с повышением температуры. Низкотемпературной модификации в этом случае соответствует более высокая характеристическая температура. Кривые свободной энергии в этом случае пересекаться не могут.

Из отмеченного обстоятельства вытекает важный вывод: у одного и того же вещества не могут существовать две или несколько равновесных аллотропических модификаций, если каждая из них обладает одинаковой функциональной зависимостью теплоемкости от температуры. Это также означает, что в пределах дебаевской теории теплоемкости для трехмерного изотропного случая невозможно объяснить явление полиморфизма с точки зрения термодинамических соотношений.

С рассматриваемой точки зрения явление полиморфизма возможно лишь в том случае, если при переходе от одной температурной модификации к другой происходит изменение характера функциональной зависимости теплоемкости от температуры^(2,3). Наиболее вероятными причинами, которые могут привести к изменению характера темпера-

турной зависимости теплоемкости решетки, является изменение анизотропии межуатомного силового поля и, соответственно, мерности распространения упругих волн в кристаллической решетке. Это обстоятельство анализировалось нами ранее (3). Одновременно и независимо от нас В. В. Тарасов в ряде статей рассмотрел возможность применения одномерной и двумерной модели твердого тела с целью объяснения своеобразного хода теплоемкости высокополимеров (4). Анизотропия межуатомного силового поля обуславливается различием энергии связи между атомами по разным направлениям, что в известном смысле может быть охарактеризовано формой атомов, а также различием размеров атомов простого твердого тела в структурно неэквивалентных позициях. Различие размеров может быть связано с различием энергетических состояний атомов, например с разной степенью ионизации атомов, находящихся на структурно неэквивалентных позициях. Возможно, что этим объясняется существование решетки объемно-центрированного куба у щелочных и некоторых других металлов.

Изменение характера температурной зависимости теплоемкости в результате изменения анизотропии силового межуатомного поля имеет очевидным следствием изменение характера температурной зависимости внутренней энергии, энтропии и свободной энергии. Характеристическая температура в общем случае отвечает наибольшей характеристической частоте и, следовательно, наибольшей энергии связи. Если по равным направлениям энергия связи может быть представлена в виде трехосного эллипсоида в общем случае, или шара в трехмерном случае, то характеристическая температура определится большей полуосью эллипсоида. При этом мы делаем естественное предположение, что величина квази-упругой силы при равных значениях малого смещения атома пропорциональна энергии связи. Отсюда следует, что при равенстве характеристических температур разных модификаций одного и того же простого тела энергия кристаллической решетки будет тем меньше, чем меньше мерность распространения упругих волн в кристаллической решетке.

Скорость увеличения свободной энергии в зависимости от температуры при одних и тех же значениях характеристической температуры тем больше, чем меньше мерность или, соответственно, чем больше анизотропия кристаллической решетки. Во всех случаях кривые свободной энергии с увеличением характеристической температуры идут ниже, причем чем выше мерность, тем значительнее влияние изменения характеристической температуры на изменение хода кривых свободных энергий. На основании изложенного выше, имея в виду лишь колебательную теплоемкость решетки, можно прийти к некоторым выводам относительно условий полиморфизма.

С рассматриваемой точки зрения возможен переход от модификации с более резко выраженной анизотропией, устойчивой при низких температурах, к менее анизотропной модификации, устойчивой при более высоких температурах. При этом характеристическая дебаевская температура в указанном смысле у низкотемпературной модификации

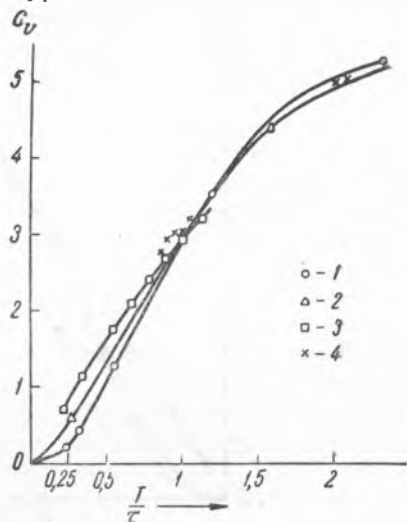


Рис. 1. Кривые теплоемкости белого и серого олова. 1 — Sn белое, 2 — Sn серое, 3 — S ромбическое, 4 — S моноклин

всегда должна быть выше, чем у высокотемпературной. Это положение становится очевидным, если учесть, что низкотемпературная, более анизотропная модификация обладает большей энергией кристаллической решетки. Однако вследствие меньшей мерности ход кривой свободной энергии ее более крутой, что и обуславливает существование точки пересечения — критической температуры. С этой же точки зрения существование более анизотропной модификации в качестве высокотемпературной возможно лишь в том случае, если она обладает большей характеристической дебаевской температурой в указанном смысле, чем низкотемпературная, менее анизотропная модификация. Но для окончательного решения вопроса, в каких пределах последний случай возможен, необходимо количественно рассмотреть связь между

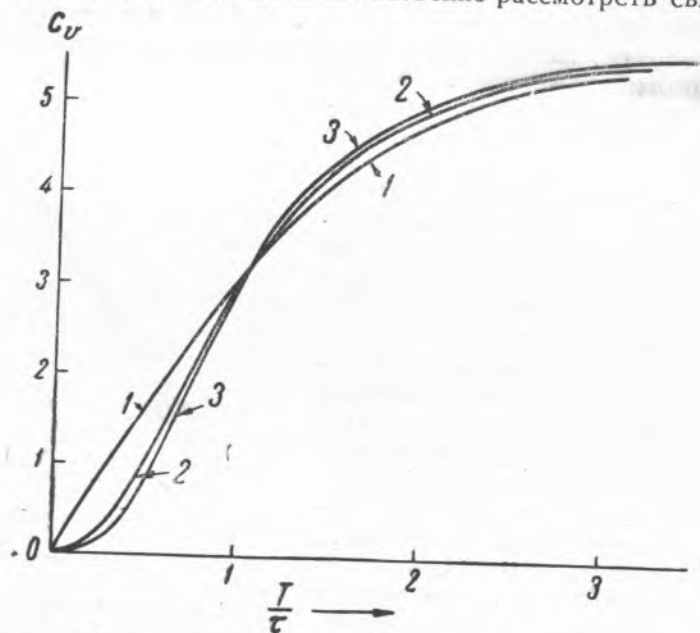


Рис. 2. Кривые теплоемкости по Дебаю: 1 — для одномерной, 2 — для двумерной, 3 — для трехмерной модели твердого тела

дебаевской характеристической температурой и энергией кристаллической решетки для различных степеней анизотропии.

На рис. 1 нами проведены кривые теплоемкости для белого и серого олова, ромбической и моноклинной серы на основании экспериментальных данных, соответственно, Ланге ⁽⁵⁾ и Нернста ⁽⁶⁾ в координатах: число возбужденных степеней свободы в процентах (c) — температура, отнесенная к температуре (τ), при которой возбуждается половина степеней свободы (T/τ).

На рис. 2 показаны кривые дебаевской теплоемкости для одномерной, двумерной и трехмерной модели твердого тела в этих же координатах. Из сопоставления рис. 1 и 2 видно, что при переходе от низкотемпературной модификации к высокотемпературной у серы и у олова действительно происходит изменение мерности в указанном выше смысле.

Поступило
21 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия, 1937. ² G. N. Lewis and J. Gibson, J. Amer. Chem. Soc., 39, No. 12, 2554 (1917). ³ Н. Н. Сирота, ДАН, 47, № 1 (1945).
⁴ В. В. Тарасов, ДАН, 46, № 1 (1945); 46, № 4 (1945); 54, № 9 (1947). ⁵ F. Lange, Z. Phys. Chem., 110, 733 (1924). ⁶ W. Nernst, Ann. d. Phys., (4), 36, 395 (1911).