

Diss. ETH No. 10764

**FLUCTUATIONS
DURING FREEZING AND MELTING
AT THE SOLID-LIQUID INTERFACE
OF XENON**

A dissertation submitted to the
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE, ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

Presented by
SILVIO DI NARDO
Dipl. Phys. ETH Zürich
born July 21, 1964
citizen of Buochs NW
and of Italy

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H.R. Ott, examiner
Prof. Dr. J. van der Elsken, coexaminer
PD. Dr. J.H. Bilgram, coexaminer

1994

ABSTRACT

Dynamic light scattering experiments have been performed to study the dynamical processes at the solid-liquid interface during freezing and melting on a mesoscopic length scale. Xenon has been used as a model substance because it forms a simple liquid, and van der Waals forces are the only interactions between the atoms. A solid-liquid interface is formed by melting a sphere with a diameter of about 4 mm inside of a single crystal with a volume of about 80 cm³, thus preventing any contamination of the melt.

Anomalous light scattering has been observed in a layer at the solid-liquid interface. This phenomenon is initiated during freezing. Once initiated it can also be observed during melting. Then the scattering layer sticks to the melting crystal surface. No anomalous light scattering is observed in the bulk melt or in the bulk crystal.

The linewidth of the scattered light is proportional to the scattering vector square. Thus the dynamics in the interface layer can be described by a diffusion law. The diffusion constant has been determined to $D_i \approx 8 \times 10^{-9}$ cm²/s. This is five orders of magnitude smaller than the thermal diffusivity of bulk liquid. D_i does not depend on growth rate or orientation of the solid-liquid interface relative to the direction of gravity.

The measurements support the idea that a layer of pre-ordered material is formed at the solid-liquid interface. Crystallization is a two-step process: the crystal grows into the pre-ordered layer. The correlation length of the fluctuations in this layer has been determined to $\xi \approx 260$ nm. This correlation length is the same for xenon, salol and cyclohexane independent of the different bulk properties, like viscosity or triple point temperature.

KURZFASSUNG

Mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung wurde die Grenzfläche fest-flüssig während dem Kristallisieren und dem Schmelzen untersucht. Xenon wurde als Modellsubstanz gewählt, da es eine einfache Flüssigkeit bildet und da die Wechselwirkungen zwischen den Atomen durch van der Waals-Kräfte beschrieben werden können. Die Grenzfläche fest-flüssig wird präpariert, indem man in den Einkristall hinein eine kleine flüssige Kugel schmilzt. Auf diese Weise verhindert man allfällige Verunreinigungen an der Grenzfläche.

In einer Schicht an der Phasengrenze fest-flüssig beobachtet man anomale Lichtstreuung. Dieses Phänomen entsteht während des Wachstumsprozesses, danach kann man es auch während des Schmelzens beobachten. Dabei bleibt die streuende Schicht an der Phasengrenze haften. Im Festkörper und in der Flüssigkeit beobachtet man keine anomale Lichtstreuung.

Die Linienbreite des gestreuten Lichtes ist proportional zum Quadrat des Streuvektors: $\Gamma \propto q^2$. Damit kann man die Dynamik in der streuenden Schicht durch ein Diffusionsgesetz beschreiben. Die Diffusionskonstante wurde in diesem Experiment mit Xenon bestimmt zu: $D_i \approx 8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Sie ist somit fünf Größenordnungen kleiner als die thermische Diffusionskonstante der Flüssigkeit. D_i hängt nicht ab von der Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls oder von der Orientierung der Phasengrenze fest-flüssig bezüglich der Richtung der Gravitation.

Die Messungen sind vereinbar mit dem Mesophasen-Modell: Beim Kristallisieren entsteht eine vorgeordnete Schicht zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper. Der Festkörper wächst in diese Mesophase hinein. Die Korrelationslänge in der Zwischenschicht beträgt $\xi \approx 260 \text{ nm}$. Dieser Wert ist für Xenon, Salol und Cyclohexan gleich gross, obwohl die physikalischen Eigenschaften der Substanzen, wie z.B. die Viskosität der Flüssigkeit oder die Tripelpunkttemperatur, verschieden sind.