

Краткие сообщения

Уединенная сферическая примесь в кристалле благородных газов

М.А. Стржемечный¹, В.В. Данчук^{1,2}, И.В. Легченкова¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: strzhemechny@ilt.kharkov.ua

²Exact Sciences Faculty, Department of Physics, Ariel University, POB 3, 407000, Ariel, Israel

Статья поступила в редакцию 19 июня 2017 г., опубликована онлайн 27 августа 2017 г.

Для объяснения экспериментально наблюдаемых аномалий в структурных характеристиках слабых твердых растворов аргона в криптоне проведен расчет положений атомов в сферическом кластере криптона, состоящем из 9 слоев атомов, в центре которого расположен атом аргона. Взаимодействие описывалось потенциалом Ленард–Джонса. Рассчитан объем замещения атома аргона в кристалле криптона ω . Показано, что значение ω примерно в два раза меньше, чем это следует из стандартных оценок. Этот эффект объясняется тем, что первая координационная сфера атомов криптона при сжатии испытывает дополнительное отталкивание, вызванное сближением стремящихся внутрь атомов криптона.

Для пояснення аномалій, які спостерігаються експериментально в структурних характеристиках слабких твердих розчинів аргону у криптоні, проведено розрахунки положень атомів у сферичному кластері криптону, який складається з 9 шарів атомів з атомом аргону в центрі. Взаємодія описувалася потенціалом Ленард–Джонса. Розраховано об'єм заміщення атома аргону в кристалі криптону ω . Показано, що значення ω приблизно в два рази менше, ніж це впливає зі стандартних оцінок. Цей ефект пояснюється тим, що перша координаційна сфера атомів криптону під час стиснення зазнає додаткове відштовхування, яке викликане зближенням атомів криптону, що намагаються зсунутися всередину.

PACS: 61.66.Vi Элементарные твердые тела;

61.72.Ji Точечные контакты (вакансии, внедренные атомы, центры окраски и т.д.), дефектные кластеры.

Ключевые слова: кристалл криптона, примесь аргона, объем замещения, потенциал Ленард–Джонса.

1. Введение

Успешное теоретическое описание равновесных свойств смешанных кристаллических систем базируется на нескольких общепринятых постулатах, к которым, в частности, относится эмпирическое правило Вегарда, оперирующее с параметрами решетки. Однако, в действительности морфология и структура криосплавов сильно зависит от процедуры выращивания образцов. В качестве примера нетривиальных морфологических результатов можно привести данные о твердых аргон-криптоновых смесях [1].

Общепринятым результатом относительно удельных объемов твердых смесей благородных газов, в том

числе и сплавов аргон–криптон, является вывод о том, что при определенных режимах осаждения [2,3] достигается регулярная растворимость во всем интервале взаимных концентраций.

Уникальной особенностью слабых растворов благородных газов является возможность экспериментально определить значения избыточного объема на примесь, которые можно сравнить с выводами различных микроскопических теорий [4]. При концентрациях примеси выше 5% теория оперирует со свойствами парных и более крупных кластеров. В качестве примера можно привести анализ структурных данных [5,6] для растворов CO₂–Ar и CO₂–Kr в рамках кластерного приближения.

Прецизионные электронографические исследования регулярных растворов Ag–Kr в области предельно малых концентраций аргона выявили заметные отклонения от правила Вегарда. Часть этих результатов была доложена на молодежной конференции в Харькове [7]. Полностью эти данные будут опубликованы вскоре [8].

По этой причине мы решили провести расчет избыточного объема на примесь аргона в кристалле криптона при ее малой концентрации, используя потенциал Ленард–Джонса, который считается достаточно адекватным для описания твердотельных систем на основе благородных газов. Главной целью настоящей работы является оценка вклада, обязанного дальнедействующим силам притяжения.

В структурных измерениях первичным результатом являются параметры решетки. Поскольку более физической характеристикой является объем, мы будем иметь дело именно с этой величиной. При малых концентрациях примеси для удельного объема на частицу справедливо очевидное соотношение:

$$\bar{v} \approx v_0(1-x) + v_1x; \quad x \ll 1, \quad (1)$$

где $\bar{v}(x)$ — средний удельный объем (на частицу), x — концентрация примеси твердого раствора; v_0 — удельный объем для чистого кристалла, v_1 — удельный объем, характеризующий одиночную примесь. Относительный объем смещения на примесь ω в регулярных растворах определяется как

$$\omega = \frac{1}{v_0} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x}. \quad (2)$$

Считается [9], что хорошим приближением является оценка, в которой межчастичные расстояния пропорциональны параметру Ленард–Джонсона σ . Поэтому удельный объем смещения на частицу примеси при этом подходе близок к следующей оценке:

$$\omega_{LJ} = v_1 / v_0 - 1 \approx (\sigma_1 / \sigma_0)^6 - 1. \quad (3)$$

Рассчитанные ниже объемы смещения будут сравниваться с этой величиной.

В наших вычислениях использовался потенциал Ленард–Джонса в виде

$$U(\rho) = 4 \left[1/\rho^{12} - 1/\rho^6 \right], \quad (4)$$

где безразмерное расстояние ρ нормировано на известный пространственный параметр σ_{Kr} для взаимодействия между атомами криптона и $\bar{\sigma} \equiv (\sigma_{Kr} + \sigma_{Ar})/2$ для описания взаимодействия между атомом аргона и атомом криптона. Аналогично, для энергетических параметров будут использоваться ϵ_{Kr} и $\bar{\epsilon} \equiv \sqrt{\epsilon_{Kr} \epsilon_{Ar}}$. Расчет проводился для девяти координационных сфер, т.е. для сферического кластера криптона, в центре которого находился атом аргона. Полное число частиц в кластере 177; его диаметр составляет около 22 Å.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена в безразмерном виде зависимость степени сжатия (смещения) Δ от радиуса R координационной сферы для классического (т.е. без учета квантовых эффектов) кластера криптона с атомом аргона в его центре. Эта зависимость в аналитическом виде аппроксимировалась функцией

$$\Delta(R) \propto 1/R^2. \quad (5)$$

Выбор вида зависимости однозначно навязывается очевидным физическим соображением, что интеграл по поверхности достаточно далекой сферы должен стремиться к константе, которая определяет избыточный объем на примесь.

Оценим величину изменения объема на одну частицу примеси аргона

$$\delta V = 4\pi R^2 \Delta_{\text{asym}}. \quad (6)$$

Здесь $\Delta_{\text{asym}} = C [\sigma_{Kr} / R]^2$ с константой C , численное значение которой приведено на рис. 1. Результирующая оценка для изменения объема на частицу примеси составляет

$$\delta V \equiv \omega (\text{Ar in Kr}) \approx -0,0905, \quad (7)$$

что нужно сравнивать со значением, вытекающим из параметров Ленард–Джонса, и равным $-0,1706$. Таким образом, наши расчеты показывают, что более адекватное теоретическое значение для избыточного объема смещения аргона в криптоне почти в два раза меньше, чем в общепринятой оценке согласно (3). Основная физическая причина этого эффекта состоит в том, что сдвигу внутрь ближайшей координационной сферы криптона противодействует нарастающая со сжатием сила отталкивания между «движущимися вовнутрь» атомами криптона в указанной сфере.

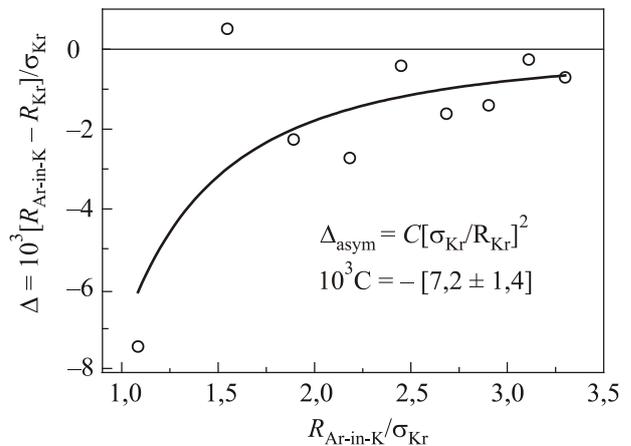


Рис. 1. Смещение Δ как функция расстояния от центра сферического кластера криптона, в центре которого помещен атом аргона.

3. Выводы

В результате расчета координат частиц в обсуждаемом типе примесных кластеров (аргон в криптоне) с учетом дальнедействующих сил притяжения в потенциале Ленард–Джонса показано, что средние межатомные расстояния даже в не очень больших кластерах (не говоря уже о массивных кристаллитах) заметно отличаются от общепринятых теоретических значений, оцениваемых в рамках приближения ближайших соседей.

Выяснена физическая причина сильного отклонения значений удельных объемов слабых растворов аргона в криптоне от результатов в рамках оценок согласно упрощенной теории. Представленные расчеты демонстрируют, что в этом случае первая координационная сфера криптона смещается к центру на значительно меньшее (примерно в два раза) расстояние по сравнению с общепринятыми оценками. Это происходит в результате быстрого нарастания сил отталкивания между стремящимися внутрь атомами криптона первой координационной сферы, что препятствует ее большому сдвигу к центру.

Что касается обратной ситуации (атом криптона в кластере аргона), в которой гостевая частица больше регулярной, мы не ожидаем сильных отклонений от оценок, следующих из простых комбинаторных соображений.

Результаты этой статьи были доложены [10] на XI международной конференции Cryocrystals and Quantum Crystals (Турку, Финляндия, 2016).

Авторы благодарят А.А. Солодовник и Н.С. Мисько-Крутик за стимулирующее обсуждение экспериментальных данных. Кроме того, авторы признательны С.Б. Феодосьеву за ценное обсуждение результатов статьи.

Работа выполнялась в соответствии с планами по специальной теме 0115U001397 Национальной академии наук Украины «Термодинамические, оптические, транспортные и электронные свойства модифицированных молекулярных наноструктурированных систем и композитов».

1. V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, N.S. Mysko, and M.A. Strzhemechny, *ФНТ* **41**, 546 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 424 (2015)].
2. A.E. Curson and M.S. Estel, *J. Phys.* **4**, 689 (1971).

3. С.И. Коваленко, И.Н. Крупский, А.А. Солодовник, *ФНТ* **2**, 781 (1976) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **2**, (1976)].
4. M.A. Strzhemechny, A.I. Prokhvatilov, and L.D. Yantsevich, *Physica B* **198**, 267 (1994).
5. М.А. Стржемечный, А.А. Солодовник, С.И. Коваленко, *ФНТ* **24**, 889 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 669 (1998)].
6. В.В. Данчук, М.А. Стржемечный, А.А. Солодовник, *ФНТ* **36**, 1356 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1094 (2010)].
7. N.S. Mysko, V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik and M.A. Strzhemechny, *6th International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS-LTP-2015)*, Kharkov, p.70.
8. А.А. Солодовник, В.В. Данчук, Н.С. Мисько, М.А. Стржемечный, *направлена в ФНТ*.
9. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Гос. изд-во физ.-мат. лит. (1963).
10. M.A. Strzhemechny, *11th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 9–13, 2016*, Turku, Finland (2016), p. 45.

Isolated spherical impurity in noble gas crystals

M.A. Strzhemechny, V.V. Danchuk,
and I.V. Legchenkova

In order to explain the anomalies documented in structure studies of dilute solid mixtures of argon in krypton, we calculated positions of atoms in a spherical cluster of 9 layers. The interaction was approximated by the Lenard–Jones potential. The respective substitution volumes ω have been evaluated. Our results are compared with the generally accepted estimates obtained within the nearest-neighbor approximation. We show that ω for the argon in krypton cluster is roughly twice as less than it follows from standard evaluations. This effect can be explained by the fact that the krypton atoms in the first coordination sphere feel an additional repulsion from their neighbors, which also tend to be closer to the center.

PACS: 61.66.Bi Elemental solids;
61.72.Ji Point defects (vacancies, interstitials, color centers, etc.) and defect clusters.

Keywords: krypton, argon, cluster, Lenard–Jones potential.