

# Ротонные возбуждения в конденсированной среде

А.И. Карасевский

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, пр. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина  
E-mail: akaras@imp.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 7 мая 2018 г., опубликована онлайн 28 августа 2018 г.

Показано, что в расплавах вблизи кривой плавления, в многокомпонентных жидкостях, в плотных газах, а также в сверхтекучем гелии однородное состояние среды может быть неустойчивым. В среде могут самопроизвольно образовываться нанокластеры, метастабильная устойчивость которых обусловлена возрастанием ориентационной энтропии при спонтанном вращении наночастиц. При положительной энергии образования наночастиц их концентрация определяется возрастанием конфигурационной энтропии системы. Подобно вакансиям в кристаллах, ротонные кластеры являются структурными дефектами расплава.

Ключевые слова: нанокластеры, расплавы, термодинамическое равновесие.

## 1. Введение

Представление о ротонных возбуждениях было введено Л.Д. Ландау в 1947 году для объяснения экспериментальных данных по термодинамическим свойствам жидкого гелия II (см., например, [1–3]). При этом ротонные возбуждения рассматривались как идеальный бoльцмановский газ с параболическим законом дисперсии, параметры которой подбирались из эксперимента. Однако оставалась невыясненной возможность существования этого типа возбуждений в других конденсированных средах.

Хорошо известно, что спонтанно возникшие дисперсные частицы в среде должны быть неустойчивы [4]. Это обусловлено положительной работой, которая выполняется средой для создания поверхности и объема частицы. Однако многочисленные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования металлических расплавов [5–7], аморфных металлических лент [8,9], плотных газов [10–12] и др. показывают наличие в среде метастабильных наноразмерных кластеров.

## 2. Нанокластеры в расплаве

Когда в однокомпонентном расплаве вблизи кривой плавления спонтанно образуется  $N^0$  наночастиц низкотемпературной кристаллической фазы, которые могут вращаться вокруг своего центра тяжести, изменение термодинамического потенциала системы можно записать в виде [13,14]

$$\Delta F = W(N^0) + N^0 \{ \Delta\mu N_s + \sigma_{sl} S + F_{\text{rot}}(\omega, T) \}. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$ ,  $\mu_l$  и  $\mu_s$  — химические потенциалы атомов в жидкой и твердой фазах,  $\sigma_{sl}$  — поверхностная энергия межфазной границы,  $F_{\text{rot}}(\omega, T)$  — изменение термодинамического потенциала, обусловленное вращением наночастицы,  $N_s$  и  $N_l$  — число атомов в наночастице и в расплаве. В (1) принято во внимание постоянство общего числа атомов  $N = N_l + N^0 N_s$ , величиной  $W(N^0)$  определяется вклад в (1) конфигурационной энтропии наночастиц в расплаве. В случае сферической частицы радиуса  $l$  и плотности  $\rho$ ,  $N_s = 4\pi\rho l^3/(3m)$ , где  $m$  — масса атома,  $S = 4\pi l^2$  — площадь поверхности частицы.

Выражение в фигурных скобках в (1) — свободная энергия образования наночастицы в расплаве:

$$F(\omega, T) = \Delta\mu N_s + \sigma_{sl} S + F_{\text{rot}}(\omega, T). \quad (2)$$

### 2.1. Вращение наночастиц в среде

Наночастицы в среде являются статистическими объектами, вращение которых приводит к понижению их свободной энергии. Вследствие трения со средой максимальное значение частоты вращения наночастицы ограничено, и при вычислении статистического интеграла интегрирование по проекциям вращения необходимо проводить в конечных пределах. В этом случае для вращательной части свободной энергии сферической частицы получаем

$$F_{\text{rot}}(\omega, T) = -k_B T \ln \frac{\sqrt{8\pi} (Ik_B T)^{3/2}}{\sigma_a \hbar^3} - 3k_B T \ln(\text{Erf}(\sqrt{\chi})), \quad (3)$$

где

$$\text{Erf}(\sqrt{\chi}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\chi}} e^{-x^2} dx, \quad \chi = \frac{I}{2k_B T} \omega^2, \quad (4)$$

$\omega$  — частота вращения наночастицы,  $I$  — момент инерции наночастицы,  $\sigma_a$  — число физически эквивалентных ориентаций наночастицы, которое в случае кристаллической частицы приближенно равно числу узлов решетки, выходящих на поверхность наночастицы:  $\sigma_a \approx 4\pi l^2/s_a$ , где  $s_a$  — площадь поверхности, приходящаяся на узел. В случае ГЦК кристаллов  $s_a = R^2/2$ , где  $R$  — межатомное расстояние.

В вязкой среде на вращающуюся частицу действуют силы трения, и за время  $\Delta t$  при повороте на угол  $\Delta\varphi = \omega \Delta t$  наночастица выполняет работу

$$\Delta A = M \Delta\varphi, \quad (5)$$

где

$$M = -8\pi\eta l^3 \omega \quad (6)$$

— момент сил трения,  $\eta$  — динамическая вязкость жидкости. Работа вязких сил приведет к изменению кинетической энергии частицы

$$\Delta W_k = I \omega \Delta\omega. \quad (7)$$

В условиях динамического равновесия  $\Delta A = \Delta W_k$ , уравнение, описывающее вращательное движение макроскопического твердого тела в вязкой среде, имеет вид

$$M = I \frac{d\omega}{dt}. \quad (8)$$

Решение (8) можно записать в виде

$$\omega = \omega_0 e^{-t/\tau_R}, \quad (9)$$

где  $\tau_R = I/(8\pi\eta l^3)$  — характерное время частотной релаксации,  $\omega_0$  — начальное значение частоты ( $t=0$ ). Для сферической частицы ( $I = 8\pi\rho l^5/15$ )

$$\tau_R = \frac{\rho}{15\eta} l^2. \quad (10)$$

В случае кластера из атомов аргона в жидком Ar ( $\eta = 2,8 \cdot 10^{-3}$  г/(см·с),  $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>,  $l = 30$  Å)  $\tau_R = 3 \cdot 10^{-12}$  с, что сравнимо с периодом колебаний атомов в жидкости.

Однако вследствие вращения частицы изменяются не только работа сил вязкого трения (5) и кинетическая энергия частицы (7), но и ориентационный вклад наночастицы в свободную энергию (3)

$$\Delta R_{\text{rot}} = \frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial \omega} \Delta\omega. \quad (11)$$

В этом случае условие динамического равновесия  $\Delta A = \Delta W_k + \Delta R_{\text{rot}}$  приводит к уравнению

$$\left( \frac{1}{\chi} - \frac{3}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\chi^{3/2}} \frac{e^{-\chi}}{\text{Erf}(\sqrt{\chi})} \right) \frac{d\chi}{dt} = -\frac{2}{\tau_R}. \quad (12)$$

Для сферической частицы величина

$$\chi = \frac{4\pi\rho}{15k_B T} l^5 \omega^2 \quad (13)$$

степенным образом зависит от размера частицы. Так, для наноразмерных частиц Ar ( $l = 100$  Å,  $T = 84$  К,  $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>,  $\omega = 100$  с<sup>-1</sup>) величина  $\chi = 2 \cdot 10^{-12}$ . При столь малых значениях  $\chi$  уравнение (12) можно решить и определить явную зависимость  $\omega(t)$ :

$$\omega(t) = \frac{\omega_0}{(1-t/\tau_N)^{1/2}}, \quad (14)$$

где  $\tau_N$  — характерное время стабильного вращения наночастицы

$$\tau_N = \frac{3k_B T}{16\pi\eta l^3 \omega_0^2}, \quad (15)$$

$\omega_0$  — начальная частота вращения наночастицы ( $t=0$ ), которая определяется флуктуационными процессами в среде. В качестве примера при  $l = 100$  Å,  $T = 84$  К,  $\eta = 2,8 \cdot 10^{-3}$  г/(см·с),  $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>,  $\omega_0 = 10^2$  с<sup>-1</sup> характерное время  $\tau_N = 24,5$  с.

В начальный момент времени ( $t < \tau_N$ ) частота  $\omega(t)$  плавно возрастает (14), но при  $t \sim \tau_N$  возрастание  $\omega(t)$  становится аномально большим, что приводит к значительному увеличению  $\chi$ . При  $\chi \geq 1$  второе слагаемое в круглых скобках в (12) пренебрежимо мало и возрастание  $\omega(t)$  сменяется, согласно (9), ее экспоненциальным уменьшением и прекращением вращения.

Из (13) следует также, что вследствие сильной зависимости  $\chi$  от  $l$  спонтанное вращение частиц может возникать лишь в случае частиц малых размеров

$$l \leq \frac{1}{\omega^{2/5}} \left( \frac{15k_B T}{4\pi\rho} \right)^{1/5}. \quad (16)$$

Так, при  $T = 84$  К,  $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>,  $\omega_0 = 100$  с<sup>-1</sup> величина  $l \leq 2,5 \cdot 10^{-4}$  см.

С термодинамической точки зрения, возникновение спонтанного вращения наночастицы обусловлено возрастанием ориентационной энтропии [15], удельная величина которой зависит от размера наночастицы, имеет максимум при значении  $l$  порядка нескольких нанометров и быстро спадает при возрастании  $l$ .

Необходимо отметить, что эффект спонтанного вращения наночастиц неоднократно наблюдался в эксперименте. В [16,17] наблюдалось спонтанное вращение наночастиц Bi и Pb в аморфной матрице SiO и в жидком Ga [18]. Спонтанно вращаются также кристал-

лические ядра при плавлении наночастиц Pb [19] и др. Во всех экспериментах отмечалось, что частота вращения наночастиц зависит от размера частиц и температуры, а процесс вращения ограничен во времени, т.е. состояние вращения сменяется состоянием покоя, затем частица снова начинает вращаться.

2.2. Образование дисперсной структуры

Как уже отмечалось, самопроизвольное образование в расплаве участков кристаллической фазы, атомных кластеров в жидких растворах или в плотных газах является маловероятным из-за значительной работы, которую необходимо затратить системе на образование поверхности и объема частицы [4]. В данном разделе показано, что при возможности реализации наночастицами в среде вращательных степеней свободы оптимизируется размер наночастиц и уменьшается свободная энергия их образования. При этом наночастицы, даже при положительной энергии их образования, подобно вакансиям в кристалле, возникают в среде, приводя к возрастанию конфигурационной энтропии системы.

В жидкой фазе вблизи кривой плавления свободную энергию образования кристаллической частицы (2) можно записать в виде

$$F(\omega, l) = \Delta\mu(T)y^3 + \tilde{\sigma}_{sl}y^2 - 13k_B T \ln y - 3k_B T \ln \frac{\omega}{\omega_m}, \tag{17}$$

где  $y = l/R$  — приведенный радиус наночастицы,  $\omega_m = \frac{15}{8\pi^{1/3}} \frac{\hbar}{\rho R^5}$  — характерная частота,  $\tilde{\sigma}_{sl} = 4\pi\sigma_{sl}R^2$  — значение поверхностной энергии наночастицы. В (17) принято во внимание, что  $\sigma_a = 8\pi(l/R)^2$ .

На кривой плавления  $\mu_l(T_m) = \mu_s(T_m)$  и вблизи температуры плавления кристалла  $T_m$  разность химических потенциалов  $\Delta\mu(T)$  может быть разложена в ряд по  $T - T_m$ . В линейном приближении по  $T - T_m$

$$\Delta\mu(T) = \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} \lambda \left( \frac{T}{T_m} - 1 \right), \tag{18}$$

где  $\lambda = T_m(s_l - s_s)$  — теплота плавления на атом,  $s = -\partial\mu / \partial T|_p$  — энтропия на атом. В (18) также учтено, что в ГЦК решетке масса атома  $m \approx \rho R^3 / \sqrt{2}$ .

Равновесное значение радиуса кластера определяется из условия минимума (17) по  $y$

$$3y^3 \Delta\mu(T) + 2\tilde{\sigma}_{sl}y^2 - 13k_B T = 0. \tag{19}$$

Решение уравнения (19) в общем виде достаточно громоздко, однако вблизи кривой плавления  $|\Delta\mu| \ll \tilde{\sigma}_{sl}$  и  $y$  можно записать в виде

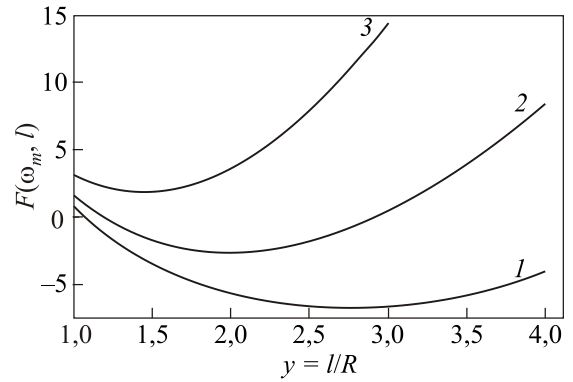


Рис. 1. Зависимость свободной энергии образования кластера аргона от его размера при  $T = 84,5$  К,  $\sigma_{sl} = 0,5$  (J); 1 (2); 2 (3) эрг/см<sup>2</sup>.

$$y = \sqrt{\frac{13}{2}} \sqrt{\frac{k_B T}{\tilde{\sigma}_{sl}}} \left( 1 - \frac{3}{4} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\Delta\mu}{\tilde{\sigma}_{sl}} \left( \frac{k_B T}{\tilde{\sigma}_{sl}} \right)^{3/2} \right). \tag{20}$$

На рис. 1 представлена зависимость изменения свободной энергии образования наночастицы (17) от ее радиуса. Предполагается, что  $\omega(t) = \omega_m$ . Минимумы на кривой  $F(\omega_m, l)$  указывают на возможность спонтанного образования в исходно однородной среде относительно небольших метастабильных ( $F(\omega_m, l_0) > 0$ ) кластеров. Критической величиной, определяющей возможность спонтанного возникновения нанокластеров в средах с легко изменяющимися внутренними параметрами (системы вблизи фазового перехода первого рода, жидкие растворы, плотные газы и т.п.), является  $\sigma_{sl}$ , с возрастанием которой увеличивается энергия образования наночастицы (рис. 2) и уменьшается ее радиус (рис. 3).

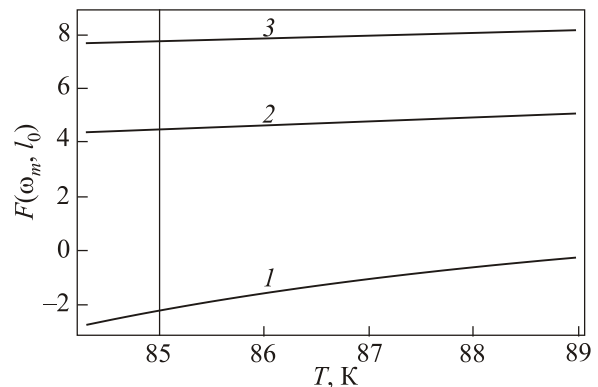


Рис. 2. Зависимость приведенного значения энергии образования нанокластера  $F(\omega_m, l_0)$  от температуры при трех значениях  $\sigma_{sl}$  (см. рис. 1).

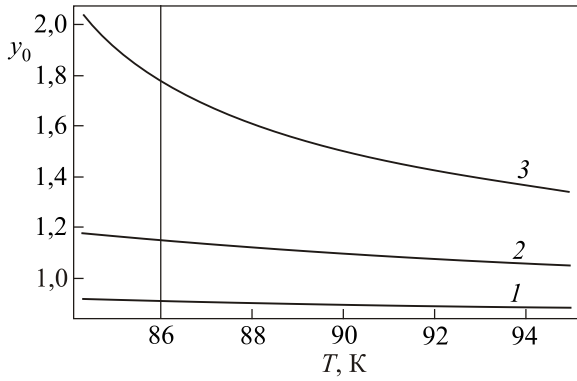


Рис. 3. Равновесный размер наночастицы  $y_0$  в жидком аргоне как функция температуры.

### 3. Ротоны в жидком гелии

Идеальной системой для самопроизвольного возникновения нанокластеров является сверхтекучий гелий в области двухжидкостного состояния. Рассмотрим локальную концентрацию нормальной фазы как легко изменяющийся внутренний параметр, при максимальном возрастании которой формируется нанокластер. Существенно, что вращательный вклад в свободную энергию  $^4\text{He}$  кластера также можно учитывать в классическом приближении, критерием применимости которого является условие, что вращательный квант  $\hbar^2/2I$  гораздо меньше  $k_B T$  [1]:

$$\frac{\hbar^2}{2I k_B T} \ll 1. \quad (21)$$

Для сферического кластера радиусом  $l = 5 \text{ \AA}$ , состоящего из атомов гелия при  $T = 2 \text{ K}$  и плотности среды  $\rho = 0,145 \text{ г/см}^3$ ,  $\hbar^2/(2I k_B T) \approx 0,03$  и кластер содержит 12 атомов. Рассмотрим сверхтекучий гелий в рамках двухжидкостной модели как бинарный раствор сверхтекучей и нормальной компонент, в котором  $c_0(T)$  — концентрация нормальной компоненты, температурная зависимость которой берется из литературы. Тогда работа образования участка неравновесной концентрации равна [20]

$$R_A[c] = \int \left[ \varphi(c) - \varphi(c_0) - \frac{\partial \varphi(c_0)}{\partial c_0} (c - c_0) + \frac{1}{2} \beta (\nabla c)^2 \right] d\mathbf{r}, \quad (22)$$

где  $\varphi(c)$  — плотность термодинамического потенциала раствора, последним слагаемым в (22) принимается во внимание неоднородность концентрации. В приближении идеального раствора

$$\varphi(c) = \frac{k_B T}{v} [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] \quad (23)$$

$$\beta = 0,$$

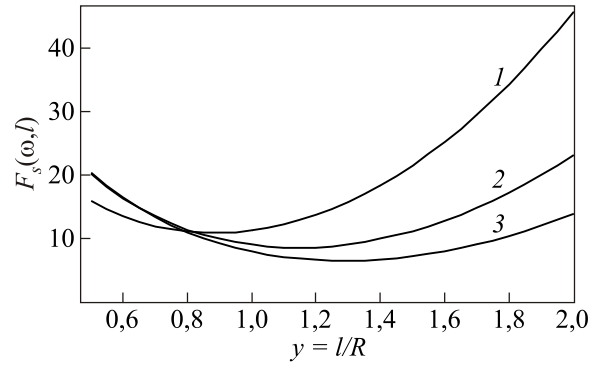


Рис. 4. Зависимость свободной энергии образования нанокластера от его приведенного радиуса  $y$  в  $\text{He II}$  при трех различных температурах: 2,05 (1); 2,0 (2); 1,5 (3) К.

где  $v$  — объем на атом, и

$$R_A[c] = \frac{k_B T}{v} \int \left[ (1-c) \ln \frac{(1-c)}{(1-c_0)} + c \ln \frac{c}{c_0} \right] d\mathbf{r}. \quad (24)$$

Если принять, что кластер состоит из нормальной компоненты раствора ( $c \approx 1$ ), то

$$R_A[c_0] = -k_B T \frac{\Omega}{v} \ln[c_0(T)], \quad (25)$$

где  $\Omega$  — объем кластера. Свободная энергия при образовании кластера в жидкой смеси из сверхтекучей и нормальной компонент равна

$$F_s(\omega, T) = k_B T \ln [c_0^{-1}(T)] y^3 + \sigma y^2 - 13k_B T \ln y - 3k_B T \ln \frac{\omega}{\omega_m}. \quad (26)$$

На рис. 4 приведена энергия образования кластера из нормальной компоненты в  $\text{He II}$  в зависимости от его приведенного радиуса  $y$  при трех различных температурах.

### 4. Заключение

В жидкостях и газообразных средах флуктуации внутренних параметров могут приводить к образованию наноразмерных кластеров, метастабильная устойчивость которых обусловлена спонтанным вращением наночастиц. В качестве таких кластеров могут быть участки неравновесной фазы вблизи линии фазовых переходов первого рода, а также области с сильно измененной концентрацией в растворах или плотных газах. При малом размере кластеров возникает спонтанное вращение частиц относительно центра тяжести, частота которого возрастает со временем. После достижения определенного значения частоты вращение прекращается. С термодинамической точки зрения, возникновение спонтанного вращение наночастицы

обусловлено возрастанием ориентационной энтропии частицы, удельная величина которой зависит от размера наночастицы, имеет максимум при значении  $l$  порядка нескольких нанометров и быстро спадает при возрастании  $l$  [15]. При наличии термодинамических предпосылок к вращению наночастиц, существует множество механизмов, приводящих к спонтанному вращению наночастиц в среде (в качестве обзора см. [21]).

Несмотря на положительное значение энергии образования наночастиц (рис. 1, 2, 4), образование наночастиц в среде (подобно вакансиям в кристалле) приводит к возрастанию конфигурационной энтропии системы, т.е. при определенной концентрации является термодинамически выгодным. Таким образом, спонтанно возникшие наночастицы в среде являются своеобразными структурными дефектами системы.

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая механика*, Наука, Москва (1968).
2. И.М. Халатников, *Теория сверхтекучести*, Наука, Москва (1971).
3. Р. Фейнман, *Статистическая механика*, Мир, Москва (1975).
4. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкости*, Наука, Москва (1975).
5. А.В. Романова, *Металлофизика*, Наукова думка, Киев (1971), вып. 37, с. 3.
6. R. Hezel and S. Steeb, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1085 (1970).
7. Я.И. Дутчак, *Рентгенография чистых металлов*, Вища школа, Львов (1977), с. 162.
8. A. P'inskii, I. Kaban, W. Hoyer, A. Shpak, and L. Taranenko, *J. Non-Cryst. Solids* **347**, 39 (2004).
9. I. Kaban, S. Gruner, W. Hoyer, A. P'inskii, and A. Shpak, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 1979 (2007).
10. Б.М. Смирнов, *УФН* **173**, 609 (2003).
11. Г.Н. Макаров, *УФН* **180**, 185 (2010).
12. Б.М. Смирнов, *УФН* **181**, 713 (2011).
13. А.И. Карасевский, *Philos. Mag.* **95**, 1717 (2015).
14. А.И. Карасевский, *Металлофиз. новейшие технол.* **38**, 141 (2016).
15. А.И. Карасевский, *Philos. Mag. Lett.* **97**, 66 (2017).
16. A. Be'er, R. Kofman, F. Phillipp, and Y. Lereah, *Phys. Rev. B* **74**, 224111 (2006).

17. A. Be'er, R. Kofman, F. Phillipp, and Y. Lereah, *Phys. Rev. B* **76**, 075410 (2007).
18. A. Be'er, R. Kofman, and Y. Lereah, *Centr. Eur. J. Phys.* **8**, 1 (2010).
19. T. Ben David, Y. Lereah, G. Deutscher, R. Kofman, and P. Cheyssac, *Philos. Mag. A* **71**, 1135 (1995).
20. М.А. Кривоглаз, *УФН* **111**, 617 (1973).
21. D. Chowdhury, *Resonance* **10**, 63 (2005).

## Ротонні збудження в конденсованому середовищі

А.І. Карасевський

Показано, що в розплавах поблизу кривої плавлення, в багатоконпонентних рідинах, щільних газах, а також надплинному гелію однорідний стан середовища може бути нестійким. В середовищі можуть спонтанно утворюватись нанокластери, метастабільна стійкість яких обумовлена зростанням орієнтаційної ентропії при спонтанному обертанні наночастинок. При позитивній енергії утворення наночастинок їх концентрація визначається зростанням конфігураційної ентропії системи. Подібно вакансіям в кристалах ротонні кластери є структурними дефектами розплаву.

Ключові слова: нанокластери, розплави, термодинамічна рівновага.

## Roton excitations in a condensed medium

A.I. Karasevskii

In the article it has been shown that in the melt near melting curve, in the many component liquids, dense gases and superfluid liquids the homogeneous state of the medium can be unstable. In a medium, nanoclusters can spontaneously form whose metastable stability is due to an increase in the orientational entropy during spontaneous rotation of nanoparticles. With a positive nanoparticle formation energy, their concentration is determined by the increase in the configuration entropy of the system. Similar the vacancies in crystals, roton clusters are structural defects of a melt.

Keywords: nanoclusters, melts, thermodynamic equilibrium.