

Katarzyna KSIAŻEK

## **Podstawy wakansowego modelu procesu topnienia halogenków metali alkalicznych\***

Topnienie, czyli przejście substancji z fazy stałej w ciekłą, należy do grupy najbardziej powszechnych zjawisk fizycznych. Przy ustalonym ciśnieniu zdecydowaną większość substancji można stopić przez ogrzanie do odpowiednio wysokiej temperatury. Wyjątek od tej reguły stanowią nieliczne substancje ulegające rozkładowi chemicznemu przed osiągnięciem temperatury topnienia.

Pomimo powszechności występowania i intensywnych badań stymulowanych licznymi zastosowaniami praktycznymi (np. wytwarzanie różnych materiałów!) topnienie jest ciągle zjawiskiem słabo poznanym. Jak dotychczas brakuje powszechnie akceptowanej teorii w zadowalający sposób wyjaśniającej mechanizm tego procesu w zgodzie ze wszystkimi faktami doświadczalnymi [1–15].

Podstawową przyczyną braku adekwatnej teorii czy też chociażby modelu procesu topnienia jest fakt, że nie ma powszechnie uznawanej teorii stanu ciekłego [1–17]. Można się spodziewać, że pojawienie się takiej teorii szybko doprowadziłoby do opracowania adekwatnej teorii topnienia i odwrotnie – poprawna fizycznie teoria topnienia ułatwiłaby sformułowanie akceptowalnej teorii fazy ciekłej. Istnieje wiele faktów doświadczalnych sugerujących istnienie „genetycznego” związku między strukturą cieczy a strukturą ciała stałego, którego stopienie doprowadziło do powstania danej cieczy. Należą do nich m.in.:

1. Podobieństwo gęstości obu faz konkurujących ze sobą w punkcie topnienia [2, 3, 9, 10].

---

\* Prezentowany artykuł ma źródło w niepublikowanej dotychczas pracy doktorskiej: K. Książek, Wakansowy model procesu topnienia halogenków metali alkalicznych, WSP w Częstochowie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Częstochowa 2003.

Objętość cieczy jest z reguły nie więcej niż o kilkanaście procentów większa od objętości fazy stałej. Oznacza to, że w wyniku topnienia odległości międzycząsteczkowe zmieniają się zaledwie o kilka procent. Tak więc zarówno charakter oddziaływań międzycząsteczkowych (międzyatomowych), jak i ich energia nie ulegają zasadniczej zmianie.

2. Nikła – w porównaniu z ciepłem sublimacji lub parowania – wartość ciepła topnienia.

Ciepło topnienia jest z reguły kilkadziesiąt (30–50) razy mniejsze od ciepła sublimacji lub parowania [2, 3, 9, 10]. Oznacza to, że w wyniku topnienia energia oddziaływania międzycząsteczkowego ulega tylko nieznacznej zmianie, zaniedbywalnie małej w porównaniu z energią wiązania sieci krystalicznej (w przeliczeniu na jeden atom lub cząsteczkę).

3. Nieznaczne różnice wartości ciepła właściwego faz stałej i ciekłej w pobliżu punktu topnienia [2, 3, 9, 10, 14].

Oznacza to, że ruchy cieplne cząsteczek (atomów) w cieczy są podobne jak w ciałach stałych i polegają na nieznacznych przemieszczeniach względem pewnego, chwilowego położenia równowagi, a w przypadku cząsteczek wieloatomowych także rotacji względem pewnych orientacji związanych z budową cząsteczek.

4. Podobieństwo radialnych rozkładów gęstości cząsteczek w fazach stałej i ciekłej [11, 12].

Wyznaczane doświadczalnie metodami dyfraktometrii rentgenowskiej lub neutronowej radialne rozkłady gęstości cząstek opisują zależność liczby cząstek (atomów) w jednostce objętości od odległości od pewnego atomu (cząsteczki) przyjętego za centralny. Krzywa rozkładu radialnego gęstości cząsteczek w cieczy ma kształt mocno tłumionej funkcji periodycznej, której wartość dla odległości  $r$  mniejszych od średnicy cząsteczki jest równa zero. Przy odległości międzycząsteczkowej zbliżonej do średnicy cząsteczki gęstość cząsteczek gwałtownie wzrasta do pewnej wartości maksymalnej, a następnie, po kilku oscylacjach, ustala się na poziomie odpowiadającym średniej wartości gęstości cząstek w danej cieczy przy ustalonej temperaturze. Ze wzrostem temperatury maksima krzywej rozkładu radialnego gęstości cząstek ulegają „rozmyciu”. Położenia maksimów na krzywych rozkładu radialnego gęstości cząsteczek odpowiadają promieniom kilku pierwszych sfer koordynacyjnych w kryształach, a stosunki pól pod kolejnymi maksimami rozkładu radialnego są zbliżone do stosunków kolejnych liczb koordynacyjnych rozpatrywanej substancji w stanie krystalicznym.

Wymienione wyżej fakty doświadczalne dowodzą, że fazy stała i ciekła mogą być traktowane jako dwa stany fazy skondensowanej danej substancji różniące się w zasadzie jedynie stopniem uporządkowania atomów bądź cząste-

czek. Zarówno w fazie stałej, jak i w fazie ciekłej istnieje uporządkowanie bliskiego zasięgu (na odległościach odpowiadających kilku średnicom cząsteczki). To, co odróżnia stan ciekły od stanu stałego, to brak uporządkowania dalekiego zasięgu charakterystycznego dla krystalicznej fazy stałej.

Przedstawione argumenty stanowiły podstawę wielu różnych prób sformułowania teorii topnienia w oparciu o teorię ciała stałego i zachodzących w nim procesów mogących prowadzić do obniżenia stopnia uporządkowania, a w konsekwencji do niestabilności fazy stałej [2, 8, 9, 10, 16–40]. Jedną z pierwszych takich propozycji jest hipoteza Lindemanna [2, 21, 24], zgodnie z którą topnienie rozpoczyna się w momencie, kiedy rosnąca ze wzrostem temperatury średnia kwadratowa wartość amplitudy drgań cząsteczek (atomów) staje się większa niż określony ułamek promienia pierwszej sfery koordynacyjnej. W oparciu o hipotezę Lindemanna ustalono w sposób empiryczny istnienie związku między temperaturą topnienia a temperaturą Debye'a fazy stałej. Pojawiły się natomiast trudności w określeniu sensu fizycznego tzw. stałej Lindemanna (różnej dla różnych grup materiałów) pojawiającej się w tej relacji.

Born i Brillouin zwrócili uwagę na fakt, że topnieniu towarzyszy zanik sprężystości postaci fazy skondensowanej [2]. Spostrzeżenie to zostało wykorzystane w hipotezach wiążących proces topnienia z niestabilnością sieci krystalicznej powodowaną generowaniem różnego rodzaju defektów sieci krystalicznej, których obecność powoduje obniżenie wartości modułu sztywności, a jednocześnie zmniejsza stopień uporządkowania kryształu. Do tego typu hipotez należy zaliczyć dyslokacyjny model procesu topnienia, w którym topnienie interpretuje się jako proces spontanicznego generowania i rozprzestrzeniania dyslokacji w kryształach [16–20, 22, 23, 25]. Zasadniczą trudność w uznaniu tego modelu stanowi jednak fakt, że dyslokacje są atermiczne – nie mogą być generowane pod wpływem ogrzewania kryształu mogącego się swobodnie rozszerzać.

Warto również zauważyć, że chociaż model dyslokacyjny dobrze opisuje topnienie w układach dwuwymiarowych, to zupełnie zawodzi w próbach zastosowania do opisu topnienia układów trójwymiarowych [23].

Inną hipotezą odwołującą się do niestabilności sieci krystalicznej w wyniku generowania defektów jest zaproponowana w 1935 roku przez Frenkla „dziurowa” teoria procesu topnienia [5]. Zgodnie z tą hipotezą przejście w stan ciekły ma polegać na wytworzeniu odpowiedniej liczby „dziur” (we współczesnej nomenklaturze – wakansów). Podobną hipotezę, ale odwołującą się nie do wakansów (defektów Schottky'ego), lecz do par wakans – atom międzywęzłowy (defektów Frenkla), przedstawili nieco później Lennard i Jones oraz Devonshire [2, 8–10]. Mimo podtrzymania idei Frenkla przez Eyringa [8] wakansowy model Frenkla przejściowo ustępował modelowi dyslokacyjnemu. Przyczyną tego sta-

nu rzeczy był fakt, że model Frenkla został sformułowany w czasie, kiedy pojęcie o defektach punktowych w kryształach dopiero zaczynało się rozwijać i brakowało danych koniecznych do przedstawienia przekonywających argumentów potwierdzających jego słuszność. Rozwój teorii dyslokacji – mocno stymulowany ważnymi ze względów praktycznych badaniami wytrzymałości mechanicznej materiałów – wyprzedzał postęp wiedzy o defektach punktowych, a w szczególności o wakansach, ale też szybko doprowadził do odkrycia faktów kwestionujących poprawność dyslokacyjnego modelu procesu topnienia.

Na przełomie lat 70. i 80. ubiegłego stulecia Górecki [26–40] nadał wakansowemu modelowi Frenkla postać ilościową. Podstawą modelu w wersji zaproponowanej przez Góreckiego są dwa dobrze uzasadnione doświadczalnie stwierdzenia:

1. Topnienie wszystkich metali i zestalonych gazów szlachetnych rozpoczyna się w momencie, gdy koncentracja defektów Schottky’ego (wakansów) osiąga wartość krytyczną  $c_{v,T_m} = 0,37\% \text{ at.}$

2. Topnienie jest procesem tworzenia dodatkowych defektów Schottky’ego kosztem ciepła topnienia. Przyrost koncentracji wakansów w wyniku topnienia metali wynosi  $\Delta c_{v_m} \approx 10\% \text{ at.}$  W przypadku topnienia zestalonych gazów szlachetnych jest on wyraźnie większy i wynosi  $\Delta c_{v_m} \approx 18,5\% \text{ at.}$

Wakansowy model procesu topnienia pozwala przewidzieć – w zaskakująco dobrej zgodności z doświadczeniem – zmiany objętości, promienia pierwszej sfery koordynacyjnej i liczby koordynacyjnej, prędkości dźwięku, swobodnej energii powierzchniowej, ciepła właściwego, współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz entropii metali i zestalonych gazów szlachetnych w wyniku topnienia. Równie dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi wykazują wynikające z modelu wakansowego przewidywania zależności temperatury topnienia od ciśnienia, zmian przewodności elektrycznej i cieplnej metali przy przejściu z fazy stałej do ciekłej, a także oszacowanie energii wiązania wakansów z atomami domieszkowymi w rozcieńczonych dwuskładnikowych stopach metali.

Górecki obszernie udokumentował poprawność ilościowej wersji wakansowego modelu procesu topnienia w odniesieniu do prostych substancji jednoatomowych o dwu typach wiązania: silnym wiązaniu metalicznym (czyste metale i stopy) oraz słabym wiązaniu siłami van der Waalsa (zestalone gazy szlachetne). Poszukując dowodów słuszności tego modelu w odniesieniu do substancji bardziej złożonych, o innych typach wiązania, Książek sformułowała wakansowy model procesu topnienia dla substancji bardziej złożonych (związków chemicznych) o innym niż metaliczny czy też molekularny typie wiązania. Jako obiekt dla tych poszukiwań wybrała halogenki metali alkalicznych, powszechnie uznawane za najbardziej reprezentatywną grupę substancji o wiązaniu jono-

wym [51]. Dodatkowym czynnikiem, który zdecydował o takim wyborze obiektu badań, był fakt, że zdecydowana większość (18 spośród 20) halogenków metali alkalicznych w fazie stałej tuż przed punktem topnienia (pod ciśnieniem normalnym) ma tę samą strukturę krystaliczną typu NaCl. Tylko bromek cezu i jodek cezu przechodzą w stan ciekły ze struktury krystalicznej typu chlorku cezu (CsCl). To kryterium wyboru wynika z faktu, że przy ustalonym typie wiązania niektóre parametry wakansów mogą zależeć od struktury krystalicznej ciała stałego (np. efektywna objętość wakansu w metalach). Nadmierna różnorodność struktur krystalicznych rozpatrywanej grupy substancji mogłaby utrudnić zamierzone poszukiwania korelacji między zmianami własności fizycznych powodowanymi generowaniem wakansów i zmianami tychże własności w wyniku topnienia.

Pozytywna weryfikacja stosowalności wakansowego modelu procesu topnienia w odniesieniu do halogenków metali alkalicznych jako substancji o wiązaniu jonowym może stanowić ważny krok na drodze do wykazania jego uniwersalności – stosowalności dla wszystkich substancji, niezależnie od typu wiązań międzyatomowych lub międzycząsteczkowych w fazie stałej.

### **Halogenki metali alkalicznych jako reprezentatywna grupa kryształów o wiązaniu jonowym**

Struktura i własności ciał stałych zależą od sił wiązania utrzymujących elementy składowe (atomy, jony lub cząsteczki) w sieci krystalicznej. Siły te – i wynikające z ich działania energie wiązania – zależą od rodzaju elementów składowych (atomów, jonów, molekuł) kryształu i ich stanów elektronowych. Zazwyczaj występuje jednocześnie wiele rodzajów sił wiążących, często jednak zdecydowanie przeważa jeden typ wiązania. W tych sytuacjach wypadkowe wiązanie może być z dobrym przybliżeniem opisane przy uwzględnieniu tylko jednego rodzaju wiązania.

W zależności od przeważającego rodzaju wiązania wśród krystalicznych ciał stałych wyróżnia się kryształy o wiązaniach jonowym, metalicznym, kowalencyjnym i molekularnym. Istnieją również kryształy o kombinowanym (mieszanym) typie wiązania.

Pasywność chemiczna gazów szlachetnych, tworzących kryształy o wiązaniu molekularnym, wynika z faktu, że zewnętrzna powłoka elektronowa ich atomów, składająca się z ośmiu (w przypadku helu dwu) elektronów, jest konfiguracją bardzo stabilną. Atomy innych pierwiastków również mogą osiągnąć taką strukturę, oddając lub przyjmując jeden lub kilka elektronów i przekształcając się w jon dodatni lub jon ujemny. Przykładowo, w związkach jonowych NaCl i MgS jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  mają strukturę elektronową atomów neonu, natomiast

jony  $\text{Cl}^-$  i  $\text{S}^{2-}$  – konfigurację elektronową atomów argonu. Wiązanie jonowe w takich związkach jest wynikiem elektrostatycznego przyciągania różnoimiennie naładowanych jonów, wiążących je w molekuły lub kryształy.

W kryształach jonowych każdy jon otoczony jest kilku jonami o przeciwnym znaku ładunku elektrycznego. Uniemożliwia to wyodrębnienie w kryształach pary lub większej grupy różnoimiennie naładowanych jonów tworzących pojedynczą molekułę wchodzącą w skład kryształu. W związku z tym każdy kryształ jonowy traktuje się jako dużą molekułę.

Ze względu na symetrię sferyczną rozkładu ładunku w obrębie jonów tworzących molekuły i kryształy w modelach substancji jonowych przyjmuje się, że jony są polaryzowalnymi i deformowalnymi kulami.

O możliwości utworzenia związku o wiązaniu jonowym decyduje różnica elektroujemności atomów pierwiastków tworzących ten związek. Załóżmy, że atomy pierwiastków A i B przed połączeniem się w molekułę AB przekształcają się w dwa jony – dodatni i ujemny – poprzez oderwanie elektronu od jednego i przyjęcie go do drugiego z atomów. Odpowiedź na pytanie, który z dwu atomów (A czy B) przekształci się w jon ujemny, można znaleźć, sumując energię jonizacji każdego z atomów z energią powinowactwa elektronowego. To ostatnie jest definiowane jako energia konieczna do oderwania elektronu od jonu ujemnego powstałego z rozpatrywanego atomu. Elektroujemność to suma energii jonizacji i powinowactwa elektronowego. Im większa elektroujemność, tym większa łatwość przekształcenia atomu w jon ujemny. Tak więc w molekułach lub kryształach jonowych bardziej elektroujemne atomy występują jako jony ujemne, mniej elektroujemne – jako jony dodatnie. Im większa jest różnica elektroujemności atomów oddziaływających ze sobą, tym większa możliwość wystąpienia wiązania jonowego w powstającej molekułach lub kryształach.

W układzie okresowym pierwiastków w każdym okresie elektroujemność systematycznie wzrasta wraz z numerem grupy układu, a w grupach maleje wraz ze wzrostem liczby porządkowej pierwiastka. Tak więc najbardziej elektroujemne są atomy pierwiastków grupy VII układu okresowego, a wśród nich fluor, a najmniej elektroujemne – pierwiastki grupy IA układu okresowego (metale alkaliczne), a wśród nich ces. Konfiguracje elektronowe atomów metali alkalicznych i jonów wchodzących w skład halogenków metali alkalicznych podano w tabeli 1.

W świetle powyższych rozważań zrozumiałe staje się powszechnie przyjęte traktowanie halogenków metali alkalicznych jako reprezentatywnej grupy substancji o wiązaniu jonowym. Można wręcz stwierdzić, że najbardziej jonowy charakter powinno mieć wiązanie w molekułach i kryształach  $\text{CsF}$  – związku najbardziej elektroujemnego (F) i najmniej elektroujemnego (Cs) pierwiastka w układzie okresowym. Wśród halogenków metali alkalicznych

najmniejszą różnicą elektroujemności atomów składników cechuje się jodek litu LiI.

**Tabela 1.** Konfiguracje elektronowe atomów metali alkalicznych i chlorowców oraz ich jonów wchodzących w skład molekuł i kryształów halogenków metali alkalicznych. W prostokątach umieszczono niezapełnione powłoki elektronowe [41].

Metal		Jony dodatnie	
Li	$1s^2 \boxed{2s^1}$	Li <sup>+</sup>	$1s^2$
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^1}$	Na <sup>+</sup>	$1s^2 2s^2 2p^6$
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \boxed{4s^1}$	K <sup>+</sup>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 \boxed{5s^1}$	Rb <sup>+</sup>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6$
Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 \boxed{6s^1}$	Cs <sup>+</sup>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
Chlorowiec		Jony ujemne	
F	$1s^2 \boxed{2s^2 2p^5}$	F <sup>-</sup>	$1s^2 2s^2 2p^6$
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2 3p^5}$	Cl <sup>-</sup>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \boxed{4s^2 4p^5}$	Br <sup>-</sup>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
I	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \boxed{5s^2 5p^5}$	I <sup>-</sup>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

Jednakże nawet w przypadku halogenków metali alkalicznych wiązanie nie ma charakteru wyłącznie jonowego. Można to wykazać na przykładzie chlorku sodu NaCl. Odległość między jonami w molekułe NaCl wynosi  $d = 0,251$  nm. Gdyby ładunek każdego jonu był równy ładunkowi elementarnemu  $e$  ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C), to moment dipolowy molekuły powinien wynosić  $\mu = e \cdot d = 4 \cdot 10^{-29}$  C · m. Tymczasem wyznaczona doświadczalnie wartość momentu dipolowego molekuły NaCl wynosi  $3,33 \cdot 10^{-29}$  C · m. Oznacza to, że efektywna wartość ładunku elektrycznego jonów w molekułe NaCl stanowi 0,8 wartości ładunku elementarnego. Sprzeczności tej można uniknąć, przyjmując, że wiązanie molekuły NaCl należy traktować jako wiązanie w przeważającej części jonowe, z uzupełniającym wiązaniem typu kowalencyjnego.

Przewaga udziału wiązania jonowego w rzeczywistej energii wiązania halogenków metali alkalicznych rośnie ze wzrostem wartości różnicy elektroujemności składników. Zgodnie z tą regułą największym stopniem jonowości wiązania odznacza się fluorek cezu CsF, najmniejszym – jodek litu LiI.

### Promienie jonowe i struktura krystaliczna halogenków metali alkalicznych

Halogenki metali alkalicznych krystalizują w dwóch podstawowych strukturach: kubicznej powierzchniowo centrowanej strukturze typu chlorku sodu

NaCl i kubicznej objętościowo centrowanej strukturze typu chlorku cezu CsCl. Pod ciśnieniem normalnym, w zakresie temperatur ograniczonym od góry temperaturą topnienia, zdecydowana większość (17) halogenków metali alkalicznych (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, LiF, NaF, KF, RbF, CsF, LiBr, NaBr, KBr, RbBr, LiI, NaI, KI, RbI) ma strukturę typu NaCl. Tylko trzy (CsCl, CsBr, CsI) krystalizują w strukturze typu CsCl, przy czym tylko dwa (CsBr i CsI) zachowują tę strukturę aż do punktu topnienia. Chlorek cezu wykazuje polimorfizm temperaturowy – przy ogrzewaniu, w temperaturze 742 K, jego niskotemperaturowa faza o strukturze CsCl przemienia się w fazę wysokotemperaturową o strukturze typu NaCl. Przemianie tej towarzyszy wyraźna zmiana objętości (wzrost o 17,6%).

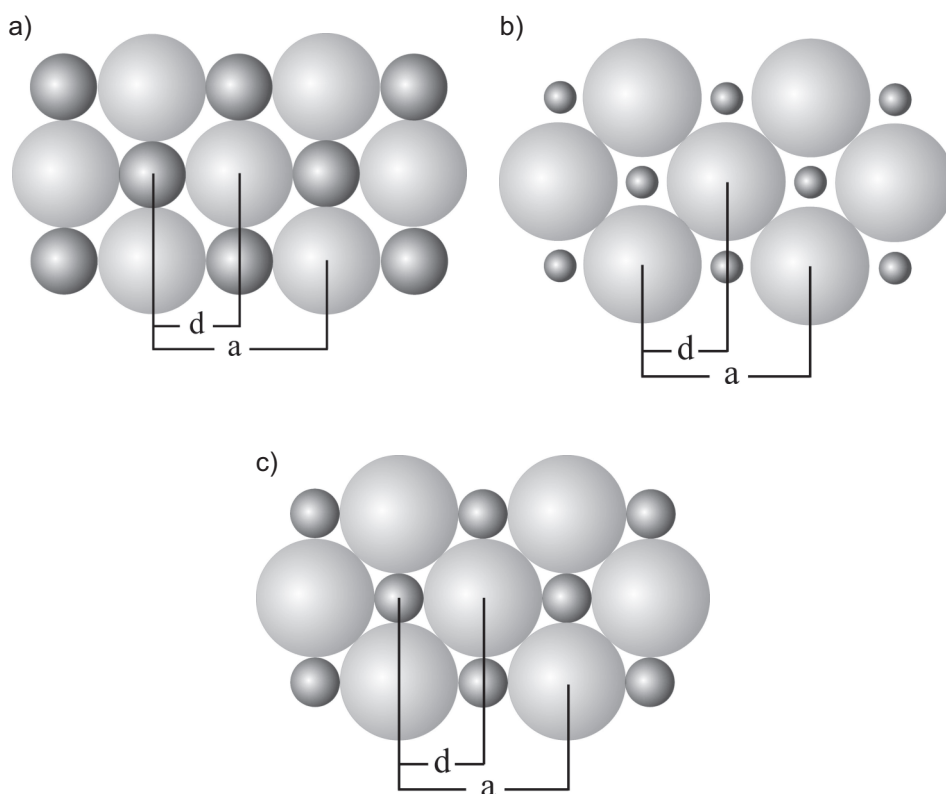
Przykład chlorku cezu ilustruje możliwość wpływu warunków zewnętrznych (ciśnienia, temperatury) na strukturę krystaliczną halogenków metali alkalicznych. Rzeczywiście, wykazują one polimorfizm ciśnieniowo-temperaturowy. Przy ustalonej temperaturze wzrost ciśnienia powoduje stabilizację struktury typu CsCl (w przypadku soli krystalizujących pod ciśnieniem atmosferycznym w strukturze typu NaCl odpowiedni wzrost ciśnienia spowoduje przejście fazowe do struktury typu CsCl) i odwrotnie – przy ustalonym ciśnieniu wzrost temperatury powoduje stabilizację struktury typu NaCl. Analizując wartości promieni jonowych zamieszczone w tabeli 2, można zauważyć, że w strukturze NaCl krystalizują na ogół substancje, w których promień dodatniego jonu metalu jest znacznie mniejszy od promienia ujemnego jonu chlorowca.

**Tabela 2.** Wartości promieni jonów w halogenkach metali alkalicznych [42].

Jony dodatnie	Promień jonu [Å]	Jony ujemne	Promień jonu [Å]
Li <sup>+</sup>	0,60	F <sup>-</sup>	1,36
Na <sup>+</sup>	0,95	Cl <sup>-</sup>	1,81
K <sup>+</sup>	1,33	Br <sup>-</sup>	1,95
Rb <sup>+</sup>	1,48	I <sup>-</sup>	2,16
Cs <sup>+</sup>	1,69	–	–

Sytuacja taka jest jasna i zrozumiała, gdyż stosunkowo mały jon dodatni łatwo wpasowuje się w lukę między sześcioma dużymi jonami ujemnymi. W zależności od rozmiaru mniejszego jonu jony większe będą nieznacznie rozsunięte (rys. 1a) lub będą stykały się ze sobą (rys. 1b i 1c). Taka konstrukcja w każdej warstwie jonów będzie zawierała oba typy jonów poukładane naprzemiennie.





**Rys. 1.** Obraz płaszczyzny [100] struktury typu chlorku sodu. Rozmiary jonów na rysunkach są proporcjonalne do rozmiarów kul o promieniach podanych w tabeli 2

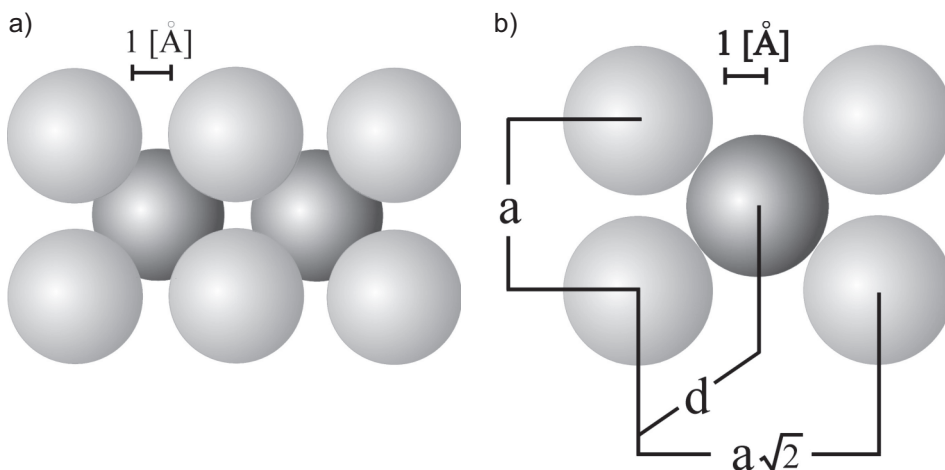
a – stała sieciowa,  $d$  – odległość między jonami różnoimiennymi; jaśniejsze kule reprezentują aniony chlorowca, ciemniejsze – kationy metalu.

a) Konfiguracja taka może reprezentować model kryształu KI. Każdy duży jon  $\Gamma^-$  styka się tylko i wyłącznie z małymi jonami  $K^+$ , więc  $d = r(\Gamma^-) + r(K^+)$ ; b) Konfiguracja taka może reprezentować model kryształu LiI. Duża dysproporcja między jonami spowodowała, iż jon  $\Gamma^-$  styka się tylko z dużymi jonami  $\Gamma^-$ , więc  $d = \sqrt{2}r(\Gamma^-)$ ; c) Konfiguracja przedstawiająca przypadek pośredni między a) i b). Najbliższy takiemu stanowi rzeczy jest model kryształu NaI. Wszystkie jony stykają się ze sobą. Odległość między najbliższymi sąsiadami musi być równa  $d = r(\Gamma^-) + r(Na^+)$ , a zarazem  $d = \sqrt{2}r(\Gamma^-)$ .

Na rys. 1 przedstawione są trzy przykłady ułożenia jonów w strukturze kubicznej powierzchniowo centrowanej. Dla ułatwienia przedstawiono jedną płaszczyznę [100]. Z rysunków wynika, że odległość między najbliższymi sąsiadami zależy od rozmiarów jonów i wzajemnych ich położeń. Jeśli jon metalu jest mały w porównaniu z jonem chlorowca, to jest on jakby zawieszony w przestrzeni między stykającymi się jonami chlorowca (rys. 1b). Umieszczając między anionami chlorowca coraz to większy jon metalu, obserwuje się

najpierw stan, w którym wszystkie jony stykają się ze sobą, a następnie jony chlorowca zostają rozsunięte.

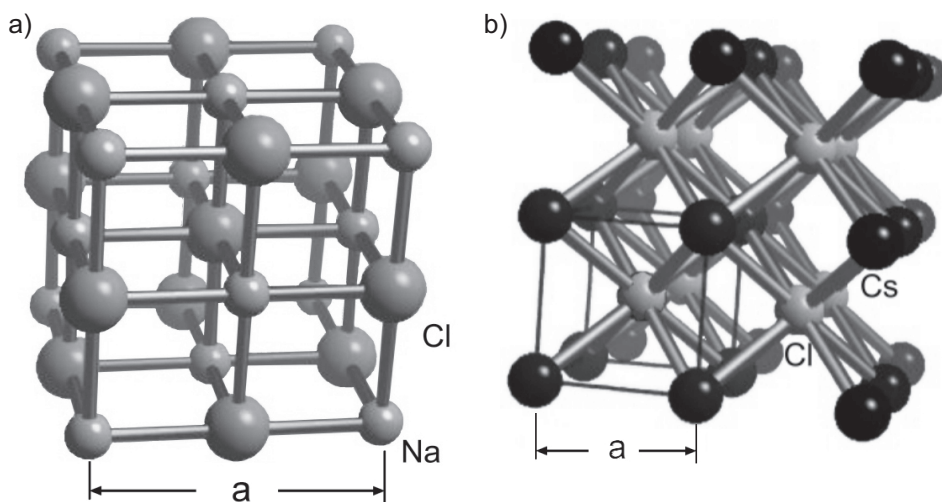
W przypadku gdy jon metalu nie potrafi rozsunąć jonów chlorowca, osadza się on nad płaszczyzną, w której leżą jony chlorowca. Tworzy się wówczas inny typ struktury krystalicznej, a mianowicie struktura kubiczna przestrzennie centrowana typu CsCl. Taka konstrukcja w każdej warstwie będzie zawierała tylko jeden typ jonów – naprzemiennie warstwa jonów metalu i jonów chlorowca. Ilustruje to rys. 2a przedstawiający ścianę [100] z widocznym w tle jonem metalu, który znajduje się w następnej warstwie. W takim układzie trudno jednoznacznie określić odległości między najbliższymi sąsiadami. Jaśniejszy obraz daje widok na ścianę [110], przedstawioną na rysunku 2b, zawierającą oba typy jonów. Z rysunku wynika, że odległość między najbliższymi sąsiadami jest taka jak w przypadku stykających się jonów w kryształ o strukturze NaCl (rys. 1a). Większość halogenków metali alkalicznych należy do tej grupy, w której odległości między najbliższymi sąsiadami mogą być liczone jako suma promieni jonowych. Niepewność takich obliczeń wynosi nie więcej niż 2–7% [42]. Należy jednak mieć świadomość niedoskonałości takiego podejścia, wyznaczając inne wielkości fizyczne zależne od odległości między najbliższymi sąsiadami, takie jak np. energia wiązania.



**Rys. 2.** Obraz płaszczyzny [100] – a) i płaszczyzny [110] – b) kryształu o strukturze kubicznej przestrzennie centrowanej. Konfiguracja taka może reprezentować model struktury CsCl. Rozmiary jonów dodatnich i ujemnych są podobne, a  $d = r(\text{Cl}^-) + r(\text{Cs}^+)$

Znając relacje między promieniami jonowymi i odległościami między najbliższymi sąsiadami, można się zastanowić, jak skonstruować sieć halogenków metali alkalicznych, znając podstawowe komórki sieci Bravais'go. Aby

stworzyć sieć kryształów typu NaCl, należy zbudować komórki elementarne sześciennie powierzchniowo centrowane z anionów (ujemne jony chlorowca) i kationów (dodatnie jony metalu) i ustawić je tak, aby przesunięcie względem siebie wynosiło  $d$  w każdym kierunku kartezjańskiego układu współrzędnych ( $x, y, z$ ). W ten sposób otrzyma się sieć regularną składającą się z jonów metalu, zawierającą w środku umownej sześciennej komórki jon chlorowca, który z jonami jednoimiennymi także tworzy powierzchniowo centrowaną sieć regularną. Przykład takiej komórki elementarnej kryształu przedstawia rys. 3a.



**Rys. 3.** Sieć krystaliczna według Bravais'go: a) chlorku sodu – kule większe ( $\text{Cl}^-$ ) i kule mniejsze ( $\text{Na}^+$ ); kule oznaczają węzły sieci zajmowane przez różne typy jonów i układają się we dwie wzajemnie przenikające się wzajemnie powierzchniowo centrowane sieci regularne; b) chlorku ceszu – kule mniejsze jaśniejsze ( $\text{Cl}^-$ ) i większe ciemniejsze ( $\text{Cs}^+$ ); kule umieszczone są w węzłach dwóch wzajemnie przenikających się sieci regularnych  
a – stała sieciowa [43]

Z rys. 3 wyraźnie wynika, że sieci kationowa (zwana podsiecią kationową) i anionowa (zwana podsiecią anionową) przenikają się wzajemnie. W przypadku sieci kryształów typu CsCl należy najpierw zbudować dwie proste komórki regularne, jedną obsadzoną przez jony dodatnie, drugą obsadzoną przez jony ujemne i usytuować je tak, aby krawędzie tych komórek były wzajemnie równoległe, a narożnik jednej z komórek znalazł się w punkcie przecięcia długich przekątnych (w środku) drugiej. W tym przypadku podsieci kationowa i anionowa także przenikają się, tworząc objętościowo centrowaną sieć regularną, przy czym na zewnątrz komórki elementarnej znajdują się jony znaku przeciwnego do znaku jonu wewnątrz niej. Przykład takiej sieci przedstawia rys. 3b.

## Defekty punktowe w kryształach halogenków metali alkalicznych

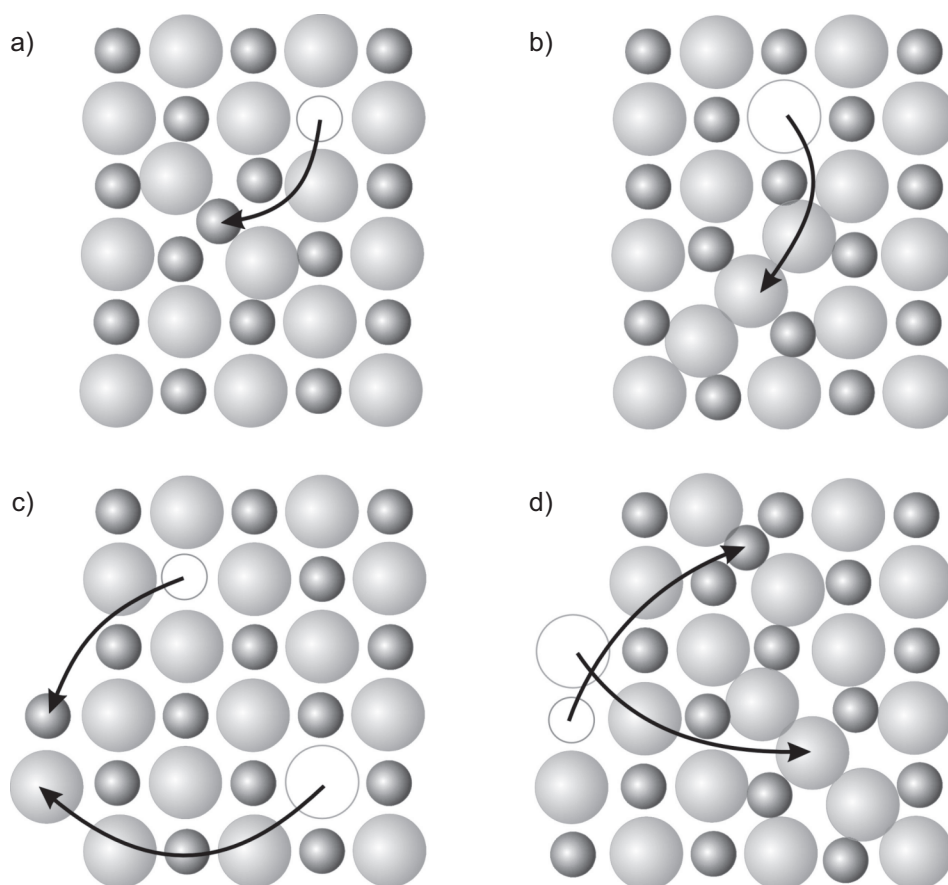
Stan krystaliczny charakteryzuje ściśle uporządkowane rozmieszczenie jonów w przestrzeni. Niczym niezakłócona, nieskończona powtarzalność elementów strukturalnych sieci krystalicznej istnieje tylko w hipotetycznym kryształcie idealnym. W rzeczywistym kryształcie istnieje cała gama niedoskonałości zwanych defektami struktury krystalicznej. Ze względu na temat pracy omówione zostaną tylko niektóre z defektów punktowych.

O defektach punktowych mówi się wtedy, gdy jon, atom lub cząsteczka opuszcza zajmowany przez siebie węzeł i zajmuje inne miejsce w kryształcie. W zależności od tego, które z jonów i gdzie się przemieszczają, rozróżniamy cztery typy defektów punktowych w kryształach jonowych:

- defekty typu Frenkla – pewna liczba kationów z węzłów sieci krystalicznej przechodzi do przestrzeni międzywęzłowych,
- defekty typu anty-Frenkla – pewna liczba anionów z węzłów sieci krystalicznej przechodzi do przestrzeni międzywęzłowych,
- defekty typu Schottky’ego – pewna równoważna liczba anionów i kationów opuszcza swoje położenie w węzłach i dyfunduje na powierzchnię kryształu,
- defekt typu anty-Schottky’ego – pewna równoważna liczba anionów i kationów z powierzchniowej warstwy kryształu przemieszcza się do przestrzeni międzywęzłowych.

Na rys. 4a–d przedstawiono schematycznie modele zdefektowania sieci krystalicznej, zaproponowane przez Frenkla i Schottky’ego. Z rysunków wynika, że defekty typu Frenkla i anty-Frenkla nie powodują znacznych zmian objętości kryształu, wpasowując się między jony i ewentualnie nieznacznie rozpychając je. Defekty typu Schottky’ego powodują zwiększenie, anty-Schottky’ego zaś – zmniejszenie objętości kryształu. Zmiana objętości w przypadku powstania defektu Schottky’ego wynika z dwóch czynników. Po pierwsze jony tworzą na powierzchni dodatkową warstwę lub uzupełniają już istniejącą, ale nie pełną warstwę. Po drugie – ze względu na jednakowy znak ładunku najbliższych sąsiadów – luka po jonie (czyli wakans) będzie większa niż rozmiar jonu, który opuścił węzeł. Wynika to z oddziaływania elektrostatycznego między jednoimiennie naładowanymi jonami otaczającymi wakans.

Rodzaj zdefektowania sieci krystalicznej jest ściśle zależny od energii koniecznej do utworzenia danego typu defektu. Jeżeli energia potrzebna do przeniesienia kationu z położenia węzłowego w położenie międzywęzłowe będzie mniejsza od energii potrzebnej do podobnego przemieszczenia anionu, to wówczas dominować będzie zdefektowanie podsieci kationowej (defekt Frenkla). W przeciwnym wypadku dominować będą defekty w podsieci anionowej (defekt anty-Frenkla). Jeżeli energie dla obu podsieci będą porównywalne to najprawdopodobniej wystąpi zdefektowanie kryształu typu Schottky’ego. Nale-



**Rys. 4.** Typy defektów punktowych: a) defekt typu Frenkla, b) defekt typu anti-Frenkla, c) defekt typu Schottky'ego, d) defekt typu anti-Schottky'ego. Jony chlorowca (aniony) zaznaczone są jako duże jasnoszare kule, jony metalu (kationy) zaznaczone są jako ciemniejsze mniejsze kule. Strzałki pokazują przesunięcie się jonu z położenia prawidłowych do położenia prowadzących do powstania określonego typu defektów.

ży przy tym zwrócić uwagę na fakt, że w większości halogenków metali alkalicznych aniony mają znacznie większy rozmiar niż kationy, co wymusza zużycie większej energii, aby umieścić i utrzymać anion w pozycji międzywęzłowej. Istnieje większe prawdopodobieństwo wystąpienia takiego typu defektu, który będzie miał mniejszą energię tworzenia. Tak więc defekty typu anti-Frenkla i anti-Schottky'ego będą występowały w kryształach halogenków metali alkalicznych raczej rzadko. W przypadku tworzenia się wakansu w podsięci anionowej, czyli dyfuzji anionu na powierzchnię, energia tworzenia jest znacznie niższa niż energia potrzebna do wbudowywania anionu w międzywęzle w kryształ. Jeśli więc obserwuje się zdefektowanie w podsięci anionowej, to

z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że mamy do czynienia ze zdefektowaniem typu Schottky'ego.

### *Zależność równowagowej koncentracji defektów od temperatury*

Koncentracja defektów punktowych w kryształach mocno zależy od temperatury. Zależność ta ma charakter wykładniczy. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta liczba wakansów w kryształach lub liczba jonów w położeniach międzywęzłowych. Równowagowa liczba defektów Frenkla w kryształach jonowych zawierających  $N$  par jonów wynosi:

$$n \cong \sqrt{NN'} \exp\left(\frac{-E_K}{2kT}\right) \quad (1)$$

gdzie:  $N'$  – liczba możliwych położzeń międzywęzłowych,

$E_K$  – energia potrzebna do przesunięcia jonu z węzła sieci w położenie międzywęzłowe.

W równowadze termodynamicznej prawdopodobieństwo nieobsadzenia danego węzła w kryształach jest proporcjonalne do czynnika Boltzmanna [44] i wynosi:

$$P = \exp\left(\frac{-E_L}{kT}\right) \quad (2)$$

gdzie:  $E_L$  – energia potrzebna do przemieszczenia jonu na powierzchnię kryształu,

$k$  – stała Boltzmanna,

$T$  – temperatura.

W przypadku halogenków metali alkalicznych wakanse (czyli defekty Schottky'ego) występują parami. Dyfuzja jednego tylko jonu na powierzchnię spowodowałaby lokalne zakłócenie równowagi elektrycznej ze względu na ładunek jonu. Najbardziej korzystna energetycznie jest jednoczesna dyfuzja na powierzchnię kryształu jonu podsieci anionowej i kationowej. W takiej sytuacji prawdopodobieństwo wystąpienia różnoimiennych par wakansów w kryształach wynosi:

$$P = \exp\left(\frac{-F}{2kT}\right) \quad (3)$$

gdzie:  $F$  – energia potrzebna do przesunięcia dwóch różnoimiennych jonów na powierzchnię.

Jeżeli kryształ zawiera  $N$  jonów a równowagowa liczba luk sieciowych równa jest  $n$ , to prawdopodobieństwo wystąpienia wakansu w kryształcie jest równe:

$$P = \frac{n}{N + n} \quad (4)$$

Z równań (3) i (4) wynika:

$$\frac{n}{N + n} = \exp\left(\frac{-F}{2kT}\right) \quad (5)$$

Jeżeli  $n \ll N$ , to równowagowa liczba defektów Schottky'ego w kryształcie wynosi:

$$\frac{n}{N} \cong \exp\left(\frac{-F}{2kT}\right),$$

czyli (6)

$$n \cong N \exp\left(\frac{-F}{2kT}\right)$$

W kryształach przeważa taki typ defektu, który jest najkorzystniejszy z energetycznego punktu widzenia (defekt o najmniejszej energii tworzenia). W kryształach halogenków metali alkalicznych energie tworzenia defektów typu Schottky'ego są wyraźnie niższe niż energie tworzenia defektów Frenkla. Dlatego też koncentracje defektów Schottky'ego są znacznie większe od koncentracji defektów Frenkla, przy czym różnica koncentracji tych defektów szybko wzrasta w miarę podwyższania temperatury. Dominujące w kryształcie będą defekty Schottky'ego. W okolicy punktu topnienia, a takie warunki są dla mnie najbardziej interesujące, można stwierdzić, że we wszystkich halogenkach metali alkalicznych dominującym typem defektu jest defekt Schottky'ego i w dalszych rozważaniach tylko taki typ defektu będzie brany pod uwagę.

Definiując równowagową koncentrację wakansów jako:

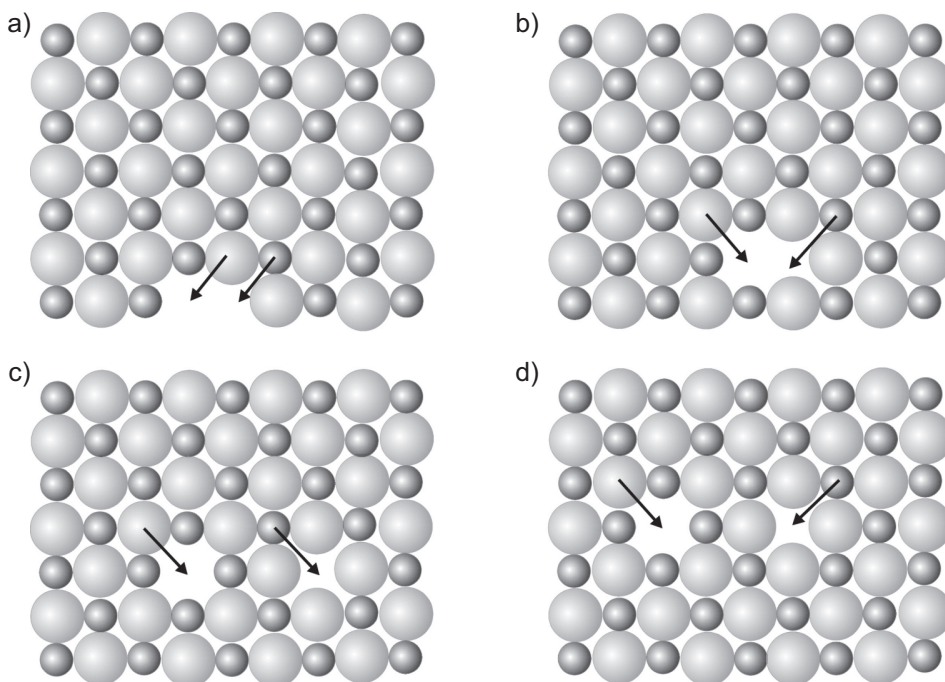
$$c_v = \frac{n}{N + n} \quad (7)$$

i biorąc pod uwagę równanie (5), można otrzymać:

$$c_v = \exp\left(\frac{-F}{2kT}\right) = \exp\left(\frac{S_v}{2k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2kT}\right) \quad (8)$$

gdzie:  $F$  – energia swobodna tworzenia wakansów,  $S_v$  – entropia tworzenia wakansów,  $\Delta H_f$  – entalpia tworzenia wakansów.

Różnica wartości entalpii i energii tworzenia wakansów w kryształach jest zazwyczaj bardzo mała, można więc przyjąć, że energia tworzenia wakansów  $E_f \cong \Delta H_f$ .



**Rys. 5.** Mechanizm tworzenia się defektu Schottky’ego i jego wędrówki do wnętrza kryształu. Jony chlorowca (aniony) zaznaczone są jako większe jasnoszare kule, jony metalu (kationy) zaznaczone są jako ciemniejsze mniejsze kule

Omawiając tworzenie się defektów Schottky’ego, należy zwrócić uwagę na mechanizm powstawania tego typu defektu przedstawiony na rys. 5. Ze względu na mniejszą energię potrzebną do powstania wakansu w warstwie przy powierzchni kryształu logiczne jest, że najpierw będą wytwarzane defekty w przestrzeni przy powierzchni kryształu, a następnie jony z wnętrza kryształu będą się przesuwały ku powierzchni. Jony pochodzące z wnętrza kryształu będą tworzyły nową warstwę na powierzchni albo dołączą się do już istniejącej niezapełnionej warstwy. W luki powstałe po jonach, które przesunęły się ku powierzchni kryształu, przesuną się jony z wewnętrznych warstw kryształu i w ten sposób wakanse będą przemieszczać się w głąb kryształu (rys. 5 b–d). Utworzenie defektu Schottky’ego w halogenkach metali alkalicznych nie powoduje zmiany liczby jonów w kryształach, lecz zwiększa liczbę węzłów sieciowych kryształu o dwa.



## Wakansowy model procesu topnienia halogenków metali alkalicznych

### Równowagowa koncentracja defektów Schottky'ego w halogenkach metali alkalicznych w pobliżu punktu topnienia

W halogenkach metali alkalicznych dominującym typem defektów punktowych w kryształach są defekty Schottky'ego – powstające jednocześnie nieobsadzone węzły w podsieciach kationowej i anionowej. Koncentracja defektów Schottky'ego zależy od temperatury zgodnie z prawem Schottky'ego (równanie (8)). Uwzględniając  $E_f \cong \Delta H_p$ , można je przedstawić w postaci:

$$c_v = \exp\left(\frac{S_v}{2k}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{2kT}\right) \quad (9)$$

gdzie:  $E_f$  – energia tworzenia wakansów,  
 $S_v$  – entropia tworzenia wakansów,  
 $T$  – temperatura,  
 $k$  – stała Boltzmanna.

Zgodnie z danymi literaturowymi [31] entropia tworzenia defektów Schottky'ego w pobliżu punktu topnienia dla wszystkich halogenków metali alkalicznych jest w przybliżeniu taka sama i wynosi  $S_v = 10 \cdot k$ . Tak więc czynnik entropijny w równaniu (9) dla wszystkich halogenków alkalicznych jest równy:

$$A = \exp\left(\frac{S_v}{2k}\right) = 148,4$$

Jak wynika z równania (9), koncentracja defektów Schottky'ego w kryształach eksponencjalnie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i w stanie stałym – w momencie rozpoczęcia się procesu topnienia – wynosi:

$$c_{v, T_m} = A \exp\left(-\frac{E_f}{2kT_m}\right) = 148,4 \exp\left(-\frac{E_f}{2kT_m}\right) \quad (10)$$

gdzie  $T_m$  – temperatura topnienia.

Z równania (10) wynika, że czynnikiem decydującym o wartości koncentracji defektów Schottky'ego w punkcie topnienia jest relacja (stosunek) między energią tworzenia defektu i temperaturą topnienia. Zarówno energia tworzenia defektów, jak i temperatura topnienia kryształu zależą od wiązań między jonami. Po-

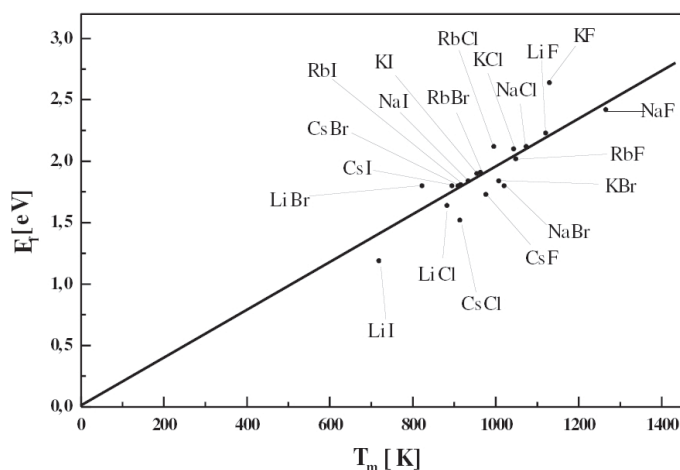
zwala to przypuszczać, że między tymi wielkościami fizycznymi powinna także istnieć prosta korelacja.

W odniesieniu do halogenków metali alkalicznych istnienie takiej współzależności sugerowało już wcześniej kilku autorów [2, 52, 53]. Podawane przez nich relacje między energią tworzenia defektów Schottky'ego a temperaturą topnienia opierają się jednak na niekompletnych danych (w czasie kiedy formułowano te zależności, dla wielu spośród halogenków metali alkalicznych nie wyznaczono jeszcze energii tworzenia wakansów). W pracy [2] relację tę ustalono jako wspólną dla halogenków metali alkalicznych i halogenków metali drugiej grupy układu okresowego. Nie należy się więc dziwić, że podawane przez autorów [2, 52, 53] wartości współczynników proporcjonalności w zależnościach wiążących energię tworzenia defektów Schottky'ego z temperaturą topnienia różnią się między sobą.

Dokonując analizy korelacji między energią tworzenia defektów Schottky'ego i temperaturą topnienia oraz wykorzystując zbiór danych o energiach tworzenia wakansów w halogenkach metali alkalicznych przedstawiony w pracy Bollmanna [48], stwierdzono istnienie prostej korelacji linowej między tymi wielkościami (rys. 6):

$$\frac{E_f}{T_m} = 1,957 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \quad (11)$$

Współczynnik proporcjonalności wyznaczono za pomocą regresji linowej z niepewnością pomiarową równą  $\pm 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$  (18%). Współczynnik korelacji między wartościami energii tworzenia wakansów a temperaturą wynosi 0,873.



Rys. 6. Korelacja między energią tworzenia defektów Schottky'ego a temperaturą topnienia

Włączając zależność (11) do równania (10), otrzymałam jednakową dla wszystkich halogenków metali alkalicznych wartość koncentracji defektów Schottky'ego w fazie stałej przy temperaturze topnienia równą:

$$c_{v, T_m} = 148,4 \exp\left(-\frac{1,957 \cdot 10^{-3} \text{ eV}}{2k} \frac{\text{eV}}{\text{K}}\right) = 0,0017 \quad (12)$$

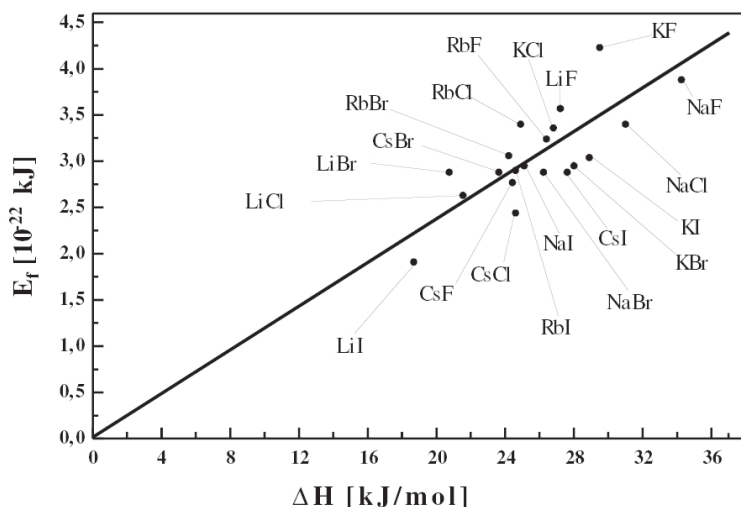
Otrzymany wynik wyraźnie sugeruje, że topnienie wszystkich halogenków metali alkalicznych rozpoczyna się po osiągnięciu pewnej, jednakowej dla wszystkich rozpatrywanych soli, krytycznej koncentracji wakansów, w przybliżeniu równej 0,17% at. Ta krytyczna koncentracja wakansów ma wartość zbliżoną do wartości koncentracji wakansów (0,37%), po osiągnięciu której rozpoczyna się topnienie metali i zestalonych gazów szlachetnych [30, 40].

Konkluzja o istnieniu pewnej progowej koncentracji wakansów, po osiągnięciu której kryształ zaczyna się topić (przy dalszym dopływie ciepła), jest zgodna z „dziurowym” modelem procesu topnienia proponowanym przez Frenkla. Frenkel założył, że topnienie kryształu zaczyna się w momencie osiągnięcia pewnej progowej liczby „dziur” w kryształ, a w trakcie topnienia następuje przyrost koncentracji „dziur”. „Dziury” w nomenklaturze używanej przez Frenkla oznaczają wakanse. W przypadku halogenków mogą być nimi defekty Schottky'ego. Przypuszczalnie ciepło topnienia jest odpowiedzialne za wytworzenie dodatkowej porcji wakansów, czyli właśnie defektów Schottky'ego. Biorąc pod uwagę fakt, że podczas topnienia zwiększa się także skokowo objętość kryształu – a podobną zmianę objętości powoduje wygenerowanie defektów Schottky'ego – można również przypuszczać, że odpowiedzialny za zmianę objętości kryształu jest przyrost koncentracji wakansów wytworzonych w kryształ, kosztem ciepła topnienia.

Mając na względzie przytoczone wyżej argumenty, przeprowadzono analizę zależności między wyznaczonymi doświadczalnie wartościami molowego ciepła topnienia  $H_m$  i energiami tworzenia wakansów  $E_f$ , zaczerpniętymi z prac [46, 48, 49]. Wykreślając przedstawioną na rys. 7 zależność energii tworzenia defektów Schottky'ego od molowego ciepła topnienia halogenków metali alkalicznych, stwierdzono istnienie liniowej korelacji między tymi wielkościami:

$$\Delta H_m = 8,385 \cdot 10^{22} \text{ mol}^{-1} \cdot E_f \quad (13)$$

Metodą regresji linowej wyznaczono wartość współczynnika proporcjonalności z dokładnością  $0,2 \cdot 10^{22}$  (2%). Współczynnik korelacji między wyznaczonymi doświadczalnie wartościami molowego ciepła topnienia i energii tworzenia wakansów wynosi 0,760.



Rys. 7. Korelacja między ciepłem topnienia i energią tworzenia defektów Schottky'ego halogenków metali alkalicznych. Ciągła linia – wykres prostej opisanej równaniem (13)

Zgodnie z relacją (13) ciepło topnienia wszystkich halogenków metali alkalicznych jest równoważne energii koniecznej do wytworzenia w 1 molu każdej z rozpatrywanych soli  $8,385 \cdot 10^{22}$  wakansów. Wytworzenie takiej liczby wakansów spowodowałoby wzrost koncentracji atomowej wakansów o ok. 0,14 (14% at.). Koncentracja wakansów mogących powstać kosztem ciepła topnienia byłaby zatem ponad osiemdziesiąt razy większa od wyznaczonej uprzednio maksymalnej koncentracji wakansów w fazie stałej (0,17% at.), tuż przed rozpoczęciem procesu topnienia.

Analogiczne oszacowania przeprowadzone w pracach [30, 40] dla metali i zestalonych gazów szlachetnych wykazały, że ciepło topnienia tych substancji stanowi ekwiwalent energii niezbędnej do spowodowania przyrostu koncentracji wakansów o 11% at. (w metalach) bądź o 18,5% at. (w gazach szlachetnych).

### Postulaty wakansowego modelu procesu topnienia halogenków metali alkalicznych

Przedstawione w poprzednim podrozdziale korelacje empiryczne i wypływające z nich wnioski pozwalają na stwierdzenie, że równowagowa koncentracja wakansów osiąga w punkcie topnienia jednakową wartość dla wszystkich halogenków metali alkalicznych, a ciepło topnienia pozwala wygenerować taką samą dla wszystkich halogenków metali alkalicznych dodatkową porcję wakansów w trakcie trwania procesu topnienia. Mając na uwadze prace [6–20]

traktujące o wakansowym modelu procesu topnienia metali i gazów szlachetnych, można sformułować takż model dla kryształów halogenków metali alkalicznych, stanowiących reprezentatywną grupę substancji o wiązaniu jonowym.

Podstawowe założenia wakansowego modelu procesu topnienia halogenków metali alkalicznych można przedstawić w postaci dwu postulatów:

1. TOPNIENIE WSZYSTKICH HALOGENKÓW METALI ALKALICZNYCH ROZPOCZYNA SIĘ W MOMENCIE OSIĄGNIĘCIA RÓWNOWAGOWEJ KONCENTRACJI DEFECTÓW SCHOTTKY'EGO RÓWNEJ 0,17% at.

2. PROCES TOPNIENIA HALOGENKÓW METALI ALKALICZNYCH JEST PROCESEM TWORZENIA DODATKOWYCH DEFECTÓW SCHOTTKY'EGO KOSZTEM CIEPŁA TOPNIENIA. PRZYROST KONCENTRACJI WAKANSÓW W WYNIKU TOPNIENIA WYNOSI  $\Delta C_{V_m} \approx 15\%$  at.

Uważny czytelnik niniejszej pracy z pewnością zauważy, że założony w postulacie 2 przyrost koncentracji wakansów ( $\Delta C_{V_m} \approx 15\%$  at.) jest nieco większy od wynikającego z korelacji (13). Za takim założeniem przemawiają dwa ważne argumenty:

1. W przedziale stabilności fazy stałej koncentracja wakansów jest nieznaczna i prawdopodobieństwo ich agregacji jest zaniedbywalnie małe. Przy koncentracjach rzędu kilkunastu procent atomowych tworzenie konglomeratów stanowiących połączenie dwu (biwakanse) lub większej liczby wakansów staje się nieuchronne. Konglomeracja wakansów powoduje obniżenie efektywnej (średniej w przeliczeniu na 1 defekt) energii tworzenia. Energia tworzenia biwakansu jest mniejsza od sumy energii tworzenia dwu izolowanych od siebie wakansów (w przypadku metali o ok. 10%, dla halogenków metali alkalicznych danych na ten temat dotychczas brak). Tak więc ciepło topnienia może wystarczyć do wygenerowania większej liczby pustych węzłów sieciowych (wakansów) niż to wynika z relacji (13) określającej liczbę izolowanych wakansów, które mogą być utworzone kosztem ciepła topnienia.

2. Drugi argument przemawiający za przyjęciem nieco większej wartości  $\Delta C_{V_m}$  wynika ze spostrzeżeń własnych, poczynionych w trakcie przygotowania do druku pracy [52], w której badaliśmy regularność zmian energii aktywacji dyfuzji w halogenkach metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej. Wiadomo, że samodyfuzja w halogenkach metali alkalicznych odbywa się mechanizmem wakansowym. W takim przypadku energia aktywacji samodyfuzji  $Q$  powinna być większa od energii tworzenia defektów  $E_f$  o energię migracji odpowiedniego jonu  $E_m$  ( $Q = E_f + E_m$ ). Tymczasem porównanie używanych w niniejszej pracy wartości energii tworzenia defektów Schottky'ego  $E_f$  z zebranymi w pracy [52] wartościami energii samodyfuzji  $Q$  wykazuje, że wartości  $E_f$  są w kilku przypadkach większe od energii aktywacji

samodyfuzji. Oznacza to, iż te wartości  $E_f$  są zawyżone. Z taką sytuacją mamy np. do czynienia w przypadku RbCl: energia tworzenia wakansów w RbCl jest równa 204 kJ/mol; a energie samodyfuzji jonów chlorku i rubidu w RbCl wynoszą odpowiednio 192 kJ/mol i 193 kJ/mol.

Należy podkreślić, że przyjęcie argumentu pierwszego nie pociąga za sobą konieczności zmian treści postulatu pierwszego wakansowego modelu procesu topnienia. Natomiast przyjęcie argumentu drugiego może spowodować nieznaczną korektę (podwyższenie o kilka setnych procenta atomowego) krytycznej koncentracji wakansów określonej w postulacie pierwszym. Taka korekta nie ma jednak zasadniczego znaczenia dla rozważań konsekwencji przyjętego modelu topnienia, albowiem w większości przypadków wykorzystuje się sam fakt istnienia pewnej, jednakowej dla wszystkich halogenków metali alkalicznych, krytycznej koncentracji wakansów, po osiągnięciu której rozpoczyna się topnienie, nie czyniąc użytku z określonej w postulacie pierwszym wartości koncentracji. W pozostałych przypadkach dyskutowana poprawka również nie spowoduje znaczących zmian, ze względu na i tak ogromną różnicę granicznych wartości koncentracji wakansów w fazach stałej i ciekłej, wynikającą z treści obydwu postulatów wakansowego modelu procesu topnienia.

Książek dokonała weryfikacji przedstawionych rozważań poprzez porównanie z danymi doświadczalnymi wpływających z niej wniosków odnośnie zmian struktury i różnych własności fizycznych halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej [53–60].

Zaproponowany wakansowy model procesu topnienia halogenków metali alkalicznych pozwala przewidywać zmiany wielu własności fizycznych (objętość, prędkość rozchodzenia się fal dźwiękowych, ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności cieplnej, entropia, energia powierzchniowa, liczby koordynacyjne i promienie sfer koordynacyjnych) w wyniku przejścia z fazy stałej do fazy ciekłej. Możliwe jest również obliczenie wartości nachylenia początkowego krzywych topnienia i wykreślenie zależności temperatury topnienia halogenków metali alkalicznych od ciśnienia. Zgodność tych przewidywań z faktami doświadczalnymi ilustruje przedstawione w tabeli 3 zestawienie wartości obliczonych na podstawie wakansowego modelu procesu topnienia towarzyszących temu procesowi zmian wymienionych powyżej własności fizycznych z wartościami zmian tychże własności wyznaczonymi doświadczalnie przez innych badaczy [51]. W ostatniej kolumnie tabeli 3 podano odchylenia względne wartości wyznaczonych doświadczalnie zmian różnych własności podczas topnienia od wartości zmian tychże własności przewidywanych na podstawie proponowanego modelu. Odchylenia te są stosunkowo niewielkie i mieszczą się w przedziale od kilku do kilkunastu procent.

**Tabela 3.** Zmiany własności fizycznych halogenków metali alkalicznych w wyniku topnienia. Porównanie wartości obliczonych na podstawie wakansowego modelu procesu topnienia z danymi doświadczalnymi dostępnymi w literaturze [51].

Wielkość fizyczna	Wartość wynikająca z modelu	Wartość średnia wyznaczona na podstawie danych doświadczalnych	Względne odchylenie standardowe	Względna różnica wartości przewidywanych i doświadczalnych
V/V	0,165	0,185	25,5%	11,8%
$(dT_m/dp)_{p_0}/V_0$	$5,90 - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{K}/\text{J}$	$5,37 - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{K}/\text{J}$	5%	9%
$u_s/u_l$	1,23	1,25	15%	2%
$\Delta C_p$	$11,07 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$	$10,41 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$	13%	6%
$\Delta y \cdot T_m$	0,080	0,088	17%	10%
$\Delta S_m$	$23,29 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$	$24,51 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$	3%	5%
$\delta_s/\delta_l$	1,30	1,36	15%	5%
$z_{1l}$	5,1	4,5	11%	11%
$z_{2l}$	10,2	9,2	15%	9,8%
$r_{1s}/r_{1l}$	1,003	1,051	2%	5%
$r_{2s}/r_{2l}$	1,003	1,016	3%	1,3%

$\Delta V/V$  – zmiana objętości halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej,

$(dT_m/dp)_{p_0}/V_0$  – nachylenie początkowe krzywych topnienia halogenków metali alkalicznych,

$u_s/u_l$  – zmiana prędkości rozchodzenia się dźwięku halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej,

$\Delta C_p$  – zmiana ciepła właściwego halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej,

$\Delta y \cdot T_m$  – zmiana współczynnika objętościowej rozszerzalności cieplnej halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej,

$\Delta S_m$  – zmiana wartości entropii halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej,

$\delta_s/\delta_l$  – zmiana wartości swobodnej energii powierzchniowej halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej,

$z_{1l}, z_{2l}$  – zmiana pierwszej i drugiej liczby koordynacyjnej halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej,

$r_{1s}/r_{1l}, r_{2s}/r_{2l}$  – zmiana promieni pierwszej i drugiej sfery koordynacyjnej halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do fazy ciekłej.

Podstawowe założenia (postulaty) proponowanego wakansowego modelu procesu topnienia halogenków metali alkalicznych są bardzo podobne do postulatów wakansowego modelu procesu topnienia metali i zestalonych gazów szlachetnych, zaproponowanego wcześniej przez Góreckiego. Jedyne wartości maksymalnej wartości koncentracji wakansów w fazie stałej, określona w postulacie 1, i wartość przyrostu koncentracji wakansów w wyniku topnienia, występująca w postulacie 2, są w modelu procesu topnienia halogenków metali alkalicznych inne niż w modelu topnienia materiałów metalicznych i zestalonych gazów szlachetnych opracowanym przez Góreckiego.

Górecki wykazał możliwość zastosowania modelu wakansowego do opisu procesu topnienia substancji o wiązaniu metalicznym (czyste metale i stopy) i molekularnym (zestalone gazy szlachetne). Książek potwierdziła stosowność wakansowego modelu procesu topnienia dla substancji o wiązaniu jonowym, reprezentowanych przez halogenki metali alkalicznych.

Aby można było uznać wakansowy model (mechanizm?) procesu topnienia za uniwersalny, opisujący topnienie wszystkich substancji, należałoby jeszcze przeprowadzić badania dla substancji o wiązaniu kowalencyjnym.

Powstanie takiego uniwersalnego modelu procesu topnienia umożliwiłoby wypełnienie istniejącej obecnie luki w teorii fazy skondensowanej.

## Literatura

- [1] J. Shanker, M. Kumar: Studies on Melting of Alkali Halides, *Phys. Stat. Sol.*, **158** (1990) 11.
- [2] A.R. Ubbelohde: *The Molten State of Matter: Melting and Crystal Structure*, John Wiley and Sons, Chichester, 1978.
- [3] V.M. Glazov, A.A. Aiwazov: *Entropia plavlenia metallov i poluprovodnikov*, Metallurgia, Moskwa, 1980.
- [4] D. Turnbull: The Liquid State and the Liquid-Solid Transition, *Trans. AIME*, **221** (1961) 422.
- [5] Ya.I. Frenkel: *Kineticskaja teorija židkostiej*, Nauka, Moskwa, 1975.
- [6] I.Z. Fiszer: *Statisticeskaja teoria židkostiej*. Gos. Izd. Fiziko-Matematicheskaj Literaturny, Moskwa, 1961.
- [7] N.H. March: *Liquid Metals*, Pergamon Press, Oxford 1948.
- [8] H. Eyring, J. Mu-Shik: *Significant Liquid Structures*, John Wiley and Sons, New York, 1969.
- [9] S.Z. Beer, (ed.): *Liquid Metals Chemistry and Physics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1972.
- [10] H.N.V Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rushbrooke (eds.): *Physics of Simple Liquids*, North-Holland, Amsterdam, 1968.
- [11] Y. Waseda, K. Suzuki: Characteristics of Soft Core Pair Potential and Static Structure in Liquid Metals, *Scientific Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Ser. A*, **24** (1973) 139.
- [12] Ya. Dutczak: *Rentgenografia židkich metallov*, Izd. Visca Skola, Lwów, 1977.
- [13] C.A. Croxton: *Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction*, Univ. Press, Cambridge, 1974.
- [14] M. Shimoji: *Liquid Metals. An Introduction to the Physics and Chemistry of Liquids in the Liquid State*, Academic Press, London, 1977.
- [15] J.A. Barker, D. Henderson: What is „Liquid”? Understanding the states of matter, *Rev. Mod. Phys.*, **48** (1976) 587.
- [16] R.M.J. Cotterill: Melting and the Liquid and Glassy States, *Phys. Bull.*, **32** (1981) 285.
- [17] R.M.J. Cotterill: The Melting Transition, *Phys. Scripta*, **18** (1978) 37.



- [18] R.M.J. Cotterill: The Physics of Melting, *J. Cryst. Growth.*, **48** (1980) 682.
- [19] R.M.J. Cotterill: The Dislocation Theory of Melting: History, Status, and Prognosis, in *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, T. Riste (ed.), Plenum Publ. Corp., 1980, 261.
- [20] S.F. Edwards, M. Warner: The Dislocation Theory of Crystal Melting and of Glasses, *Phil. Mag.*, **40** (1979) 257.
- [21] S. Pal, P.K. Sharma: On Lindemann's Melting Criterion, *Phys. stat. sol.*, **23** (1967) 361.
- [22] D.R. Nelson, B.I. Halperin: Dislocation – Mediated Melting in Two Dimensions, *Phys. Rev. B*, **19** (1979) 2457.
- [23] J.L. Tallon: Dislocations and Melting in Two and Three Dimensions, *Phys. Rev. B*, **22** (1980) 453.
- [24] F.D. Stacey, R.D. Irvine: Theory of Melting: Thermodynamic Basis of the Lindemann's Law, *Aust. J. Phys.*, **30** (1977) 631.
- [25] F.D. Stacey, R.D. Irvine: A Simple Dislocation Theory of Melting, *Aust. J. Phys.*, **30** (1977) 641.
- [26] T. Górecki: Vacancies and Changes of Physical Properties of Metals at the Melting Point, *Z. Metallkunde*, **65** (1974) 426.
- [27] T. Górecki: Vacancies and Changes of the First Coordination Sphere Radius of Metals at the Melting Point, *Z. Metallkunde*, **67** (1976) 269.
- [28] T. Górecki: Comments on Vacancies and Melting, *Scripta Metall.*, **11** (1977) 1051.
- [29] T. Górecki: Equilibrium Vacancy Concentration in Solid Metals at the Melting Point as Determined from Liquisol-Quenching Experiments, *Ann. Chim., Sciences des matériaux*, **3** (1978) 399.
- [30] T. Górecki: Vacancies and Changes of the Thermal Conductivity of Metals at the Melting Point, *Z. Metallkunde*, **69** (1978) 697.
- [31] T. Górecki: Vacancies and Changes of the Surface Free Energy of Metals at the Melting Point, *Z. Metallkunde*, **70** (1979) 523.
- [32] T. Górecki: Heat Capacity of Metals at the Melting Point and the Vacancy Mechanism of Melting, *Acta Phys. Polon.*, **A56** (1979) 523.
- [33] T. Górecki: Vacancies and Generalized Melting Curve of Metals, High Temperatures – High Pressures, **11** (1979) 683.
- [34] T. Górecki: Vacancy – Impurity Binding Energy and the Effective Vacancy Formation Energy as Determined from the Solidus Line for Binary Al – Based Aluminium Alloys, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87** (1983) 801.
- [35] T. Górecki, M. Kostrzewa: Debye Temperature for Liquid Metals and Vacancy Model of Melting, *Acustica*, **77** (1993) 293.
- [36] T. Górecki: Vacancies and Changes of the Sound Velocity in Metals, *Acustica*, **80** (1994) 81.
- [37] T. Górecki: Vacancies and the Entropy of Fusion of Metals, High Temperatures – High Pressures, **15** (1983) 115.
- [38] T. Górecki: Changes in the Activation Entropy for Self – and Impurity Diffusion, in *Metals on Passing through the Melting Point*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** (1990) 199.
- [39] T. Górecki: Zmiana wartości współczynnika objętościowej rozszerzalności cieplnej w punkcie topnienia a wakansowy model procesu topnienia metali, *Zesz. Nauk. WSI Opole, Ser. Fizyka*, **10** (1992) 99.
- [40] T. Górecki: Wakansowy model procesu topnienia zestalonych gazów szlachetnych, *Wyd. WSI Opole, Opole*, 1991.
- [41] H. Haken, H.C. Wolf: *Atomy i kwanty*, PWN, Warszawa 1997.
- [42] W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1986.
- [43] M. Winter, WebWlements<sup>TM</sup>, the periodic table on the WWW, URL: <http://www.webelements.com>, 1993–2000.
- [44] Ch. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1999.
- [45] G.J. Janz: *Molten Salts Data Handbook*, Academic Press, New York, 1967.
- [46] B.P. Nikolskii, O.N. Grigorov, M.E. Pozin, B.A. Poraj-Koshits, B.A. Rabinowich, P.G. Romanov, D.A. Fridrichsberg, (eds.) *Spravochnik Khimika, Gostechizdat/Goschimizdat, Leningrad 1963–1969*, t. 1–2.
- [47] E.K. Rodionova, N.M. Martynova, L.I. Cherneyeva: Rezultaty issledovania entalpii pлавlenia solevyvh evtektik, *Teplotfizika Vysokich Temperatur*, **20** (1982) 671.
- [48] W. Bollmann: Formation Enthalpy of Schottky Defects in Alkali Halides Crystals and of Anti-Frenkel Defects in CaF<sub>2</sub> – Type Crystals, *Physica status solidi (a)*, **61** (1980) 395.
- [49] V.P. Glushko, (ed.): *Termodinamiceskie Svoistva Individualnykh Vescstev*, Nauka, Moskwa, 1972, t. 6, cz. 2.

- [50] S.N. Vaidya, G.C. Kennedy: Compressibility of 27 Halides to 45 Kbar, *J. Phys. Chem. Solids*, **32** (1971) 951.
- [51] K. Książek: Wakansowy model procesu topnienia halogenków metali alkalicznych, WSP w Częstochowie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Częstochowa 2003.
- [52] K. Książek, T. Górecki: Regularities in Changes of the Activation Energy for self – and Impurity Diffusion in Alkali Halides on Passing Through the Melting Point, *Defect and Diffusion Forum*, **143–7** (1997) 1265–1268.
- [53] T. Górecki, K. Książek: Zmiana wartości współczynnika objętościowej rozszerzalności cieplnej a wakansowy model procesu topnienia halogenków metali alkalicznych, *Zesz. Nauk. Uniw. Opolskiego, Fizyka*, **18** (1996) 73.
- [54] K. Książek T. Górecki: Zmiany wartości ciepła właściwego halogenków metali alkalicznych przy przejściu z fazy stałej do ciekłej, *Zesz. Nauk. Uniw. Opolskiego, Fizyka*, **27** (1997) 195–204.
- [55] T. Górecki, K. Książek: Entropia topnienia halogenków metali alkalicznych a wakansowy model procesu topnienia, *Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, Fizyka*, **21** (1998) 59.
- [56] K. Książek, T. Górecki: Vacancy Model of Melting of Alkali Halides, *High Temperature Materials Processes*, **3** (1999) 297–309.
- [57] K. Książek, T. Górecki: Vacancy Model of Melting of Alkali Halides, in „Advances in Molten Salts: From Structural Aspects to Waste Processing”, M. Gaune-Escard (ed.), Begell House, Inc., New York (1999) 229–241.
- [58] K. Książek T. Górecki: Vacancies and a Generalised Melting Curve of Alkali Halides, *High Temperatures – High Pressures*, **32** (2000) 185.
- [59] K. Książek, T. Górecki: Changes in the Thermal Expansion Coefficient of Alkali Halides on Passing Through the Melting Point and The Vacancy Model of Melting, *J. Materials Science Letters*, **20** (2001) 901.
- [60] K. Książek, T. Górecki: Changes in the Heat Capacity of Alkali Halides on Passing Through the Melting Point and the Vacancy Model of Melting, *J. Materials Science Letters*, **20** (2001) 1623.

## BASICS OF THE VACANCY MODEL OF MELTING OF ALKALI HALIDES

### Summary

Analysis of the experimental data available in the literature revealed the existence of several, hitherto unremarked correlations between the changes of various physical properties of solid alkali halides due to the formation of vacancies (Schottky defects) and the change in the same properties of alkali halides on passing through the melting point. Basing on these correlations a vacancy model of the melting process of alkali halides has been proposed, according to which:

1. Melting starts when the vacancy concentration in the solid phase of alkali halides reaches a critical value of 0,17 at. %.
2. The melting process is a process of creation of additional vacancies at the expense of the latent heat of melting. The increase in the vacancy concentration during the melting of all alkali halides is the same and amounts 15 at. %.

The proposed vacancy model of melting enables the quantitative prediction of the changes in many physical properties (specific volume, entropy, molar heat capacity, thermal expansion coefficient, surface energy, sound velocity, coordination numbers and coordination radii) of alkali halides on passing through the melting point as well as to predict the course of their melting curves. The predictions based on the postulates of the vacancy model of melting agree well with the experimental data available in the literature. This agreement positively verifies the correctness of the proposed model.