

NY TEORI FOR SMELTNING OG FRYSNING

Smeltning og frysning er et fænomen, som alle kender, men som forskerne stadig kæmper med at forstå. Forfatterne har nu bragt forståelsen et skridt fremad med en ny metode til fx at beregne ved hvilken temperatur et stof smelter/fryser ved et givet tryk.

Forfatterne



Ulf R. Pedersen fik sin ph.d.-grad i fysik fra RUC i 2009 og har været postdoc på Berkeley University i Californien samt det Tekniske Universitet i Wien. Han er tilbage på RUC under Villum Fondens Young Investigators Program, hvor han forsker i fryse- og smeltefænomener. ulf@urp.dk



Jeppe Dyre er professor i fysik. Han arbejder teoretisk med at forstå grundlæggende egenskaber af væsker og faste stoffer, oprindeligt med fokus på sejtflydende væsker. I perioden 2005-2015 ledte han grundforskningscentret *Glas og Tid*. dyre@ruc.dk

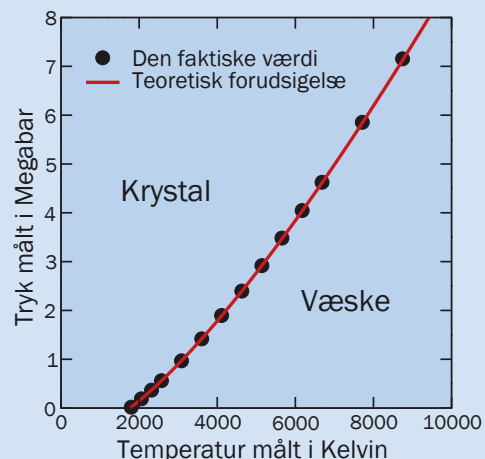
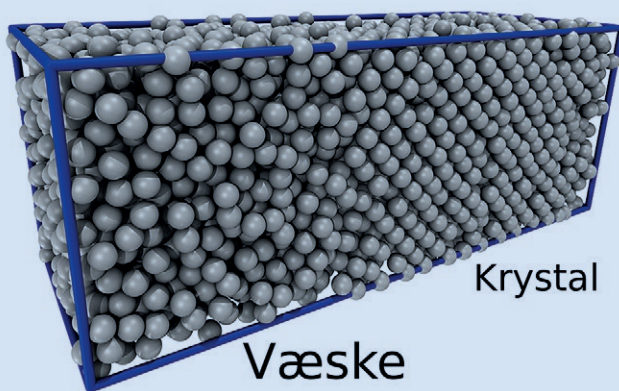
Begge er tilknyttet Glas og Tid centret, Institut for Naturvidenskab og Miljø, RUC

Mange af hverdagens fænomener er svære at forstå og beskrive videnskabeligt. Fx er der ingen god teori for, hvornår et materiale som glas eller plastik under belastning går i stykker. Smeltning er et andet fænomen, som alle kender, men som stadig

udfordrer videnskaben.

Is smelter ved nul grader Celsius – faktisk er det sådan, man oprindeligt fastlagde temperaturskalaen. Men hvorfor sker det egentlig? Og hvorfor lige ved denne temperatur? Omvendt fryser vand, som afkøles, også ved nul grader og

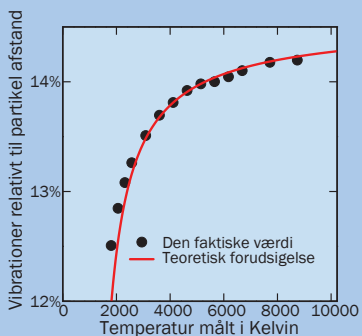
danner is. I is sidder vandmolekylerne regelmæssigt ligesom på et ternet papir (dog i et andet og tredimensionalt mønster), mens molekylerne i vand bevæger sig rundt mellem hinanden, og der hersker en hel del uorden. Hvorfor synes molekylerne pludselig ved en ganske bestemt temperatur, at



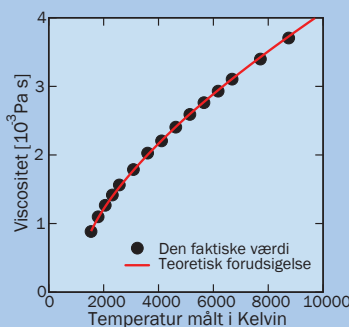
Denne tilstand kan fastholdes i en computersimulering, selvom denne ikke lige er ved smeltetemperaturen, ved et matematisk trick, som indfører en tænkt fjeder. Ud fra fjederkonstanten kan den eksakte smeltetemperatur beregnes (se Pedersen, 2013).

Her er den røde linie beregnet ud fra computersimuleringer ved 6000 °K.

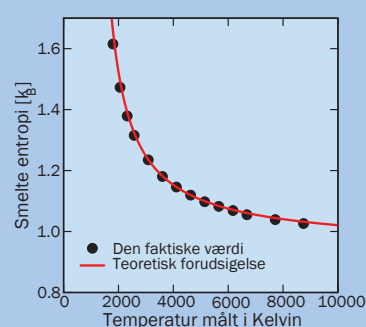
Teori og praksis



I 1910 forudsagde Lindemann, at en krystal smelter, når dens atomer vibrerer så meget, at krystallen går i stykker. Figuren viser den nye teori og data langs smeltelinjen (altså ved varierende tryk). Som det ses, er Lindemanns ide ikke helt korrekt, idet krystallen ved høje temperaturer og tryk tåler lidt større atomare vibrationer, inden den smelter, end ved lave tryk og temperaturer.



Den nye teori kan også forudsige viskositetsvariation langs smeltelinjen, hvilket er relevant fx for at forstå flydning i jordens indre tæt på den faste jernkerne. Det første punkt på grafen svarer til atmosfærisk tryk.



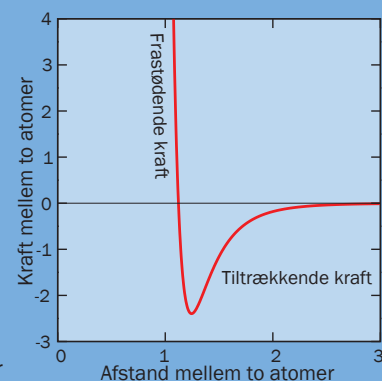
Den såkaldte smelteentropi angiver populært sagt forskellen mellem væskens og krystallens uorden. Denne størrelse er lig med smeltevarmen divideret med temperaturen. Ud fra figuren kan man derfor beregne smeltevarmen (smelteentropien er angivet per atom i enheder af Boltzmanns konstant).

Lennard-Jones modellen

Figuren viser kraften mellem to partikler i Lennard-Jones' berømte model fra 1924. Den giver en simpel beskrivelse af kræfterne mellem et metals atomer, men benyttes også for visse organiske væsker. Og i modellering af biomolekyler til computersimuleringer indgår Lennard-Jones-potentialet i dag som en af flere grundlæggende "byggestene" i den matematiske beskrivelse. Ved korte afstande er kraften stærkt frastødende, hvilket afspejler Pauli-princippet for de indre elektroner.

Ved længere afstande er kraften svagt tiltrækkende. Dette er de såkaldte van der Waals kræfter, som afspejler, at elektronerne foretrækker "god plads". Begge effekter fik først en forklaring med fremkomsten af kvantemekanikken i slutningen af 1920'erne, altså efter at Lennard-Jones foreslog dette model-potentiale.

Det er Lennard-Jones modellen, der er benyttet i ovenstående computersimuleringer.



det er bedre at sidde ordnet frem for at være i væskens uorden?

Sådanne spørgsmål har forskerne stillet sig i mange år. Frysning og smeltning er helt generelle processer; fx smelter et metal ved opvarmning, luftens nitrogen fryser ved meget lave temperaturer, osv. Så en teori skal også helst være generel.

Svært at forudsige smeltetemperaturen

Et eksempel på en generel teori er Lindemanns smelteteori fra 1910. Husk på, at temperaturen er et udtryk for, hvor hurtigt molekylerne bevæger sig. Når en krystal opvarmes, bevæger molekylerne sig mere og mere i deres vibrationer i krystallen. Lindemann foreslog, at krystallen, hvis den opvarmes, på et tidspunkt simpelthen går i stykker, fordi vibrationerne bliver for voldsomme. Denne ide er ikke helt rigtig, viser det sig nu, men heller ikke helt ved siden af.

Man mangler stadig at kunne forudsige smeltetemperaturen for

et givet system. I den forbindelse er det interessant, at de fleste stoffers smeltetemperatur stiger, hvis de udsættes for høje tryk (vand er faktisk en undtagelse fra denne regel). Man taler om en hel "smeltelinje", som angiver sammenhængen mellem tryk og temperatur ved smeltning. Hvordan kan denne sammenhæng bestemmes?

En metode til at forudsige smeltetemperaturen for et givet stof er at lave en computersimulering af, hvordan atomerne bevæger sig. Man kører denne simulering ved en given temperatur (og tryk) og ser så om atomerne "foretrækker" at være i en ordnet krystalstruktur eller i væskens uordnede struktur.

I praksis er der to problemer med denne metode:

For det første skal man have en god model af virkeligheden. Den bedste teori, fysikerne har, er kvantemekanikken. Desværre er denne meget beregningstung, og man må ty til simple modeller

for at komme nogen vegne (fx er der foreslået hundredvis af modeller for vand, og de færreste af dem har smeltetemperatur ved nul grader).

For det andet skal en simulering køre i meget lang tid, før atomerne finder ind i en krystalstruktur.

Derfor har forskere udviklet beregningsmetoder, der kan finde smeltetemperaturen mere effektivt – så man kan bruge mindre regnekraft og dermed mere realistiske modeller.

Ny teori for frysning og smeltning

En sådan metode har en af forfatterne til denne artikel (Ulf) udviklet i 2013. I denne metode starter man med at sætte atomerne op i en konfiguration, hvor den ene halvdel af atomerne sidder i krystalstruktur, mens den anden halvdel sidder i en uordnet væskestruktur (se figur).

Hvis man lavede en direkte simulering, ville krystallen enten

Announce...

Videre læsning

Dyre, JC, (2014) "Hidden Scale Invariance in Condensed Matter". *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, 10007-10024.

Pedersen, U.R. et al. (2016) "Thermodynamics of freezing and melting". *Nat. Commun.* 7:12386

Dyre, JC (2016) "Simple liquids' quasiuniversality and the hard-sphere paradigm". *Journal of Physics: Condensed Matter* 28, 323001.

Pedersen, UR, (2013) "Direct calculation of the solid-liquid Gibbs free energy difference in a single equilibrium simulation". *Journal of Chemical Physics*, vol. 139, 104102 (2013). Metoden er beskrevet på YouTube: https://youtu.be/F_79JZNdyoQ

gro eller smelte, afhængig af om simuleringen er over eller under smeltetemperaturen. Da vi er "Gud" (!) i en simulering, kan vi indsætte en tænkt fjeder, som trækker i atomerne, så der altid er halvt krystal og halvt væske. Smeltetemperaturen kan bestemmes af, hvor meget vi skal trække i systemet, altså hvor stor fjederkonstanten er.

Fysikere ville elske at forstå frysning og smeltning uden at skulle simulere alle mulige forskellige atomer og molekyler. Ved hjælp af den nye metode er det i år lykkedes os at udvikle en teori, der kan forudsige smeltelinjen, altså ved hvilken temperatur et givet stof smelter/fryser ved et givet tryk. Teorien gælder for de fleste metaller og for mange organiske forbindelser – for vand og is gælder den dog desværre ikke! Vi kan ikke her gennemgå teorien i detaljer; det nye er, at man ud fra computer-simuleringer ved ét tryk

og én temperatur, kan forudsige hele smeltelinjen (se figur).

Det har man faktisk aldrig kunnet før. Samtidig kan teorien beregne viskositeten af væsken, altså hvor tyktflydende den er, lige inden den fryser, hvilket er interessant fx for at forstå flydeprocesserne i jordens indre lige ud for den faste jernkerne.

Teorien forklarer en række ting omkring frysning og smeltning, som man har vidst i mange år, ved hjælp af de såkaldte "isomorfer", som reducerer tryk og temperatur til en fælles variabel, der bestemmer, hvordan atomerne og molekylerne bevæger sig mellem hinanden. Dette begreb, som er udviklet ved Glas og Tid centret ved Roskilde Universitet siden 2009, finder anvendelse for en række stoffer som fx metaller, organiske væsker, polymerer, etc. Men stoffer med stærkt retningsbestemte kemiske bindinger (fx

vand) har ikke isomorfer – og derfor gælder den ny smelteteori ikke for disse stoffer.

En bedre forståelse og et praktisk redskab

Smelte- og fryse-fænomenet er centralt inden for mange grene af videnskaben. Fx i nanoteknologi, hvor man drømmer om at kunne lave solceller og batterier, hvor molekyler selv finder sammen i komplicerede mønstre.

Men har vi så med vores nye resultater forstået frysning og smeltning? Til det kan siges, at forståelse ikke er noget, man har eller ikke har – det er noget, man udgraver. Ved at se is smelte i en vandpyt fås allerede en lille grad af forståelse. Med den nye teori har man nu en bedre forståelse af smeltning og frysning og samtidig et praktisk redskab til at bestemme smeltelinjen, smeltevarmen, og andre størrelser forbundet med frysning og smeltning. ■