

И. В. Мелихов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

3-е издание (электронное)



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2014

УДК 54-16
ББК 24.5
М47

Серия основана в 2006 г.

Мелихов И. В.

М47 Физико-химическая эволюция твердого вещества [Электронный ресурс] / И. В. Мелихов. — 3-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 312 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — (Нанотехнологии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2532-0

Книга, написанная специалистом в области исследования гетерогенных процессов, посвящена проблеме, которая находится на стыке химии, физики, материаловедения и современных высоких технологий (в том числе нанотехнологии). Сформулирован основной эволюционный маршрут твердого вещества, проанализированы его отдельные стадии (зарождение, рост частиц, агломерация, упорядочение, отклик на внешние воздействия и т. д.). Рассмотрены теоретические модели эволюционного процесса на макро-, мезо- и микроуровне. Особое внимание уделено формированию диссипативных структур и характерным чертам эволюции нанодисперсного вещества. Книга хорошо иллюстрирована, содержит обширную библиографию.

Для широкого круга специалистов, чьи области научных и практических интересов связаны с синтезом или использованием твердых веществ, а также для преподавателей, аспирантов и студентов химических и химико-технологических специальностей.

**УДК 54-16
ББК 24.5**

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Физико-химическая эволюция твердого вещества / И. В. Мелихов. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 309 с. : ил. — (Нанотехнологии).

**Серия издается по инициативе ОАО
«Ангстрем-Центр НАНОТЕХ»**

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-9963-2532-0

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Введение	7
1.1. Предмет рассмотрения	7
1.2. Причины эволюции системы	10
1.3. Темп эволюции	12
1.4. Принципы описания	13
1.5. Подходы к изучению элементарных актов эволюции	15
1.6. К истории вопроса	17
Литература	18
Глава 2. Общая картина эволюции твердых веществ	19
2.1. Основной эволюционный маршрут	19
2.2. Элементарные процессы при образовании вещества	24
2.3. Стадийность эволюции вещества	28
2.4. Самовоспроизведение твердых тел	30
2.5. Отклик на изменение свойств среды	32
2.6. Деградация вещества	35
Литература	37
Глава 3. Стадия зарождения твердых тел	39
3.1. Создание пересыщения	39
3.2. Зарождение в газовой среде	44
3.3. Нуклеация в жидких средах	50
3.4. Зарождение на поверхности твердых тел	56
3.5. Механостимулирование зарождения и влияние радиации	60
3.6. Вариабельность процесса зарождения	61
Литература	65
Глава 4. Рост частиц фазообразующего вещества	68
4.1. Образование двумерных кластеров на поверхности частицы	70
4.2. Флуктуации скорости роста и свойств укрупняющихся частиц	73
4.3. Наследование объемом растущих кристаллов состава приповерхностных слоев	78
4.4. Молекулярный отбор при росте частиц	84
4.5. Изменение формы и структуры частиц в процессе роста	89
4.6. Движение растущих кристаллов	94
Литература	98
Глава 5. Стадия агломерации	100
5.1. Элементарные акты агломерации	102
5.2. Кинетика агломерации	109
5.3. Морфологический отбор упорядоченных агрегатов	114
5.4. Стадийность агломерации и иерархические структуры	119
Литература	125

Глава 6. Спонтанное упорядочение вещества	127
6.1. Упорядочение состава	127
6.2. Морфологическое упорядочение	142
6.3. Ликвидация метастабильных фаз	148
6.4. Общность и специфичность видов спонтанного упорядочения	157
Литература	160
Глава 7. Отклик твердого вещества на внешние воздействия	162
7.1. Изменчивость свойств вещества	162
7.2. Отклик на термические воздействия	165
7.3. Механические воздействия	179
7.4. Влияние изменений в химическом составе среды	186
Литература	199
Глава 8. Формирование диссипативных структур	203
8.1. Скорости структурообразования и упорядочения системы	203
8.2. Гидродинамические структуры	210
8.3. Диссипативные структуры при росте кристаллов	215
8.4. Упорядочение системы при массовой кристаллизации	222
8.5. Топохимические и адсорбционные структуры на поверхности инородных тел	225
8.6. Адгезионные структуры	227
Литература	229
Глава 9. Теоретические модели эволюционного процесса	231
9.1. Экспериментальные основы теоретического описания	231
9.2. Макрокинетическая модель переноса при фазообразовании	234
9.3. Мезокинетические модели	237
9.4. Моделирование некоторых элементарных процессов	249
9.5. Подходы к микроскопическому описанию	263
9.6. Термодинамическая модель	267
9.7. Пребывание вещества в наносостоянии	272
Литература	274
Глава 10. Особенности эволюции нанодисперсного вещества	276
10.1. Условия перехода вещества в нанодисперсноесостояние	276
10.2. Ограниченность времени пребывания вещества в наносостоянии	281
10.3. Вариабельность наносистем	284
10.4. Спонтанное упорядочение частиц	288
10.5. Усложнение и деградация наносистем	294
Литература	296
Глава 11. Некоторые итоги	298
11.1. Роль пересыщения	298
11.2. Вариабельность систем	301
11.3. Фазообразование как форма самоорганизации	305
11.4. Глобальный маршрут эволюции твердого вещества	306
Литература	309

Предисловие

Вопрос о том, как эволюционирует все то, что нас окружает, начали обсуждать задолго до Демокрита, но дискуссии продолжаются и сегодня. Обсуждение особенно обострилось после того, как многие поверили в идею Большого Взрыва и появилась потребность осмысления нового экспериментального материала, который в небывалом объеме накапливается разными науками от астрономии до молекулярной биологии. Немалый материал накоплен и в отношении эволюции твердого вещества как во Вселенной в целом, так и при конкретных синтезах твердых продуктов. Конечно, вопрос об эволюции твердого вещества нельзя оторвать от эволюционной проблематики в целом. Но данный вопрос имеет свою специфику. Она обусловлена тем, что о зарождении, росте и участии кристаллов в природных и техногенных процессах накоплено так много данных, что можно составить представление об эволюции твердого вещества, не прибегая к произвольным гипотезам.

Эволюционная модель твердого вещества — это совокупность надежно установленных закономерностей, которые не только позволяют понять, как развивается вещество при получении и как деградирует при использовании, но и служат методологической основой решения конкретных технологических задач.

Потребность в эволюционной модели ощущалась давно, но стала насущной в связи с развитием нанотехнологии. В нанотехнологии используются вещества, состоящие из твердых частиц нанометрового размера, т. е. находящихся в «наносостоянии». Через «наносостояние» вещество проходит на ранней стадии эволюции, когда только что зародившиеся частицы еще не успели укрупниться настолько, чтобы выйти из нанометрового диапазона. Однако стадия наносостояния обычно кратковременна, так что научиться удерживать вещество на данной стадии — это значит расширить возможности нанотехнологии. Более того, осмысленно использовать вещество в наносостоянии без понимания того, как вещество входит в это состояние и как выходит из него, практически невозможно. Это обстоятельство дало толчок к расширению исследований ранних стадий эволюции твердого вещества, а затем и всего эволюционного процесса в целом.

В данной книге собраны и в какой-то мере обобщены некоторые экспериментальные результаты изучения изменения состояния и свойств твердого вещества в процессе его выделения из пере-

сыщенной среды, а также при последующем хранении и использовании. Большая часть этих результатов получена в лаборатории гетерогенных процессов химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. Остальные данные взяты из литературы. Оценки показали, что к рассматриваемой проблеме имеют отношение не менее 5 млн научных публикаций. Из них в книге использованы только те, которые наиболее соответствуют ее тематике.

Материал книги является расширенным вариантом цикла лекций, которые были прочитаны в Московском государственном университете и Образовательном центре по нанотехнологии.

Автор выражает глубокую благодарность В. Е. Божевольнову и Э. Д. Козловской за плодотворное обсуждение и помощь в оформлении рукописи.

Глава 1

Введение

Наша Вселенная «заселена» твердыми телами. Твердые вещества непрерывно образуются в околозвездном пространстве, формируя пылевые облака космического масштаба. Мириады твердых тел формируют «земную твердь», образуются в толще морской воды, выделяются при извержении вулканов и т. д. В лабораториях и в промышленности ежедневно синтезируется более 200 тыс. твердых веществ, значительная часть которых используется в качестве конструкционных и функциональных материалов.

В окружающем нас мире твердые вещества выполняют множество разнообразных функций, в значительной мере определяющих лицо нашей цивилизации. Только один представитель твердых веществ — гидроксиапатит — выполняет в организме человека по меньшей мере три функции. Входя в состав костной ткани, он обеспечивает прочность нашего скелета. Находясь в значительных количествах в кровотоке, его нанокристаллы поддерживают постоянство концентрации кальция в плазме крови. Наконец, обладая большой сорбционной способностью по отношению к ряду ядовитых веществ, гидроксиапатит способствует снижению их влияния на организм. При этом эффективность выполнения гидроксиапатитом указанных функций зависит от того, как происходит зарождение, рост и растворение его нанокристаллов на разных этапах развития организма, т. е. от того, как эволюционирует гидроксиапатит, по мере того как мы стареем.

Эволюция твердого вещества — явление многостадийное и сложное. Оно значительно проще, чем эволюция биологических и социальных систем, но и его описание возможно только после накопления такого объема экспериментальной информации, который позволяет свести гипотетичность описания к разумному минимуму. В настоящий момент этот минимум, по-видимому, достигнут, так что можно составить фрагментарную, но связную картину эволюции, опираясь на факты.

1.1 Предмет рассмотрения

В данной работе рассматривается гетерогенная система, которая состоит из множества твердых частиц (твердых тел), погруженных в жидкую или газовую среду (внутреннюю среду системы), и отделена от ос-

тального пространства (от внешней среды) стенками. Через стенки в систему вводятся вещества, тепловая и механическая энергия. Кроме того, на систему налагаются электромагнитные и гравитационные поля.

Под частицей вещества подразумевается совокупность достаточно большого количества атомов, связанных друг с другом столь сильно, что они могут длительно перемещаться в пространстве как единое целое с сохранением формы и рельефа поверхности. Полной характеристикой каждой частицы является совокупность параметров состояния всех составляющих ее атомов. Наблюдения за поведением отдельных атомов на поверхности твердых тел *in situ* методами автоионной, туннельной и атомно-силовой микроскопии указывают на то, что состояние каждого атома следует характеризовать пространственными координатами и скоростью его движения, расстоянием до соседних атомов и параметрами распределения электронной плотности в его объеме. Однако тогда описание поведения частицы как целого превращается в сложнейшую задачу. Для упрощения задачи приходится прибегать к сокращенному описанию, допуская, что большинство параметров состояния каждой частицы, усредненных во времени, однозначно связано со средними параметрами состояния атомов частицы. Сделав такое допущение, параметры состояния $\{X_i\}$ каждой частицы целесообразно разделить на внешние $\{X_{1i}\}$ и внутренние $\{X_{2i}\}$:

$$\{X_i\} = \{X_{1i}\} + \{X_{2i}\}, \{X_{1i}\} = M, X_i, v_{si}, l_i, h_i, \{X_{2i}\} = \sigma_{vi}, \sigma_{si}, \eta_{ei}, v_{vi}, v_{ti},$$

где M — масса частицы, X_i — пространственные координаты ее центра массы, v_{si} — скорости поступательного и вращательного движения, l_i и h_i — параметры, характеризующие форму (габитус) и рельеф поверхности частицы, σ_{vi} , σ_{si} , и η_{ei} — параметры структуры объема, приповерхностных участков и электронной структуры частиц, v_{vi} и v_{ti} — характеристики частот колебательных и трансляционных перемещений атомов.

Внутренние и внешние параметры характеризуют состояние частицы любого размера. Однако у частиц, содержащих малое число атомов ($n < 10^3$), параметры теряют определенность, так как состояние частиц флуктуирует во времени из-за теплового движения, а при $n < 10^3$ флуктуации столь велики, что частицы с одинаковыми свойствами находятся в существенно разном состоянии. В данной работе в основном рассматриваются частицы с числом атомов $n > 10^3$, которые являются носителями стабильных свойств вещества.

Внешние параметры состояния частицы характеризуют ее вещество-энергетический обмен со средой, а внутренние параметры — перераспределение вещества и энергии внутри частицы. Изменение тех и других во времени в результате внешних воздействий на систему далее рассматривается как физико-химическая эволюция вещества. При этом имеется в виду, что могут реализоваться два предельных эволюционных маршрута: при первом основные изменения происходят с внешними, а при втором — с внутренними параметрами состояния.

Измерения показали, что в природе нет веществ, у которых все частицы имеют одинаковые свойства. Попытки приблизиться к такому веществу (сделать вещество монодисперсным) продемонстрировали, что для этого нужны неопределенно-большие энергетические затраты. Поэтому в качестве основной характеристики вещества в любой момент эволюции выступает дифференциальная функция распределения его частиц по состояниям

$$F(X_i, t) = \frac{\partial^p N_F}{\partial X_1 \dots \partial X_p},$$

где N_F — число частиц, у которых значения параметров состояния в момент t не превышают $\{X_i\}$; p — число параметров, вовлеченных в рассмотрение.

Функция распределения удовлетворяет условию

$$\langle X_i \rangle = \frac{1}{N_{F0}} \int_{X_{i0}}^{X_{iM}} X_i F(X_i, t) dX_1 \dots dX_p$$

при

$$N_{F0} = \int_{X_{i0}}^{X_{iM}} F(X_i, t) dX_1 \dots dX_p,$$

где $\langle X_i \rangle$ — параметр X_1 , усредненный по всем частицам системы, число которых равно N_{F0} ; X_{i0} и X_{iM} — минимальное и максимальное значения X_i , разрешенные законами сохранения.

Интегрирование распределения $F(X_i, t)$ по всем параметрам состояния, кроме одного параметра X_1 , принятого за определяющий, приводит к полуинтегральной функции распределения

$$\varphi(X_1, t) = \int_{X_{i0}}^{X_{iM}} F(X_i, t) dX_2 \dots dX_p.$$

Полуинтегральная функция менее информативна, чем $F(X_i, t)$, но ее значительно проще измерять и моделировать. Поэтому далее полуинтегральные функции рассматриваются чаще остальных.

Функции $F(X_i, t)$ и $\varphi(X_i, t)$ аккумулируют информацию обо всех элементарных процессах, приводящих к эволюции вещества. Ускорение или замедление каждого элементарного процесса изменяет функции распределения, причем для каждого процесса такое изменение является характеристичным. При этом указанные изменения сохраняются достаточно долго. Они исчезают по мере деградации вещества, но если вещество устойчиво, то по деталям функций распределения в конце процесса можно составить представление о том, как процесс происходил. Закономерностям изменения этих функций в процессе образования и функционирования твердого вещества и посвящена в основном данная работа.

1.2. Причины эволюции системы

Причина эволюции — приток веществ и энергии в систему из внешней среды. Вещество и энергия, поступающие в систему, изменяют свойства системы, вынуждая твердые частицы приспосабливаться к измененной обстановке. В разных системах такое приспособление происходит с различной скоростью. В некоторых системах время релаксации частиц к новым условиям оказывается соизмеримым со временем существования нашей Вселенной, в других релаксация происходит за микросекунды. Процесс приспособления вещества к изменяющейся обстановке составляет сущность его эволюции.

Судя по результатам экспериментов, при механических, тепловых и химических воздействиях на систему непосредственной причиной эволюции является изменение свойств среды. При этом среда оказывается в достаточной мере охарактеризованной, если известны концентрации C_{ni} атомов (молекул) всех видов, количество наночастиц n_{Ni} разной природы в ее объеме, скорость движения v_m относительно стенок, температура T и скорость U_m образования продуктов радиолиза под влиянием внешнего облучения, т. е.

$$\{y_i\} = C_{ni}, n_{Ni}, v_m, T, U_m.$$

Среди параметров состояния среды $\{y_i\}$ не все можно надежно определить. Любая система в малых количествах содержит сотни недоступных для обнаружения веществ, причем многие из них присутствуют в виде наночастиц, которые трудно, а иногда и невозможно определить.

В результате этого характеристика систем часто оказывается неполной, что ведет к предположениям о роли неизвестных форм энергии, поступающей из Космоса.

Приток вещества и энергии в систему неизбежно делает ее неоднородной. Концентрация вводимого вещества всегда больше вблизи места ввода, температура больше вблизи нагревателей и т. д. В системе возникают и часто поддерживаются пространственные градиенты свойств среды, которые являются непосредственной причиной переноса веществ и энергии в среде. Такой перенос определяет многие особенности эволюционного процесса.

В системах, где преобладают два вещества — фазообразующий макрокомпонент и растворитель, а остальные вещества присутствуют в виде микропримесей, особую роль в эволюции играет концентрация фазообразующего макрокомпонента в среде. Если эта концентрация поднимается выше некоторого рубежного значения, то частица начинает укрупняться, изменяя габитус и рельеф поверхности. В ее объеме возрастает количество структурных дефектов и изменяются параметры $\{\sigma_{vi}\}$. Частица начинает захватывать дополнительные количества микрокомпонентов, что часто приводит к существенным изменениям распределения электронной плотности в ее объеме и на поверхности, а следовательно, и параметров $\{\eta_{ei}\}$. Если концентрация молекул становится меньше рубежной, то частица начинает растворяться и на ее поверхности появляются фигуры растворения (фигуры травления).

Эти факты показывают, что поведение частиц во многом определяется тем, сколь велико отклонение текущей концентрации молекул фазообразующего макрокомпонента в среде от рубежного значения. Простейшее соотношение, характеризующее это отклонение, имеет вид

$$\xi_j = (C_m/L_{mj}) - 1,$$

где C_m — количество молекул или кластеров, из которых строятся частицы, в единице объема среды, L_{mj} — рубежное значение C_m для данной частицы.

Величину ξ_j применительно к растворам и парам называют относительным пересыщением. Применительно к расплавам она может быть сведена к переохлаждению. Величина ξ_j отражает то обстоятельство, что изменение любого свойства частицы приводит к изменению вероятности отрыва атомов от частицы. Эта вероятность характеризуется параметром L_{mj} , а так как вероятность присоединения к частице зависит от концентрации C_m , то отношение C_m/L_{mj} отража-

ет преобладание присоединения над отрывом. При $C_m = L_{mj}$ частица находится в динамическом равновесии со средой, так что применительно к растворам величину L_{mj} можно назвать растворимостью данной частицы. Поскольку свойства частиц не одинаковы, каждая частица характеризуется собственной растворимостью. Различие собственных растворимостей частиц приводит к тому, что в системе все процессы развиваются на фоне перехода вещества от более растворимых частиц к менее растворимым. Интенсивность такого перехода определяется пересыщением среды, создание которого является одной из главных причин эволюции систем.

1.3. Темп эволюции

В земных условиях наиболее распространены многостадийные эволюционные процессы, при которых в течение относительно малого интервала времени в некоторой области жидкости или газа создается пересыщение, которое снимается в результате зарождения и роста твердых частиц. Затем эти частицы попадают в ненасыщенную среду и начинают растворяться или испаряться, участвуют в топахимических реакциях и стареют. И так до тех пор, пока все частицы не растворятся (испарятся) или не превратятся в продукт топахимической реакции с меньшей скоростью растворения, чем у них самих. Такое происходит при извержении вулканов и снегопадах, при затвердевании расплавленного металла и периодической кристаллизации в промышленности, при синтезе твердых веществ в лабораторной практике и т. д. В наземных условиях одновременно действуют миллионы природных и техногенных «источников» твердых веществ, откуда частицы мигрируют в окружающую среду, где вступают в многостадийный процесс, завершающийся их исчезновением.

Однако распространены также условия, при которых пересыщение в области зарождения и роста частиц поддерживается столь долго, что можно говорить о непрерывном образовании вещества. Такая ситуация существует, например, в атмосфере, куда с поверхности земли и морей длительно поступают газы-реагенты, при взаимодействии которых образуются твердые частицы. Эти частицы попадают в капли атмосферной воды, где растворяются, или возвращаются на поверхность земли, где оказываются в недосыщенной для себя среде. В таких условиях стадии эволюции вещества совмещены во времени, но в значительной мере разделены в пространстве.

На каждой стадии темп эволюции можно охарактеризовать суммой скоростей изменения всех параметров состояния частиц, т. е. суммой функционалов

$$G_i \equiv (dX_i/dt) = G_i(X_i, y_i),$$

а именно

$$G_E = \sum_{i=1}^p G_i(X_i, y_i)$$

Здесь G_E — скорость эволюции. Более информативными характеристиками темпа эволюции являются величины

$$G_F \equiv (\partial F/\partial t) = G_F(X_i, y_i, t), \quad G_\phi \equiv (\partial \phi/\partial t) = G_\phi(X_i, y_i, t).$$

Наблюдения свидетельствуют о том, что в земных условиях твердые тела эволюционируют со скоростями, различающимися по величине на 10–15 порядков. При таком кинетическом разнообразии общие закономерности изменения состояния частиц оказываются труднодоступными. Чтобы облегчить задачу, приходится использовать ряд принципов, упрощающих описание процессов.

1.4. Принципы описания

Изменение большинства свойств частиц происходит дискретно. Каждое перемещение атома из среды на поверхность частицы — это скачок ее свойств. Однако, судя по опытным данным о наночастицах в пара́х ряда металлов, дискретность укрупнения частиц можно не учитывать в явном виде, если число n атомов в каждой из них превышает 10^3 . При $n > 10^3$ поведение частиц можно достаточно точно описать, считая, что их свойства изменяются непрерывно при соблюдении законов сохранения массы, энергии, заряда и импульса частиц в любой момент процесса. Если изменение состояния отдельной частицы представить в виде движения точки в пространстве свойств и траекторию этого движения изобразить в виде плавной кривой (рис. 1.1), то эта кривая отразит основные особенности реального движения с достаточной полнотой. Данное утверждение можно назвать принципом непрерывности. Оно подчеркивает, что скачки свойств частицы не могут нарушить непрерывного ее движения как результата сложения скачков. Принцип непрерывности допускает описание процессов при помощи непрерывных функций распределения.

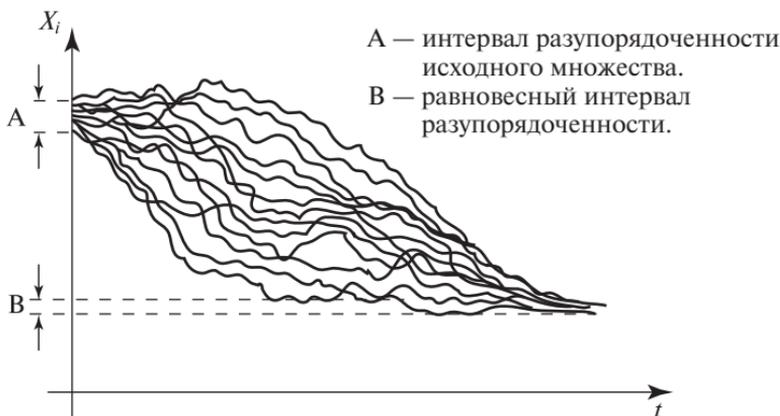


Рис. 1.1. «Облако» траекторий движения множества тел в одномерном пространстве свойств.

Каждая частица системы имеет собственную траекторию движения в пространстве свойств. На это указывает тот факт, что повторные синтезы вещества никогда не протекают строго идентично, и связана указанная особенность не с недостаточным контролем за условиями синтеза, а с природой взаимодействия частиц и среды. Природа же такова, что скорость изменения свойств каждой частицы флуктуирует во времени в макроскопических масштабах, а именно так, что амплитуда флуктуаций оказывается соизмеримой со средним значением скорости.

На траектории движения частиц в пространстве свойств флуктуации скорости проявляются в виде изгибов при сохранении непрерывности процесса. Такие флуктуации приводят к отклонению частицы от направленного движения, которое является результатом усреднения флуктуаций.

Данные представления можно сформулировать в виде принципа детерминированно-макростохастической эволюции твердых веществ. Согласно этому принципу, множество твердых тел эволюционирует так, что под влиянием случайных факторов скорость изменения состояния каждого тела флуктуирует в макроскопических масштабах при запрете на флуктуации, препятствующие направленному изменению свойств всего множества. Этот принцип отражает роль кооперативного взаимодействия атомов при образовании твердых тел. Свойства частиц газообразного вещества тоже флуктуируют. Однако в газе в каждую флуктуацию вовлечена одиночная молекула или небольшой их кластер, так что уже в коллек-

тиве из тысяч молекул средняя скорость оказывается хорошо воспроизводимой. При формировании твердых веществ хорошая воспроизводимость средних параметров состояния частиц возможна при усреднении по коллективам из многих миллионов молекул. При этом средние значения параметров оказываются малоинформативными, так как вследствие детерминированной стохастичности процессов полной характеристикой системы является функция распределения $F(X_i, t)$ частиц по состояниям.

При рассмотрении однофазных систем обычно исходят из представления о том, что все процессы, происходящие внутри системы, призваны ликвидировать градиенты концентрации, температуры и давления, которые возбуждаются внешними воздействиями. Фактически, эволюция однофазных систем представляется как единство действия внешней среды, вызывающей градиенты свойств внутренней среды, и противодействия последней, приводящего к выравниванию ее свойств на разных участках системы. Если данное представление распространить на многофазные системы, то можно говорить о принципе равномерного распределения веществ и энергий в объеме каждой из фаз. Применительно к множеству твердых тел, окруженных внутренней средой, данный принцип можно сформулировать так:

при любых внешних воздействиях свойства твердых тел и среды изменяются так, чтобы за минимальное время обеспечить в среднем одинаковое состояние всех участков твердой фазы.

Данный принцип предполагает, что из многочисленных виртуальных маршрутов изменения функции $F(X_i, t)$ твердых тел по состояниям реализуются только те, при которых времена релаксации системы к внешним воздействиям приближены к минимальным.

1.5. Подходы к изучению элементарных актов эволюции

Опыт показывает, что выявить общие закономерности развития твердых веществ можно только в результате детального исследования элементарных актов эволюции многих модельных систем. При этом в каждой модельной системе целесообразно определять функции $\varphi(X_i, t)$, а если возможно, то и функции $F(X_i, t)$ как источники информации об элементарных процессах во множествах частиц с неодинаковыми свойствами. При определении данных функций оказывается полезной трехэтапная схема проведения исследований.

На первом этапе формулируется априорная математическая модель поведения системы, которую предстоит исследовать. Априорная модель представляется в виде уравнений, отражающих условия сохранения энергии, импульса и числа частиц. Эти уравнения являются общими для всех систем, но включают неизвестные кинетические функции $X_i(t)$ для основных параметров состояния частиц. Кинетические функции должны быть конкретизированы на втором этапе исследований.

На втором этапе проводится экспериментальное изучение системы, завершающееся определением кинетических функций и функций распределения $\varphi(X_i, t)$, а иногда и $F(X_i, t)$ для параметров состояния, которые в априорной модели фигурировали как основные. На третьем этапе найденные кинетические функции вводят в априорную модель, контролируя правильность введения путем «вычислительного эксперимента», т. е. путем решения уравнений изменения функций распределения, включающих найденные кинетические функции. Если результаты вычислительного эксперимента совпали с экспериментальными данными, то формулируют апостериорную модель поведения системы в том интервале условий, которые были реализованы в экспериментах. Если при этом апостериорная модель формулируется в виде уравнения для скорости эволюции, то ее общность проступает наиболее явно, так как уравнения для скоростей освобождены от конкретики краевых условий существования системы.

В любой системе функции распределения $\varphi(X_i, t)$ изменяются во времени по-разному в зависимости от того, в каком состоянии находилась система в начале воздействия на нее и как ее стенки реагируют на воздействие. Скорость же изменения этой функции чаще всего можно считать не зависящей от начальных условий и влияния стенок явно. Она определяется только мгновенными значениями параметров состояния среды вокруг частиц. Роль же начальных условий и стенок учитывается через их влияние на $\{y_i\}$, что придает уравнениям для скоростей эволюции повышенную общность.

После формулирования уравнений апостериорной модели исследование предполагается повторить, расширив перечень и интервал варьирования учитываемых условий. И так до тех пор, пока не будут охвачены все условия, которые могут реализоваться в процессе эволюции изучаемого вещества.

Данная схема исследования трудоемка и в полном объеме реализована только для немногих модельных систем. Во многих случаях, в частности при изучении природных систем, ее полная реали-

зация практически невозможна. Изучая природные системы, приходится второй этап работы свести к определению функции $F(X_i, t_F)$ природных частиц в момент t_F , когда начато исследование. На третьем этапе приходится решать обратную задачу, а именно искать кинетические уравнения, которые к моменту t_F привели бы систему к функции $F(X_i, t_F)$, совпадающей с измерениями.

Успех такого поиска во многом зависит от точности определения функции распределения. Игрет роль также наличие гипотез, позволяющих сократить число вариантов априорной модели. Если эти гипотезы основаны на опытных данных об эволюции модельных систем, то они дают возможность оценить «возраст» рассматриваемой системы, т. е. рассчитать момент, когда твердые тела системы должны были образоваться, чтобы к моменту t_F они пришли в то состояние, которое наблюдается на опыте. Такой прием, известный под названием «датирования», используется в геологии и археологии. Гипотезы, положенные в основу датирования, как правило, слабо обоснованы. Однако сопоставление данных, полученных разными методами датирования, дает определенное представление об эволюции твердого вещества.

1.6. К истории вопроса

К проблеме эволюции твердых веществ относятся практически все исследования по кинетике и механизму фазовых переходов и топомеханических процессов, по испарению и конденсации, кристаллизации и растворению веществ разной природы. Экспериментальную основу решения этой проблемы начали закладывать еще в Древней Индии, на что указывают тексты древнеиндийской «Ригведы». Немалый вклад в проблему сделали химики средневековья, в том числе и алхимики. В XIX веке данной проблемы так или иначе касались все крупные экспериментаторы мира, в том числе Кюстер, Тамман и Оствальд [1]. В XX веке накопление опытных данных об эволюции твердых веществ существенно ускорилось, в частности благодаря участию Фольмера, Странского, Каишева и широкого круга кристаллографов, специалистов по физике твердого тела, геофизиков, химиков и технологов [2, 3]. Во второй половине XX в. объем новой экспериментальной информации о поведении твердых тел стал возрастать лавинообразно, достигнув уровня, при котором к данной проблеме относится не менее 500 тыс. научных статей, публикуемых ежегодно.

Параллельно с созданием экспериментальной основы разрабатывались теоретические концепции эволюции. При этом в общих

концепциях, развитых Кантом, Клаузиусом, Эйнштейном, Фридманом, Гамовым и др., твердые тела, естественно, выступали просто как объект эволюции, без детализации, лишней при поиске общих закономерностей [4, 5]. В более детализированные модели, например Оствальда, Зельдовича, Опарина, Бреша, Лайеля, Вегенера, Вернадского и Мони́на, представления о развитии твердых тел входили в той мере, в какой это позволяли факты, твердо установленные к моменту формулирования моделей [6–11]. В результате теоретических работ в XIX в. была сформулирована идея о роли свободной энергии и энтропии в эволюционном процессе, а также развита концепция влияния поверхностной энергии тел на изменение свойств вещества во времени.

В XX в. разработана общая схема развития Вселенной и ряд частных моделей эволюционных процессов, а также сформулированы основные условия поступательного развития сложных систем [10–15]. Однако детальной разработки вопрос о механизмах эволюции пока не получил.

Литература

1. *Ostwald W.* Gedanken zur Biosphäre 1931, Wiederbdruck. BSB. BG. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1978.
2. *Völmér M.* Kinetik der Phasenbildung. Dresden — Leipzig, Th. Steinkopfer, 1939.
3. *Чернов А. А.* Современная кристаллография. Т. 3. — М.: Наука, 1980
4. *Gibbs J. W.* Elementary Principles in Statistical Mechanics. N.Y. Dover Publication, 1960.
5. *Планк М.* Избранные труды. — М.: Наука, 1975.
6. *Вернадский В. И.* Избранные труды по истории науки. — М.: Наука, 1981.
7. *Зельдович Я. Б., Новиков И. Д.* Структура и эволюция Вселенной. — М.: Наука, 1975.
8. *Опарин А. И.* Жизнь, ее происхождение, сущность и развитие. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.
9. *Bresch C.* Zwischenstufe Leben. Evolution ohne Ziel. Piper-Verlag, München/Zürich, 1977.
10. *Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. — М.: Наука, 1987.
11. *Монин А. С.* Ранняя геологическая история Земли. — М.: Недра, 1987.
12. *Волькенштейн М. В.* Сущность биологической эволюции. — Успехи физ. наук, 1984, **143**, 429.
13. *Calvin M.* Chemical Evolution. Clarendon Press, Oxford, 1969.
14. *Ebeling W., Feistel R.* Physik der Selbstorganisation und Evolution. Akademie — Verlag, Berlin, 1982.
15. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.

Глава 2

Общая картина эволюции твердых веществ

Многочисленные опытные данные указывают на то, что твердые тела любого вещества могут сформироваться только при достаточной концентрации молекул (атомов) этого вещества в среде [1, 2]. Концентрация данных молекул должна превысить некоторую рубежную величину — концентрацию насыщения среды. При этом скорость образования кристаллов зависит от того, насколько превышена концентрация насыщения, т. е. каково пересыщение среды по отношению к данному веществу. При малых пересыщениях кристаллы формируются за «космические» интервалы времени, а при больших — за микросекунды. Однако при любых пересыщениях спонтанное формирование этих тел начинается с образования групп молекул (кластеров), которые постепенно укрупняются в результате присоединения молекул и слипания кластеров друг с другом, превращаясь в нано-, микро-, а затем и макротела.

Эти тела взаимодействуют друг с другом и со средой с непрерывно изменяющимися свойствами. Изменения свойств среды может приводить к растворению, испарению и плавлению тел. Они могут вовлекаться в топохимические реакции и подвергаться механическим нагрузкам вплоть до их разрушения. Из перечисленных процессов складывается эволюционный маршрут рассматриваемого коллектива тел. У каждого конкретного коллектива данный маршрут своеобразен. Но у всех конкретных маршрутов есть общие черты, которые можно представить в виде основного эволюционного маршрута [3].

2.1. Основной эволюционный маршрут

Предвестниками появления твердого вещества в гомогенной среде являются зародыши твердых тел (рис. 2.1). Зародыш — это молекулярный кластер такого размера, что вероятность его последующего распада незначима. Кластеры укрупняются в основном в результате конкуренции присоединения и отрыва отдельных молекул. При одном и том же пересыщении среды частота присоединения к каждому кластеру увеличивается, а частота отрыва — уменьшается по мере укрупнения кластера. Вследствие этого у кластера, составленного из 10^2 – 10^3 молекул, частота при-

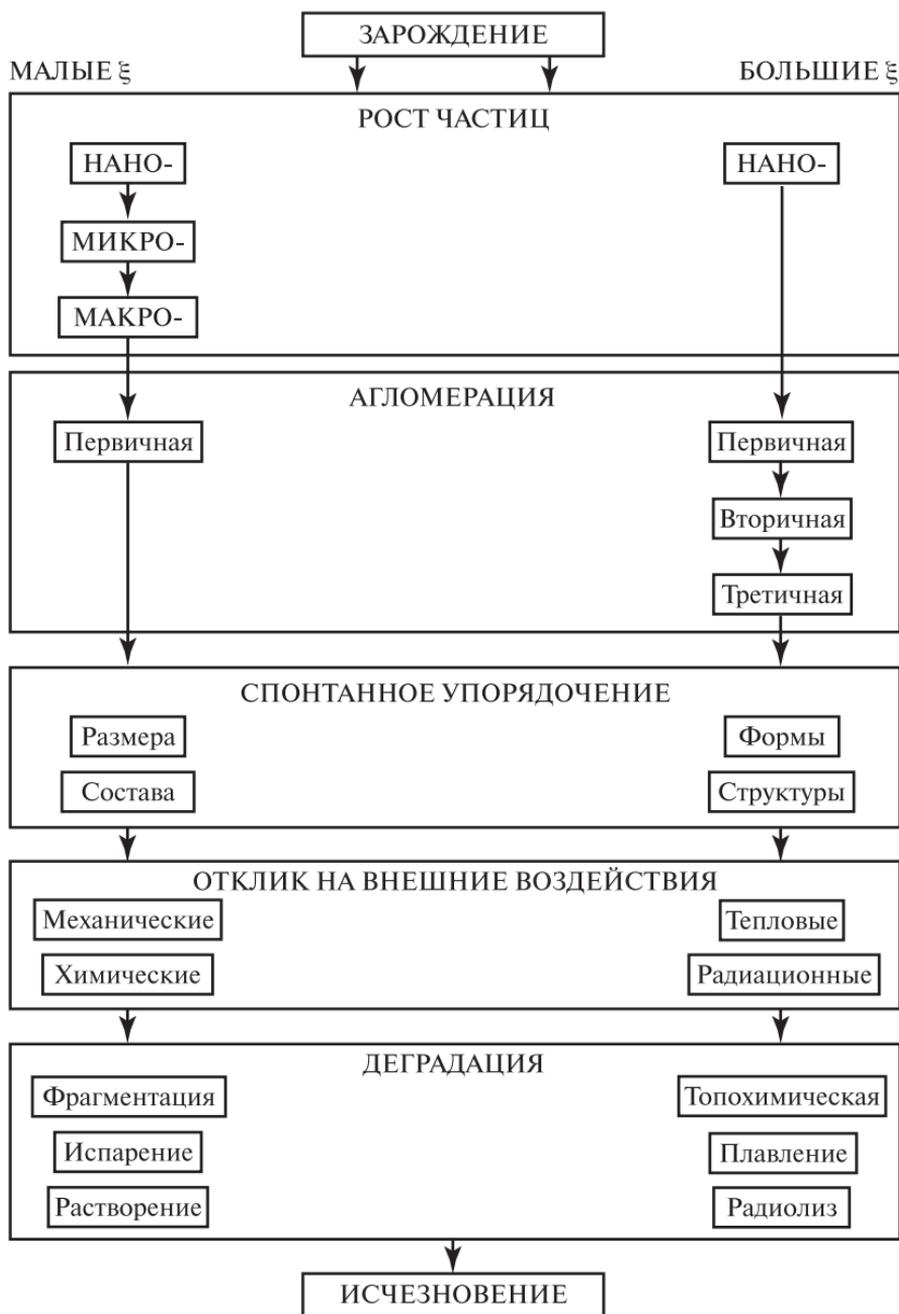


Рис. 2.1. Схема основного эволюционного маршрута твердого вещества.

соединения столь существенно преобладает над частотой отрыва, что вероятность его последующего распада становится незначимой. Такие кластеры образуются относительно медленно, но укрупняются сравнительно быстро. Поэтому если пересыщение среды создается за короткий интервал времени, то после создания пересыщения в системе наблюдается инкубационный период фазообразования, в течение которого в среде накапливается достаточное количество зародышей [4]. Фазообразование обычно происходит в среде, содержащей в соизмеримых количествах десятки веществ, причем каждое из них может войти в состав зародышей. Однако при зарождении имеет место молекулярный отбор, в результате которого зародышами становятся кластеры, содержащие только молекулы мало различающиеся по структуре, а иногда состоящие из молекул одного-двух видов [5]. Аналогичный отбор реализуется в процессе укрупнения зародышей (их роста). Поэтому если среда оказывается пересыщенной по многим веществам, то в ней образуется смесь частиц этих веществ или их твердых растворов, причем чаще всего основной состав частиц образуют одно-два вещества, остальные входят в частицы в виде малых примесей. Поскольку частицы зарождаются неодновременно, то практически всегда (исключая выращивание монокристаллов) в пересыщенных средах образуются коллективы частиц разного размера, т. е. выделяющееся вещество полидисперсно. Вследствие полидисперсности частицы в коллективе растут с разными скоростями, что отражается на функции $\varphi(X_i, t)$ распределения частиц по состояниям. В дальнейшем данная функция претерпевает сложную эволюцию, отражая все, что происходит с веществом от момента его выделения из среды до полной деградации.

При росте частиц изменяются все их свойства. Частицы, образовавшиеся в средах с высоким пересыщением, часто являются рентгеноаморфными [6]. Такие частицы со временем становятся кристаллами, иногда распадаясь при этом на фрагменты. Нераспавшиеся кристаллы и фрагменты, укрупняясь, изменяют форму. Их форма может усложняться вплоть до превращения в дендриты, но затем упрощается, приближаясь к равновесной. Упрощение формы кристаллов через ее усложнение — распространенный маршрут морфологической эволюции вещества. Фрагменты морфологической эволюции гидроксипата представлены на рис. 2.2.

В процессе роста изменяются состав и структура кристаллов. Каждый растущий кристалл захватывает неравновесное количество

примесей, а в его объеме образуются ростовые структурные дефекты. Со временем кристаллы стремятся «залечить» избыточные дефекты и выбросить неравновесно захваченные примеси в среду, чему могут препятствовать внешние воздействия на систему. Если эти воздействия незначительны, то состав, структура, форма и размер кристаллов постепенно приближаются к равновесным. Совокупность процессов, приближающих кристаллы к равновесию, можно назвать спонтанным упорядочением. Спонтанное упорядочение протекает медленно, так что почти все окружающие нас природные и техногенные твердые вещества находятся в неравновесном состоянии.

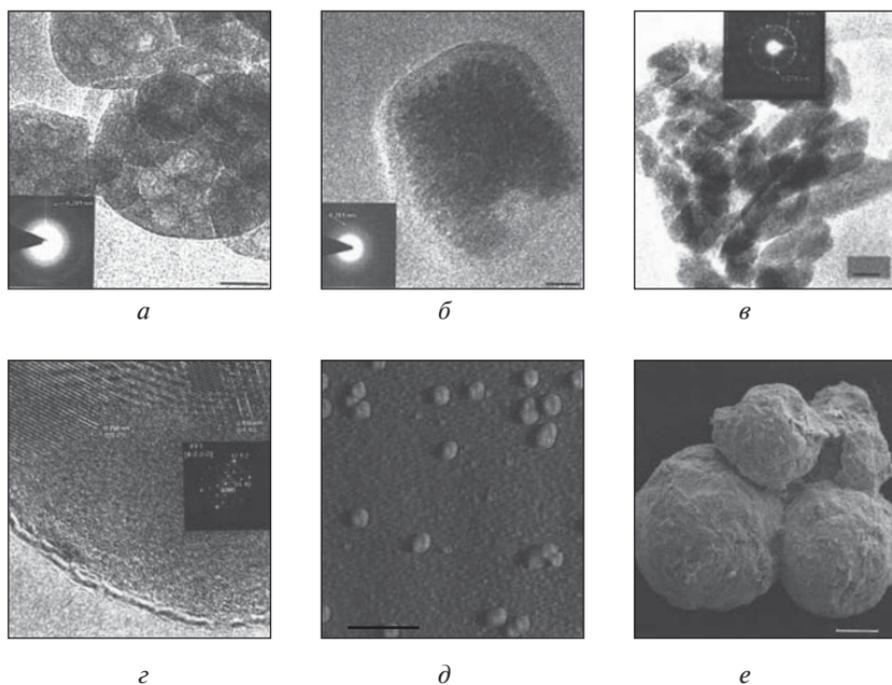


Рис. 2.2. Иллюстрация к морфолого-структурной эволюции твердого вещества (данные о гидроксиапатите, полученном струйным методом [7,8]): *a* — изображение первичной аморфной частицы фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в электронном микроскопе высокого разрешения ($T = 300 \text{ K}$, $t = 5 \text{ с}$); *б* — частица с зародышами кристаллов (300 K , $t = 10 \text{ с}$); *в* — продукт частичной кристаллизации аморфных частиц (300 K , $t = 20 \text{ с}$); *г* — первичные нанокристаллы (300 K , $t = 100 \text{ с}$); *д* — первичные агломераты (350 K , $t = 8 \text{ ч}$); *е* — третичные агломераты (370 K , $t = 1 \text{ сут}$). Риски: 20 нм (*a–в*), 1 мкм (*д*), 300 мкм (*е*).

На вставках приведены соответствующие дифрактограммы.

Изменение свойств кристаллов и других тел в процессе фазообразования во многом определяется их столкновениями друг с другом. Если скорость сближения велика, то они «отскакивают» друг от друга, а на участке их контакта образуется дефектная зона, откуда дефекты мигрируют в объем тел. Кроме того, при столкновениях тела нагревают друг друга. При еще больших скоростях сближения тела «вдавливаются» друг в друга, что проявляется, например, в кратерах, которые оставляют крупные метеориты на поверхности Земли. Как известно, Земля ежегодно испытывает около ста тысяч столкновений с частицами космической пыли и метеоритами, которые приносят ей немалую массу и энергию [9]. Это указывает на то, что столкновения тел являются важным фактором развития нашей Вселенной.

На ранних стадиях фазообразования, когда размер частиц еще не вышел за микронный интервал, при их столкновениях и слипаниях, как правило, образуются неупорядоченные агрегаты (флокулы). Со временем в объеме флокул и вне их формируются упорядоченные агрегаты, в которых частицы имеют возможность срастаться в агломераты. Формирование таких агрегатов стимулируется движением среды. При этом в упорядоченные агрегаты с большей вероятностью переходят частицы, мало отличающиеся по размеру, форме и составу. Происходит адгезионный отбор упорядоченных агрегатов, состоящий в том, что среда разрушает неупорядоченные агрегаты и способствует образованию упорядоченных форм, состоящих из частиц с близкими свойствами. В дальнейшем упорядоченные агломераты стремятся превратиться в монокристаллы, но это стремление реализуется крайне медленно.

Обычно твердое вещество вскоре после его выделения из пересыщенной среды попадает в жидкость или газовую атмосферу, которая недосыщена по данному веществу. В таких условиях частицы вещества неминуемо растворяются или испаряются. Это относится к твердым телам, входящим в состав конструкционных и функциональных материалов, порошкообразным продуктам химической и пищевой промышленности, большинству твердых частиц в почвах и в Космосе. Почти все, что нас окружает, медленно, но неминуемо растворяется или испаряется. Вещество рассеивается в пространстве, реализуя эволюционный маршрут

пересыщенная среда → твердые тела → недосыщенная среда.

Схема основного эволюционного маршрута была представлена на рис. 2.1.

2.2. Элементарные процессы при образовании вещества

Между молекулами среды действуют силы притяжения, под влиянием которых в среде образуются группировки сближенных молекул (кластеры). При этом молекулы конкурируют за возможность присоединить к себе другие молекулы. Силы притяжения сравнительно быстро убывают по мере удаления молекул друг от друга, так что «группируются» в основном соседние молекулы. Конкуренция же между группами приводит к тому, что в среде формируется множество кластеров, каждый из которых «собирает» молекулы из своего ближайшего окружения.

При столкновениях кластеров с молекулами среды и друг с другом часть из них укрупняется, а часть — распадается, причем вероятность укрупнения кластеров возрастает, а вероятность распада уменьшается по мере увеличения их размера. Вызвано это тем, что у крупных кластеров больше «посадочных мест», где могут закрепиться новые молекулы, а для отрыва молекулы от крупного кластера ей нужно преодолеть силу притяжения к большему числу атомов, чем при отрыве от мелкого кластера. В результате этого в коллективе кластеров, где каждый кластер то присоединяет молекулы среды, то отдает их среде, блуждая в пространстве размеров, постепенно накапливаются укрупненные частицы, у которых вероятность присоединения молекул оказывается намного больше вероятности распада. Такие частицы, учитывая, что каждая из них со временем превратится в кристалл, можно считать зародышами твердого вещества. Изложенное выше объясняет, почему взаимное притяжение молекул, осложненное их кооперативным взаимодействием и конкуренцией, приводит к тому, что вещество, спонтанно образующееся в системе достаточно большого объема, изначально составлено из множества тел. Такому объяснению не противоречат данные о возможности сконцентрировать вещество в одном монокристалле. Такая возможность появляется в системах малого объема и в средах малого пересыщения при введении в систему специальных зародышей, что делает образование монокристаллов крайне редким маршрутом выделения вещества из пересыщенных сред [10].

Зарождение частиц, как правило, происходит в средах, содержащих несколько макрокомпонентов и множество примесей, причем некоторые из них присутствуют в виде наночастиц и содержат радиоактивные изотопы. Примеси в значительных количествах нахо-

дятся в атмосферном воздухе и природных водах, и часть из них неизбежно попадает в любую систему. Например, в одном кубическом метре атмосферного воздуха содержится 10^{10} – 10^{14} наночастиц, причем, с помощью самых изощренных способов очистки не удается снизить их содержание ниже 10^2 – 10^3 см⁻³ [11]. В высокоочистой воде находится 10^6 – 10^7 м⁻³ наночастиц, причем их определение сопряжено с такими трудностями, которые исключают анализ каждой исследуемой системы на наличие наночастиц [12].

Атмосферные и содержащиеся в природной воде примеси неравномерно распределены по поверхности Земли. В частности, примесные наночастицы обычно скапливаются на участках атмосферы, где часто происходят лесные пожары, над местами локализации производств со значительными выбросами, а также над пустынями. Фактически, каждая местность имеет собственный примесный состав атмосферы, причем он претерпевает суточные, сезонные, а также годовые изменения. На рис. 2.3 приведены результаты непрерывных измерений концентрации радиосвинца ²¹²Pb в воздухе [1]. Оказалось, концентрация радиосвинца подвержена суточным, сезонным и годовым колебаниям, на которые накладываются концентрационные «всплески» со случайными длительностью и ампли-

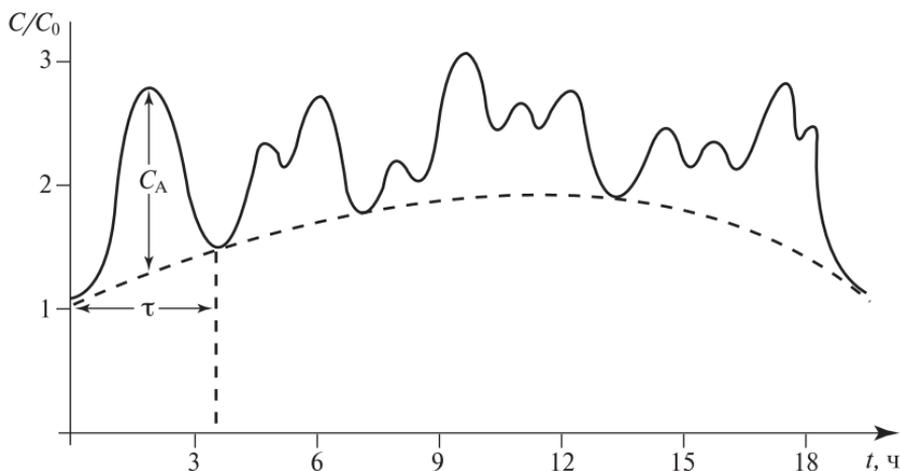


Рис. 2.3. Изменение концентрации изотопа ²¹²Pb в воздухе, поступающем в проточный реактор

(рассчитано по изменению радиоактивности воздуха):

C — текущая концентрация, C_0 — концентрация в момент начала измерений, t — время наблюдения, C_A — амплитуда «всплеска», τ — его длительность.

тудой. При этом «всплески» могут изменить радиоактивный фон в реакторе на порядок и более. Данные на рис. 2.3 характеризуют флуктуации состава среды в системе, в которой используется воздух местечка Винча вблизи Белграда (Сербия). В другой местности масштаб флуктуаций аналогичен, хотя их параметры специфичны и оказываются чувствительными к ландшафту и метеоусловиям.

Среди примесей встречаются такие, которые обладают способностью к быстрому объединению молекул фазообразующего компонента в кластеры [14]. Такие примеси вызывают быстрое зарождение при малом пересыщении среды, которое в их отсутствие сохраняется долго. При этом иногда для быстрого зарождения оказывается достаточным присутствие примеси в таких количествах, которые трудно, а часто и невозможно определить. В результате этого скорость зарождения при малых пересыщениях может сделаться зависящей от места расположения системы на поверхности Земли и времени реализации фазообразования, причем часто с неконтролируемыми колебаниями скорости. Высокая «чувствительность» зарождения в слабопересыщенных средах к наличию примесных молекул и наночастиц — важная особенность фазообразования в наземных условиях.

Зародыши укрупняются за счет присоединения к ним отдельных молекул и кластеров. При их росте проявляется тенденция к образованию двумерных кластеров на их поверхности. Молекула, присоединяющаяся к кристаллу, удерживается прочнее, если она оказывается окруженной несколькими «собственными» молекулами кристалла. Поэтому если на «плоском» участке поверхности вдруг закрепляется одиночная молекула, то к ней с повышенной вероятностью присоединяется следующая молекула и т. д. А если вся поверхность молекулярно-гладкая, то вокруг одиночной молекулы формируется двумерный кластер, который разрастается по всей поверхности в виде нового мономолекулярного слоя вещества (рис. 2.4). Двумерное разрастание кластера затруднено, если поверхность кристалла «молекулярно-шероховатая», но тенденция к двумерному кластерообразованию и послойному росту в той или иной мере реализуется у кристаллов с любым рельефом поверхности. У совершенных кристаллов послойный рост проявляется в «пульсациях» их размера. Даже в средах с высоким пересыщением кристалл, поверхность которого оказалась молекулярно-гладкой, может длительно сохранять постоянный размер, но после зарождения двумерного кластера скачком укрупнится на толщину мономо-

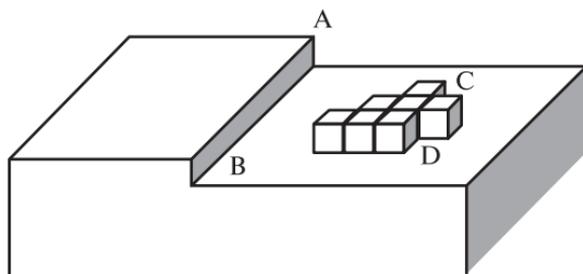


Рис. 2.4. Схема строения приповерхностного монослоя кристалла, растущего в газовой среде: А — мономолекулярная ступень, В — терраса, С — двумерный кластер, D — «посадочное место» у кластера.

лекулярного слоя. В результате этого множество послыбно растущих кристаллов превращается в вещество с «мерцающими» свойствами, причем «мерцание» свойств не затухает по мере уменьшения пересыщения среды.

При укрупнении кристаллов и аморфных частиц могут изменяться их форма, химический состав и структура. Во многих системах частицы приближаются к сфероидам, которые затем превращаются в дендриты и полиэдры различного вида. Растущие частицы захватывают неравновесное количество примесей, присутствующих в среде. На поверхности растущих кристаллов непрерывно образуются точечные структурные дефекты, часть которых объединяется в дислокации и поры. В результате к концу стадии роста частицы характеризуются существенной морфологической, структурной и химической разупорядоченностью, обусловленной укрупнением частиц (ростовая разупорядоченность). С течением времени неравновесные морфологические формы трансформируются в равновесные, избыточные количества примесей выбрасываются в среду, дефекты залечиваются, а различия в форме, структуре и составе частиц исчезают. Происходит послеростовое упорядочение частиц.

После того как в системе накопилось большое количество наночастиц, становится заметным их объединение в агрегаты. При образовании агрегатов наночастицы сближаются друг с другом, но не могут войти в прочный атомный контакт, так как их поверхность имеет ростовой рельеф, препятствующий их слиянию. Этому препятствуют также адсорбированные молекулы растворителя или газа-носителя. Между частицами остается зазор, ослабляющий силу взаимного притяжения и делающий их подвижными относительно друг друга. Под влиянием теплового движения и воздействия пото-

ков растворителя или газа-носителя частицы агрегатов могут перемещаться относительно друг друга, а агрегаты с большим зазором — разрушаться. При этом если сила действия молекул среды на частицы агрегатов соизмерима с силой их взаимного притяжения, то в системе происходит накопление упорядоченных форм с минимальным зазором и разрушение неупорядоченных форм, у которых зазор больше, а следовательно, сила притяжения меньше. Происходит морфологический отбор упорядоченных агрегатов путем разрушения менее упорядоченных форм молекулами среды. Если наночастицы имеют кристаллическую структуру и огранены, то при отборе преимущественно накапливаются формы, близкие к коллоидным кристаллам. У них наночастицы контактируют определенными гранями и укладываются так, чтобы площадь контакта внутри агрегатов была максимальной, а кристаллическая решетка каждой наночастицы являлась когерентным продолжением решетки соседних наночастиц. Со временем данные формы ограняются, превращаясь в псевдомонокристаллы, трудно отличимые от истинных монокристаллов, выросших из одного зародыша.

2.3. Стадийность эволюции вещества

В закрытых системах свойства вещества изменяются во времени по единому эволюционному маршруту, состоящему в смене стадий зарождения, роста, агрегирования, структурного упорядочения и топомического превращения его частиц (см. рис. 2.1.). В каждой конкретной системе перечисленные стадии проявляются по-разному, иногда налагаясь друг на друга и почти полностью вырождаясь. Но во всех системах наложение стадий не приводит к нарушению основного эволюционного маршрута. В открытых системах стадийность развития частиц вещества может быть нарушена. Но и у них можно выделить фракции частиц, которые зародились почти одновременно и развивались по основному эволюционному маршруту, взаимодействуя с фракциями более «молодых» и более «старых» частиц.

В течение стадии зарождения в среде накапливаются зародышевые кластеры, вероятность присоединения молекул к которым значительно больше вероятности их распада.

По-видимому, зародышами любого вещества могут быть кластеры разного состава и конформации. В гомогенной среде зародышами могут быть кластеры, сформировавшиеся на примесных молекулах. Если все эти кластеры имеют близкие частоты присоединения

и отрыва, то на стадии роста наблюдается морфологическое многообразие частиц. В среде одновременно растут частицы разных конформеров, полиморфных модификаций, кристаллосольватов с разным количеством молекул растворителя, причем большинство из них может существовать только в пересыщенных средах.

Поскольку зародыши имеют малый размер, их образование почти не снижает концентрации молекул в среде. Существенное снижение концентрации происходит позже, а именно на стадии молекулярного роста наночастиц.

В закрытых изотермических системах пересыщение изменяется немонотонно (рис. 2.5). Оно почти постоянно на стадии зарождения, относительно быстро снижается на стадии роста и существенно медленнее уменьшается на стадиях упорядочения и агрегации. При этом рано или поздно пересыщение снижается настолько, что в системе начинается оствальдово созревание частиц. Созревание обусловлено связью частот присоединения и отрыва молекул от ча-

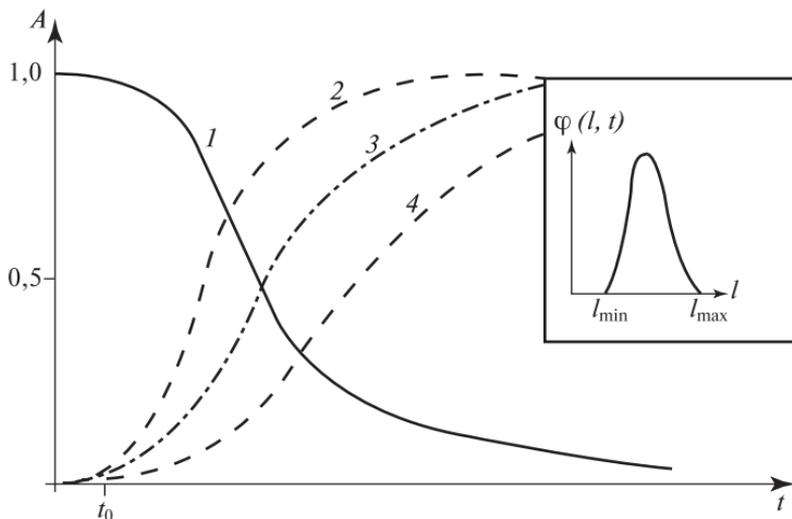


Рис. 2.5. Типичное изменение некоторых параметров состояния закрытой системы в процессе фазообразования: 1 — пересыщение среды, $A = \xi/\xi_0$ — отношение текущего пересыщения к начальному;

2 — максимальный размер частиц l_{\max} , $A = l_{\max}/\bar{l}_k$, где \bar{l}_k — средний размер в конце периода наблюдения за процессом; 3 — рубежный размер l_r , разделяющий фракции растущих и растворяющихся частиц, $A = l_r/\bar{l}_k$;

4 — минимальный размер l_{\min} , $A = l_{\min}/\bar{l}_k$. На вставке — типичная функция распределения частиц по размеру l .

стиц с их размером. К более мелкой частице молекулы присоединяются реже, так как на ее поверхности меньше «посадочных» мест, чем у крупной частицы. Частота же отрыва от мелкой частицы больше, чем от крупной, так как для отрыва от мелкой частицы молекуле нужно преодолеть меньшую силу притяжения к частице. По мере снятия пересыщения частоты присоединения молекул к крупным и мелким частицам уменьшаются, но у мелких быстрее, чем у крупных, и наступает момент, когда частота присоединения к самым мелким частицам сравнивается с частотой отрыва от них, так что они перестают укрупняться и приходят в динамическое квазиравновесие со средой. При дальнейшем снижении пересыщения среды частота присоединения к мельчайшим частицам становится меньше, чем частота отрыва, и они растворяются (испаряются). Крупные же частицы продолжают укрупняться. Частицы вещества делятся на две фракции. Частицы одной фракции растворяются, а другой — укрупняются, причем граница между фракциями смещается в сторону больших размеров, а средний размер частиц возрастает. Такое возрастание происходит относительно быстро до тех пор, пока средний размер частиц не достигнет $0,1-1,0$ мкм. После этого созревание замедляется, но при длительном контакте частиц со средой может привести к превращению наночастиц в микро- или даже макрочастицы. В созревание вовлекаются не только изолированные наночастицы, но и агрегаты, среди которых растворяются более мелкие и менее упорядоченные формы, а укрупняются более крупные и упорядоченные. Созревание завершает эволюционный маршрут вещества в закрытой системе. В такой системе, пройдя через стадии зарождения, укрупнения, структурного упорядочения, агрегации и созревания частиц, вещество принимает форму крупных кристаллов, имеющих совершенную структуру, равновесный габитус и окончательный примесный состав.

2.4. Самовоспроизведение твердых тел

Зародыши образуются не только в объеме среды, но и на поверхности макротел, находящихся в системе, и на частицах данного вещества, сформировавшихся ранее. Эти зародыши либо закрепляются на поверхности «материнских» тел, либо отделяются от нее и уходят в среду. Если они преимущественно уходят, то материнское тело превращается в «генератор» частиц вещества. Обусловлено это тем, что в пересыщенных средах молекулы фазообразующего веще-

ства образуют не только двумерные, но и трехмерные кластеры на поверхности любого макротела. Часть трехмерных кластеров дорастает до зародышей и превращается в нанокристаллы. Условия роста нанокристаллов по нормали к поверхности макротела (к подложке) более благоприятны, чем вдоль поверхности, если разрастанию вдоль поверхности (тангенциальному росту) препятствуют адсорбированные молекулы растворителя или газа-носителя. В этом случае нанокристаллы вытягиваются по нормали к подложке. Последующее их поведение зависит от того, какими гранями они покрываются в конце роста. Покрытие медленно растущими гранями приводит к тому, что их рост по нормали замедляется и они превращаются в изометричные микрокристаллы. Если же нанокристаллы покрываются гранями, которые растут быстро по нормали к подложке, то из них развиваются выросты, причем вершины выростов лучше снабжаются веществом, поступающим из объема среды, что способствует их удлинению. Дальнейшее зависит от того, какова сила связи нанокристалла с подложкой. Если кристаллическая решетка нанокристалла является когерентным продолжением решетки подложки, а в зоне их контакта подложка плоская и в контакте не участвуют значительные количества растворителя, то сила связи велика и нанокристаллы прочно закрепляются на подложке, образуя эпитаксиальный нарост [15]. Если же в зоне контакта подложка имеет рельеф, делающий истинную поверхность контактов малой, то нанокристаллы удерживаются слабо. В этом случае после укрупнения до микрокристаллов они могут быть «смыты» с поверхности интенсивным потоком среды. Если же этого не происходит, а на поверхности микрокристаллов зарождаются новые микрокристаллы, то на подложке образуется пористый слой слабо связанных микрокристаллов. В неподвижной среде связь между микрокристаллами в слое упрочняется из-за их постепенного срастания. Однако если до срастания на подложку направить поток жидкости или газа, то поток «размоет» слой, и макротело превратится в генератор микрокристаллов [16]. Если при этом макротело состоит из фазообразующего вещества, а микрокристаллы после перехода в объем среды имеют возможность вырасти до макроскопического размера, то можно сказать, что в системе происходит механостимулированное самовоспроизведение макротел.

Простейшим «генератором» кристаллов является закрепленный макрокристалл фазообразующего вещества, который обтекается потоком пересыщенного раствора, движущегося относительно макро-

тела со скоростью, достаточной для срыва микрокристаллов с его поверхности, с последующим дорастиванием смытых микрокристаллов до нужного размера [17]. Размножение кристаллов происходит также в движущихся суспензиях [18]. Кристаллы суспензии, сталкиваясь друг с другом с силой, превышающей порог упругости, пластически деформируются вблизи контакта. В области контакта образуются вакансии и дислокации, часть которых исчезает тотчас после столкновения, а часть сохраняется до следующего контакта. В результате при многократных столкновениях на периферии каждого кристалла образуется дефектная зона, концентрация дефектов в объеме которой намного больше, чем в остальной части кристалла. Дефекты зоны, взаимодействуя друг с другом, образуют микротрещины, разрастание которых приводит к откалыванию от кристалла фрагментов, по размеру соизмеримых с толщиной дефектной зоны. Если концентрация кристаллов в суспензии достаточно велика, а скорость ее движения превышает некоторое рубежное значение (порог фрагментации), то фрагменты откалываются столь часто, что каждый кристалл превращается в «генератор» фрагментов.

Если кристаллы фазообразующего вещества формируются в результате топохимической реакции на поверхности макрокристалла твердого реагента с газом-реагентом, то возможно генерирование кристаллов продукта реакции без механостимулирования (топохимическое размножение кристаллов). В этом случае образование микрокристаллов на поверхности макрокристалла приводит к локальным напряжениям в области их контакта. Напряжения велики, если межатомные расстояния в микрокристалле существенно отличаются от расстояний в макрокристалле. Они нарастают по мере укрупнения микрокристалла и, достигнув некоторого предела, разрешаются выбросом микрокристалла в произвольном направлении, т. е. макрокристалл превращается в фонтанирующий источник микрокристаллов [19].

2.5. Отклик на изменение свойств среды

Обычно вещество после выделения из материнской среды попадает в среду с иными свойствами. Попав в новую среду, частицы данного вещества частично растворяются в среде, насыщая ее. Они также сорбируют вещества среды и вступают с ними в топохимические реакции, что приводит к изменению состава частиц. Если ча-

стицы разогреваются или подвергаются механическому нагружению, то в их объеме накапливаются структурные дефекты, а при особо интенсивном нагружении они разрушаются с отделением фрагментов.

При изменении свойств среды состояние частиц изменяется по разным маршрутам. Простейший маршрут реализуется в условиях, при которых свойства среды в некоторый момент изменяются практически скачком от $\{y_{j0}\}$ до $\{y_{jE}\}$, а потом поддерживаются неизменными. В этом случае отклик системы на скачок свойств среды характеризуют величины

$$\chi_{ij} = \left(\frac{\bar{X}_{iE} - \bar{X}_{i0}}{\bar{X}_{i0}} \right) \bigg/ \left(\frac{y_{jE} - y_{j0}}{y_{j0}} \right),$$

которые можно назвать параметрами чувствительности частиц к изменению свойств среды.

Примером скачкообразного отклика может служить изменение свойств сталкивающихся тел, например Земли и космических тел. Как оказалось, деформация Земли космическими телами достаточно велика, о чем можно судить по тому факту, что сейчас Земля, сталкиваясь с этими телами 10^5 раз в год, получает от них энергию от 104 до 1020 кДж при каждом столкновении [9, 20]. На ранней стадии развития Земли, когда она укрупнялась за счет присоединения космических тел, столкновения были еще более частыми, а энергетические потоки на ее поверхность более мощными. Судя по оценкам [21], 50–150 млн лет назад этой энергии было достаточно для того, чтобы вызвать передел внутренней структуры Земли с образованием той коры и мантии, которые Земля имеет сегодня [22, 23].

Любое вещество откликается на скачок свойств среды не мгновенно, а с некоторым запаздыванием, отражающим относительно малую подвижность атомов в твердых телах. Количественной характеристикой такого запаздывания является время релаксации вещества по данному свойству, которое определяется соотношением

$$\lim_{\tau \rightarrow \tau_{ij}} \left(\frac{\bar{X}_{i0} - \bar{X}_i}{\bar{X}_{i0} - \bar{X}_{iE}} \right) = \beta_{ij},$$

где β_{ij} — степень приближения к новому равновесию $\{X_{iE}\}$, принятая за характеристичную.

Величины χ_{ij} и τ_{ij} при разных условиях могут различаться на порядки, причем

$$\chi_{ij} > -1, \quad 10^9 < \tau_{ij} < 10^{20} \text{ с.}$$

Обычно скорости изменения свойств частиц растут с увеличением температуры среды, но это не всегда так [24, 25]. При нагревании среды ускоряется ликвидация неравновесных структурных дефектов и выравнивается рельеф поверхности частиц, увеличиваются скорости укрупнения и растворения частиц, но развивается тепловая разупорядоченность и ускоряются топохимические реакции, увеличивающие неоднородность объема частиц. Стимулируются также фазовые переходы в объеме частиц, термическое разложение и испарение вещества. В результате этого увеличение температуры приводит к разнообразному изменению свойств частиц, причем в зависимости от скорости подъема температуры ее влияние может быть разным.

Повышение температуры влияет также на растворимость частиц. Обычно растворимость L_{mj} растет с увеличением температуры, в результате чего при неизменной концентрации C_m пересыщение среды уменьшается, но тем не менее скорость G_i может возрастать.

Столь же разнообразно влияние потока механической энергии в систему на скорости процессов [26]. Если механическая энергия подводится в виде кинетической энергии потока среды, обтекающей частицы, то укрупнение и растворение частиц происходит быстрее вследствие ускорения массо- и теплопереноса из объема среды и поверхности частиц. Под влиянием потока возрастает также скорость изменения параметров $\{\sigma_{vi}\}$, $\{\sigma_{si}\}$, $\{v_{vi}\}$ и $\{v_{ii}\}$ вследствие столкновения частиц и нагрева движущейся средой. Вместе с тем скорость укрупнения уменьшается, если поток разгоняет частицы столь сильно, что при столкновениях со стенками и друг с другом от них откалываются фрагменты, как это бывает в струйных мельницах [27]. Если механическая энергия подводится в виде энергии деформации, поддерживающей каждую частицу в стационарном напряженном состоянии, то у частиц изменяются межатомные расстояния, причем, чрезвычайно малые их изменения могут кардинально изменить свойства частиц [28].

Существенное влияние на свойства твердых тел оказывают электромагнитное и корпускулярное излучения, действие которых испытывают на себе все системы. Электромагнитное излучение Солнца и других космических тел, а также корпускулярное излучение при распаде примесных радионуклидов, в достаточно большом количестве присутствующих в любой среде, приводит к электронному возбуждению атомов тела вплоть до их ионизации, к смещениям ато-

мов из обычных положений в кристаллической решетке и активизации их тепловых колебаний а также к фото- и радиохимическим реакциям. Все это не может не влиять на темп изменения свойств тел. Некоторые свойства метеоритов указывают на то, что влияние корпускулярного излучения на свойства космических тел было особенно велико на ранней стадии эволюции Вселенной, когда в ней было много радионуклидов, не доживших до нашего времени [29]. Попадая в объем твердых тел и распаясь там, радионуклиды разрушали кристаллическую решетку тел и разогревали их, причем в результате нагревания часть тел расплавлялась. Далее расплавленные тела, охлажденные в результате теплового излучения, закристаллизовывались, причем их внутренняя структура оказывалась иной, чем до плавления. В то же время тела, которые не расплавлялись, все время накапливали радиационные структурные дефекты, часть которых сохранилась в объеме тел. Данные представления позволяют объяснить особенности состава и структуры ряда метеоритов, обнаруженных на Земле, не прибегая к иным причинам изменения их свойств, чем те, которые упомянуты выше.

2.6. Деградация вещества

Обычно после фазообразования вещество попадает в новую для себя среду, где оно продолжает изменять свойства, но уже иначе, чем при фазообразовании. Если считать, что свойства вещества тотчас после фазообразования являются нормальными (продукционными), то дальнейшее их изменение представляется как деградация вещества. Обычно новая среда ненасыщена по фазообразующему веществу, так что, попав в нее, вещество испаряется или растворяется. При этом на поверхности частиц появляются фигуры травления в виде ямок, канавок, каверн и т. д. [30].

Примесный состав новой среды также отличается от старого. В результате этого частицы выбрасывают примеси, которые захватили при фазообразовании, и сорбируют новые примеси. Изменение примесного состава происходит с временем релаксации

$$\tau_{ij} = X_1^2 / D_{ij},$$

где X_1 — размер частицы, D_{ij} — коэффициент диффузии примеси в объем частицы. Это время может быть разным в пределах

$$\tau_{ij} = 10^3 - 10^{20} \text{ с}$$

и обычно определяет длительность периода, в течение которого происходит деградация примесного состава частиц.

Если в новой среде присутствуют вещества, способные к топомехимическим реакциям с частицами, то на поверхности каждой частицы формируется пленка из нанокристаллов продуктов реакции, которая постепенно утолщается, свидетельствуя о топомехимической деградации вещества. Обычно такая деградация происходит со временем релаксации, соизмеримым с периодом τ_{ij} релаксации состава. Если в новой среде частицы подвергаются интенсивным тепловым и механическим нагрузкам, то частицы накапливают структурные дефекты, которые приводят к фрагментации частиц, т. е. к их механической деградации. Кроме того, в объеме частиц накапливаются радиационные дефекты, обусловленные внешним электромагнитным и корпускулярным излучением. Дефекты, вызванные техногенным облучением, естественным радионуклидным фоном и примесными радионуклидами, скопившимися в частицах, являются причиной радиационной деградации веществ.

В связи с деградацией веществ оказывается актуальной проблема продления «срока службы» конструкционных и функциональных материалов, используемых в быту и технике. Например, актуален вопрос о замедлении деградации катализаторов, используемых для «дожигания» монооксида углерода, углеводородов, оксидов азота NO_x до углекислого газа, воды и азота в двигателях внутреннего сгорания [31]. В частности, это относится к палладиево-перовскитным катализаторам, которые используются в дожигателях уже более 30 лет [32]. Эти катализаторы представляют собой частицы перовскита, на поверхность которых нанесены наночастицы Pd-катализатора. Применительно к ним появилась идея снизить скорость деградации, связанной в основном с укрупнением наночастиц Pd, придав перовскитным частицам способность замедлять укрупнение наночастиц Pd [33].

Если объем новой среды велик, а ее состав непрерывно обновляется, то вещество может со временем раствориться полностью. Если это произойдет, то далее вещество будет существовать в виде раствора, до тех пор пока природная или техногенная ситуация не сложится так, что молекулы вещества сконцентрируются в малом объеме новой среды, сделав ее пересыщенной. Затем пересыщение среды снимется так, как описано выше, и вещество вступит в новый цикл своего развития. Новый цикл будет отличаться от

предыдущего, так как состав новой системы будет неминуемо иным, чем у материнской системы. Однако в новой системе в той или иной мере осуществляются все стадии основного эволюционно-го маршрута.

Литература

1. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986.
2. *Матусевич Л. Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. — М.: Химия, 1968.
3. *Мелихов И. В.* Изв. АН. Серия хим., 1994, № 10, 1710.
4. *Mullin J. W.* Crystallization. 2nd Ed. London, Butterworths, 1972.
5. Nucleation (Ed. Zettlemoyer C.). N.Y., M. Dekker, 1969.
6. *Берестнева В. Я., Каргин В. А.* Успехи химии, 1955, **24**, 249.
7. *Суворова Е. И., Полак Л. Е., Комаров В. Ф., Мелихов И. В.* Кристаллография, 2000, **45**, 15.
8. *Комаров В. Ф., Суворова Е. И., Северин А. В. Мелихов И. В.* Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. — Иваново, Институт химии растворов, 1998. С. 63.
9. *Brown P., Spalding R.E., Revelle D.O., Tagliaferri E., Worden S. P.* Nature, 2002, **420**, 294.
10. *Багдасаров Х. С.* Высокотемпературная кристаллизация из расплава. — М.: Физматлит, 2004.
11. *Cooper D. W. J.* Environ. Sci., 1989, № 3, 31.
12. *Singer P. H.* Semicond. Intern., 1992, **15**, 52.
13. *Melikhov I.V., Vukovic G.* Radiochim. Acta, 1998, **77**, 83.
14. *Pirjola L., O'Dowd C. D., Brooks I. M., Kulmala M. J.* Geophys. Res., 2000, **105**, 26531.
15. *Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М.* Механизм образования и структура конденсированных пленок. — М.: Наука, 1972.
16. *Budz J., Jones A. G., Mullin J. W. J.* Chem. Technol. Biotechnol., 1986, **36**, 153.
17. *Doudey P. J., De Jong E. J.* In: Industrial Crystallization 84 (Eds Jancic S.J., De Jong E.J.) Amsterdam, Elsevier, 1984. P. 15.
18. *Мелихов И. В., Печников В. Г.* Журн. физ. химии, 1970, **44**, 2239.
19. *Симонов Е. Ф., Божеевлов В. Е.* Химия твердого тела и функциональные материалы. Екатеринбург, Ин-т химии твердого тела, 2004.
20. *Shoemaker E. M.* Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 1983, **11**, 461.
21. *Chambers J. E.* Icarus, 2001, **152**, 205.
22. *Tonks B. T., Melosh H. J. J.* Geophys. Res., 1993, **98**, 5319.
23. *Borg L. E., Nyquist L. E., Taylor L. A., Wiesmann H., Shih C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, **61**, 4915.
24. Sol-Gel Science and Thechnology. (Eds E. J. A. Pope, S. Sakkra, L. C. Klein). Westerville, American Ceramic Society, 1995.
25. *Brinker C. J., Scherer G. W.* Sol-Gel Scince. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Proceeding. N.Y., Acad.Press, 1990.
26. *Мелихов И. В., Эвальд Г.* Радиохимия, 1968, **10**, 129.

27. *Иванов А. П.* Динамика систем с механическими соударениями. — М.: Международная программа образования, 1997.
28. *Andrianov A. V., Savel'eva O. A.* Phys. Rev., 2003, **B67**, 012405.
29. *Woosley S. E., Weaker T. A.* Astrophys. J. Suppl., 1995, **101**, 181.
30. *Sangwal K.* Etching of Crystals. N.Y., Elsevier Sci. Publ., 1987.
31. *Heck R. M., Farrauto R. J.* Catalytic Air Pollution Control. Commercial Technology 94–102. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
32. *Tanaka H., Fujikawa H., Takahashi I.* Excellent Oxygen Storage Capacity of Perovskite-Pd Three-Way Catalysts. SAE Paper 950256, Warrendale, Pennsylvania, 1995.
33. *Nishihata Y., Mizuki J., Akao T., Tanaka H., Uenishi M., Kimura M., Okamoto T., Hamada N.* Nature, 2002, **418**, 164.

Стадия зарождения твердых тел

Зарождение частиц — важнейший этап образования вещества. При малой скорости зарождения вещество выделяется столь медленно, что создается впечатление, что оно не может образоваться вообще. Это привело к представлению о существовании границы метастабильности пересыщенной среды, т. е. концентрации C_m макрокомпонента в среде, выше которой нуклеация протекает значительно быстрее, чем при более низких концентрациях [1]. Данное представление является следствием резкого возрастания скорости зарождения с ростом пересыщения среды, т. е. нелинейности функции

$$J_N \equiv \frac{dN_0}{V_0 dt} = J_N(y_i, \xi).$$

Здесь J_N — число зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема среды, имеющей свойства $\{y_i\}$ при общем числе частиц в системе N_0 , объеме среды V_0 , пересыщении $\xi = (C_m/L_m) - 1$ и нормальной растворимости вещества L_m .

Резкая зависимость скорости зарождения от пересыщения делает значимым вопрос о том, как оно создается в исходной системе.

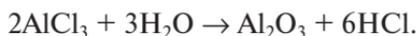
3.1. Создание пересыщения

Способ создания пересыщения определяет свойства вещества на первых стадиях эволюции и потому является важным эволюционным фактором [2]. Пересыщение можно создать двумя способами: увеличивать концентрацию C_m молекул вещества в среде или снижать его растворимость L_m . При реализации первого способа в систему вводятся потоки молекул данного вещества или потоки реагентов, образующих это вещество, отводится растворитель путем выпаривания или вымораживания и т. д. При реализации второго способа система охлаждается или добавляются вещества-высаливатели. Оба способа широко распространены в природе и используются для получения более ста тысяч кристаллических веществ. Вариантов реализации обоих способов множество [2, 3], но ни один из них не обеспечивает независимость свойств продукта кристаллизации от того, как создается пересыщение. Ни один вариант не обеспечивает «мгновенного» создания пересыщения по всему объему системы.

Каждый вариант характеризуется собственной функцией распределения пересыщений по объему системы. Эта функция не может приблизиться к дельта-функции, так как для ввода вещества в систему в ней нужно создать градиенты концентраций и давлений, а они неминуемо приводят к неоднородности системы. На рис. 3.1 приведены данные о распределении пересыщений в объеме реактора, куда вводятся растворы веществ А и В, взаимодействующих с образованием вещества АВ [4]. Движение растворов происходит в соответствии с уравнением Навье—Стокса, а перенос реагентов и продукта осуществляется в соответствии с уравнением конвективной диффузии при малом тепловыделении. Как видно, в реакторе формируется зона высокого пересыщения, которая имеет вихревые участки, пересыщение в которых зависит от наличия перегородок. На рис. 3.2 приведены результаты расчета распределения концентрации C_m в сферическом реакторе, частично заполненном жидкостью, поглощающей газ А с образованием кристаллосольвата [5]. Реактор не содержит перемешивающих устройств, но из него периодически отводится небольшое количество жидкости. Отвод жидкости приводит к развитию конвекции, которая создает у стенок реактора зону повышенного пересыщения. Данная зона распространяется вдоль стенок вниз, а затем поднимается вертикально вверх, рассыпаясь на вихри. При этом небольшие нарушения в режиме отвода жидкости из реактора существенно влияют на зону и свойства кристаллизующегося сольвата.

Приведенные примеры указывают на то, что во всем спектре способов создания пересыщения (от смешивания скоростных струй реагентов, которое в какой-то мере имитирует рис. 3.1, до медленного диффузионно-конвективного введения макрокомпонента, как на рис. 3.2) процесс локализован в некоторой части системы — в зонах нуклеации. Форма, объем и место локализации зон определяется «геометрией» стенок системы и режимом ввода вещества. Эти факторы могут привести к разнообразному «узору» распределения зон по объему системы, чувствительному к малым изменениям режима создания пересыщения.

На рис. 3.3 приведены результаты экспериментального определения [6] функций $\varphi(X_1, t)$ распределения по размерам наночастиц оксида Al_2O_3 , образовавшихся при смешивании паров $AlCl_3$ и паров H_2O в воздухе по реакции



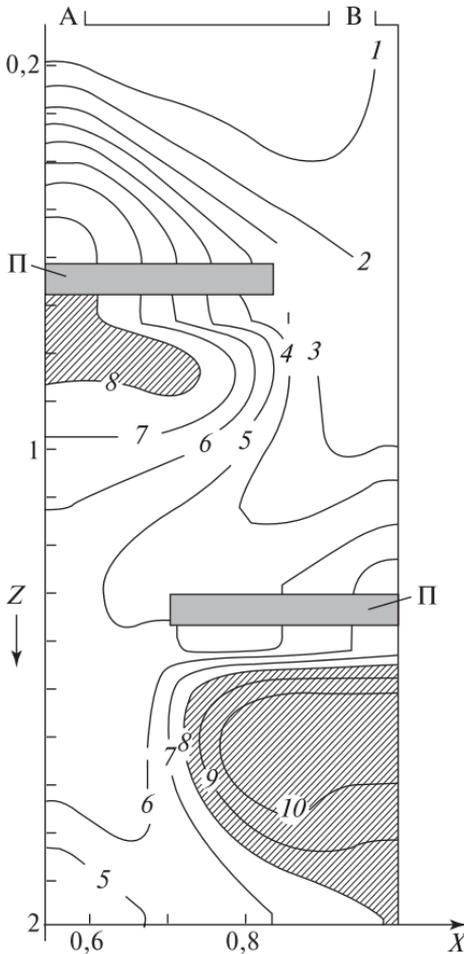


Рис. 3.1. Результаты расчета распределения пересыщений среды по объему проточного реактора.

В реакторе протекает реакция $A + B \rightarrow AB$ при условиях, что концентрация C_0 и расходы растворов реагентов А и В, поступающих по кольцевым каналам А и В, одинаковы, константа скорости реакции образования АВ равна $k = 1$ моль/(дм³·с), $L_M = 0,6C_0$. Суммарный расход обоих реагентов $V_\Sigma = 4\pi R_0 \eta Re$, где R_0 — радиус реактора, η — кинематическая вязкость жидкости, число Рейнольдса для реактора $Re = 100$. Соотношение размеров реактора представлено на рисунке: $X = r_1/R_0$, $Z = r_2/R_0$, где r_1 — расстояние от оси реактора, r_2 — расстояние от плоскости ввода реагентов в реактор. Цифрами обозначены изоконцентраты, при которых отношение концентрации АВ к исходной концентрации реагента А равны: 0,020 (1); 0,04 (2); 0,06 (3); 0,08 (4); 0,094 (5); 0,101 (6); 0,121 (7); 0,161(8); 0,182 (9); 0,202 (10). Заштрихована область пересыщения по АВ. П — перегородка.

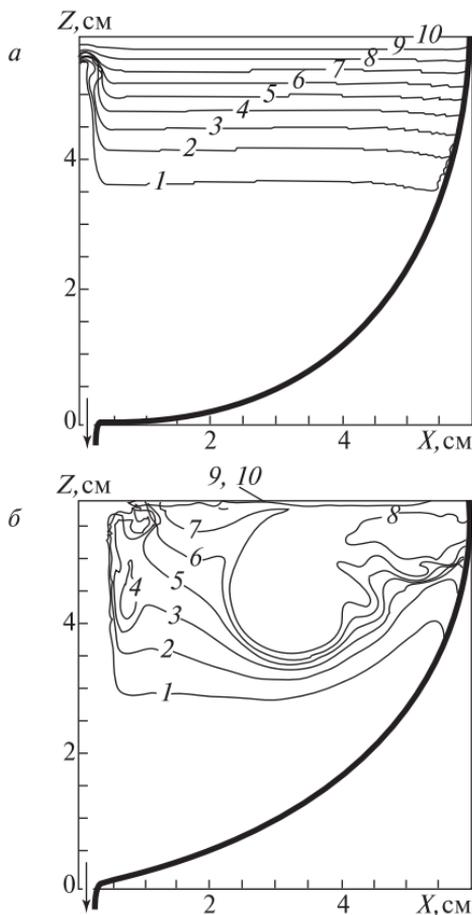


Рис. 3.2. Результаты расчета распределения концентраций реагента А в сферическом реакторе, частично заполненном жидкостью, поглощающей данный реагент из газовой фазы, при импульсном отводе части жидкости из реактора через нижний отвод.

Исходный объем жидкости $V_0 = 2\pi R_0^3/3$, радиус реактора $R_0 = 5,93 \cdot 10^{-2}$ м. Отвод начался через время $t = 1,8 \cdot 10^5$ с после начала поглощения газа и продолжался 120 с при коэффициенте диффузии реагента в растворе $5 \cdot 10^{-10}$ м²/с и вязкости раствора $8,5 \cdot 10^{-7}$ м²/с.

Приведены изоконцентраты C_M/L_M , где L_M — растворимость реагента в жидкости в момент завершения отвода. C_M/L_M равно 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3), 0,4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,7 (7), 0,8 (8), 0,9 (9), 1,0 (10).

a — скорость истечения раствора из реактора $v = 5,17 \cdot 10^{-3}$ м/с, площадь сечения отводящей трубы $S_0 = 8 \cdot 10^{-6}$ м², $Re = 360$.

b — $v = 8,28 \cdot 10^{-2}$ м/с, $S_0 = 5 \cdot 10^{-7}$ м², $Re = 5,78 \cdot 10^3$.

X и Z — расстояния от центра отводящей трубы по горизонтали и вертикали.

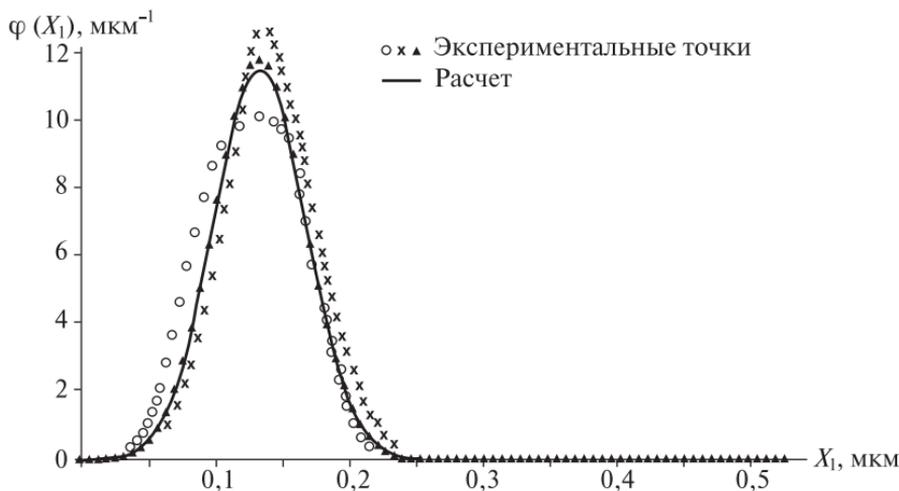


Рис. 3.3. Функции распределения частиц Al_2O_3 по размеру X_1 , определенные в результате повторных реализаций гидролиза паров AlCl_3 в потоке водяного пара и аргона.

Опыты проводились при давлении пара AlCl_3 70 Па, парциальном давлении пара воды 2,1 кПа, $T=382$ К.

Функции определялись в результате повторных экспериментов при казалось бы одинаковых условиях испарения кристаллов AlCl_3 и воды, подачи паров в смеситель и движения потока смеси паров к трековой мембране, на которой накапливались наночастицы. Температура на всех участках системы поддерживалась с точностью 0,2%, а скорость потока воздуха, который являлся газом-носителем, поддерживалась постоянной, что первоначально представлялось достаточным для создания воспроизводимого пространственного распределения пересыщений пара по Al_2O_3 . Однако оказалось, что функции $\varphi(X_1, t)$ существенно различаются, несмотря на близость средних значений $\langle X_1 \rangle$ размеров наночастиц, определенных в повторных опытах. Возможно, именно повышенная чувствительность твердой фазы к условиям создания пересыщения является причиной малой воспроизводимости синтезов нанотрубок, фуллеренов и других форм, которые получают из сред с высоким пересыщением [7].

3.2. Зарождение в газовой среде

Образование и распад первичных кластеров

При столкновении молекул в газовой фазе скорость их сближения становится нулевой на некоторое время τ_0 , за которое они могут упрочнить взаимосвязь, изменяя пространственную ориентацию. В течение времени τ_0 сблизившиеся молекулы перемещаются в пространстве как единое целое, образуя первичный кластер. По истечении времени τ_0 каждый кластер, возбужденный столкновениями с молекулами газа-носителя и внутренними колебаниями атомов, распадается или слипается с другими молекулами или кластерами. Все это было выявлено, например, в молекулярных пучках, содержащих молекулы дейтерия D_2 и атомы водорода H [8]. Было установлено, что при столкновении молекулы D_2 с атомом H образуется кластер D_2H с ван-дер-ваальсовой связью между атомами D и H . Затем кластер реорганизуется с образованием ковалентной связи $D - H$ и распадается по схеме $D_2H \rightarrow DH + H$, что было доказано методами масс-спектрометрии и спектроскопии.

Вероятности присоединения молекулы к кластеру и его распада зависят от размера и конфигурации кластера, а также от наличия газа-носителя в системе [9, 10]. Вероятность распада уменьшается с возрастанием числа n атомов в кластере, в частности из-за того, что с ростом n увеличивается возможность отвода энергии присоединения молекулы к кластеру. В жидкой среде отводят энергию молекулы растворителя. В газовой среде отвод затруднен, а это приводит к тому, что до релаксации возбужденного состояния распадается значительная часть малых кластеров. Например, в расширяющейся струе углекислого газа, поступающей из камеры, где при 300 К давление CO_2 равно 6–13 Па, до релаксации не распадается всего лишь 3–4% кластеров $(CO_2)_n$ с $2 \leq n \leq 4$, а среди кластеров $(CO_2)_5$ — лишь $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ [11]. Нераспавшиеся кластеры некоторое время остаются в возбужденном состоянии, причем уровень возбуждения может быть высок. В частности, у кластеров $(Fe)_n$ при $n < 500$, образовавшихся в сильнопересыщенном паре железа при 1000 К, возбужденное состояние соответствует «внутренней температуре» кластера на 50–150 К большей, чем у пара, и сохраняется в течение миллисекунд, о чем можно судить по их инфракрасному излучению [12].

Часть энергии возбуждения отводится от кластеров молекулами газа-носителя, в результате чего во многих системах наличие газа-носителя способствует укрупнению кластеров. Например, в паре Pb, не содержащем газа-носителя, в условиях, при которых в паре присутствуют только мономеры и димеры, после введения небольших количеств гелия появляются кластеры $(Pb)_n$ размером до $n = 110$ [13]. При этом уже через доли миллисекунды после введения гелия концентрация кластеров $(Pb)_{10}$ почти на порядок превышает концентрацию димеров. Введение струи пара Li в сосуд, заполненный аргоном при давлении 0,01–10 Па, приводит к образованию большого числа кластеров с $n \leq 15$, хотя если струю вводить в вакуумированный сосуд, то в изученных условиях экспериментальные кластеры не образуются [14]. А если в расширяющуюся струю аргона добавить небольшие количества газов N_2 , C_2H_4 или CO_2 , то концентрация димеров $(Ar)_2$ в струе резко уменьшается без снижения числа крупных кластеров [15]. В этом случае молекулы добавленных газов, сталкиваясь с димерами, способствуют их слипанию с более крупными кластерами.

Упорядочение конфигурации кластеров

После стабилизации кластеры многих веществ имеют определенную конфигурацию, приближенную к сферической или полиэдрической, причем возможны как одновременное развитие кластеров с разной конфигурацией, так и скачкообразный переход от одной конфигурации к другой. При этом конфигурация кластеров отражает их «внутреннюю структуру»: сферические кластеры обычно имеют икосаэдрическую укладку атомов и молекул, а у полиэдрических кластеров укладка приближается к одной из кристаллических модификаций макрокомпонента. Например, если поток аргона из камеры, где его давление остается в пределах 10^4 – 10^6 Па, поступает в вакуумированный объем, где, расширяясь, охлаждается и становится сильно пересыщенным, а затем попадает в сепаратор масс-спектрометра, то в сепараторе обнаруживаются кластеры $(Ar)_n$ размером $n = 50$ – 10^3 . При этом по данным электронной дифракции практически все попавшие в сепаратор кластеры размером $n < 800$ имеют многослойную икосаэдрическую структуру, а кластеры размером $n > 800$ — гранцентрированную кубическую решетку с параметрами, как у монокристалла Ag [16].

Магические числа атомов

В потоке аргона накапливаются кластеры, число атомов в которых соответствует «магическим числам»

$$n = 3, 14, 16, 19, 21, 213.$$

Наличие близких к данным магическим числам характерно также для потоков пересыщенного пара Хе, Sb, Bi, Pb, In, Na, SF₆, CaF₄Cl и многих других веществ [17, 18].

В потоках пересыщенного пара иода или хлорида алюминия при 480 К вскоре после создания пересыщения 90% атомов иода или более 99% молекул AlCl₃ собираются в димеры, что показано масс-спектрометрически [19]. Димеры превращаются в практически единственную форму нахождения указанных веществ в паре, так что у них магическим является число $n = 2$. В потоках же пара свинца с инертным газом-носителем в широком интервале условий концентрация кластеров (Pb)₁₄ на два порядка меньше, чем кластеров (Pb)₁₃ и (Pb)₁₅ [20], т. е. для паров свинца наблюдается магическое число $n = 14$ отрицательного характера.

В потоках же, например, CO₂, N₂O, C₂H₄, C₂H₆, CHF₃ магические числа не проявляются [21].

Превращение первичных кластеров в зародыши

Приведенные факты позволяют составить следующую картину нуклеации в пересыщенном паре.

Если в паре частота столкновений молекул макрокомпонента достаточно велика, то происходит последовательное слипание молекул, а затем молекул и кластеров друг с другом с постепенным образованием зародышей. Вероятность слипания молекул и их кластеров при столкновениях зависит от энергии их взаимодействия. При каждом столкновении молекула и кластер приходят в возбужденное состояние. Возбуждение распространяется на все атомы кластера, а затем снимается высвечиванием инфракрасного излучения, как это было замечено у кластеров (Fe)_{*n*} и передачей энергии молекулам газа при последующих столкновениях. Если пар не содержит газа-носителя и разрежен, то передача энергии затруднена, и укрупненный кластер нагревается, как это наблюдается в парах железа. Для снятия возбуждения требуется достаточно большой период релаксации τ_R , в парах железа достигающий миллисекунд. Однако в любой момент периода τ_R имеется вероятность такого сложения колебательных возбуждений атомов, при котором молекула или

группа молекул отрывается от кластера. Поэтому часть кластеров распадается до релаксации, т. е. у них

$$\tau_0 < \tau_R.$$

В парах углекислого газа, по-видимому, $\tau_0 < \tau_R$: как сказано выше, до релаксации разрушается более 96% укрупненных кластеров $(\text{CO}_2)_n$.

Молекулы, присоединившиеся к кластеру, сохраняют возможность трансляционных перемещений, т. е. скачков на расстояние, соизмеримое с размером атома, без ухода из кластера. Вероятность перемещения каждой молекулы зависит от того, сколько соседних атомов входит в ближайшую координационную сферу ее атомов. Для трансляционного перемещения молекула должна порвать связи с некоторыми ближайшими соседями и в какой-то мере раздвинуть их, что требует меньшей энергии при малом числе соседей. В результате этого в пересыщенном паре конфигурация кластеров все время изменяется. Каждый кластер становится более «шероховатым» в момент присоединения к нему новой молекулы, а затем упорядочивает свою конфигурацию вследствие трансляционных перемещений его молекул относительно друг друга. При этом вновь присоединившаяся молекула ищет места в кластере, где у ее атомов наибольшее число соседей, совместимых с их электронной структурой, а следовательно, наименьшая подвижность.

Время τ_M , необходимое для завершения такого поиска, можно назвать временем релаксации формы кластера. Если свойства системы таковы, что

$$\tau_M \ll \tau_0,$$

то каждая вновь присоединившаяся молекула находит наиболее благоприятное место на поверхности кластера и его конфигурация приближается к сфероиду или полиэдру. Если же

$$\tau_0 \ll \tau_M,$$

то прилипающие молекулы не успевают перемещаться по кластеру и закрепляются там, где оказываются непосредственно после прилипания, так что их конфигурация неупорядочена, что подтверждают расчеты методом молекулярной динамики [22]. Непосредственным проявлением способности атомов к перемещению в кластерах является поведение кластеров D, H и $(\text{Ar})_n$, упомянутое выше. По-видимому, при проходе потока газа через вакуумированный объем

каждый атом Ag, прилипший к какому-либо кластеру размером $n < 800$, успевает за время τ_0 найти в слоях икосаэдрической структуры место с максимальным числом ближайших соседей, что невозможно без многократных трансляционных перемещений вдоль «поверхности» кластера. Более же крупные кластеры за время прохода через вакуумированный объем и через сепаратор не только успевают укрупниться до $n > 800$, но и претерпевают структурный переход, который связан с трансляционными перемещениями не только по поверхности, но и в объеме кластеров.

Проявлениями конфигурационного упорядочения являются магические числа. Они характеризуют кластеры, которые приобрели конфигурацию, наименее благоприятную для присоединения новых атомов, как у молекул I_2 , димеров $(AlCl_3)_2$, кластеров $(Pb)_{13}$ и $(Pb)_{15}$, или наиболее благоприятную для этого, как у кластеров $(Pb)_{14}$.

Магические числа отражают тенденцию кластеров к послойному укрупнению. У кластеров $(Ar)_n$, например, каждое последующее магическое число отличается от предыдущего на число атомов в монослое, которым можно покрыть поверхность кластера. Судя по магическим числам, кластеры $(Ar)_n$ превращаются в зародыши путем присоединения атомов Ag в режиме, близком к последовательному наслаиванию атомных монослоев. И так продолжается до тех пор, пока на каждом кластере не отложится пять монослоев и он не достигнет размера около $n = 800$, после чего произойдет перестройка его структуры и конфигурации с образованием зародыша кристалла аргона.

Роль молекулярных примесей и посторонних наночастиц

Если газовая фаза многокомпонентна, то наряду с кластерами, состоящими из молекул фазообразующего макрокомпонента (гомокластерами), образуются кластеры из молекул макрокомпонента и примесей (гетерокластеры). Некоторые из гетерокластеров могут укрупняться значительно быстрее, чем гомокластеры, превращаясь в зародыши, которые содержат примесные молекулы. В зародыши могут превращаться также примесные наночастицы, если они быстро покрываются монослоями молекул макрокомпонента [23, 24].

Прямые доказательства высокой активности гетерокластеров и наночастиц приведены, например, в работах [25, 26]. Как оказалось, если специально очищенные пары пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (дипиколиновой кислоты) смешать с очищенным воздухом и охладить так, чтобы пересыщение пара было достаточно большим, но меньшим границы метастабильности, то в объеме

пара неопределенно долго не появляются зародыши. Если же пары смешивать со столь же тщательно очищенным воздухом, в который задолго до опытов введен радиоактивный короткоживущий инертный газ радон ^{226}Rn , то зародыши появляются уже при малых пересыщениях. При этом число появившихся зародышей увеличивается при возрастании пересыщения, но до определенного предела N_m (рис 3.4).

В данной системе радон был введен в воздух задолго до смешивания с парами кислоты, так что он практически полностью распался с образованием стабильных атомов свинца Pb, что доказывалось радиометрически. Поэтому можно принять, что зародышем каждой частицы кислоты является гетерокластер, содержащий атом Pb. На это указывает тот факт, что число N_m оказалось равным числу атомов свинца, образовавшихся в объеме системы,

$$N_m = C_0 V_0 = 10^7 - 10^8,$$

где C_0 — концентрация радона в исходном паре.

Аналогичные явления были обнаружены при конденсации паров в присутствии наночастиц различных веществ [27, 28]. При этом количество наночастиц в системе было столь же малым, как и атомов свинца. Данные факты свидетельствуют о том, что гетерокластеры и примесные наночастицы, присутствуя в системе в ультрамалых количествах, могут вызвать зарождение при пересыщениях, меньших границы метастабильности, намного опередив зарождение гомокластеров. В системах, где такое опережение дей-

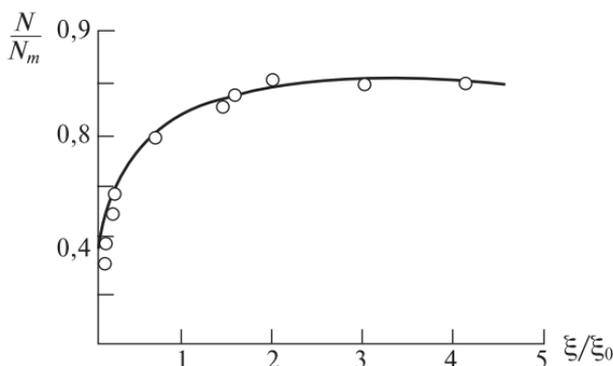


Рис. 3.4. Зависимость числа N частиц дипиколиновой кислоты, появившихся в ее пересыщенном паре, от уровня пересыщения ξ [25].

$N_m = 5 \cdot 10^7$ — число атомов Pb, образовавшихся в паре вследствие распада радона ^{226}Rn , ξ_0 — исходное пересыщение.

ствительно имеет место и куда примесные молекулы и наночастицы попадают случайным образом, зарождение превращается в случайное явление. Атмосфера неконтролируемых случайных примесей, в которой развиваются все реальные системы, на стадии зарождения является определяющей.

3.3. Нуклеация в жидких средах

Особенности образования кластеров

Судя по многочисленным, но косвенным экспериментальным указаниям, в жидкой среде кластеры из молекул фазообразующего макрокомпонента образуются аналогично тому, как это происходит в газовой среде, хотя в жидкости уровень возбуждения кластеров существенно ниже, так как энергия присоединения молекул к кластерам отводится молекулами растворителя [29, 30]. Кроме того, растворитель снижает вероятность прилипания молекул к кластерам при соударениях, так как для прилипания необходимо, чтобы растворитель десорбировался с кластера, освободив место для прилипающей молекулы. Если десорбция не происходит, то молекула присоединяется к кластеру вместе с растворителем. При конфигурационном упорядочении часть растворителя, захваченного кластером, выбрасывается, но если фазообразующее вещество способно образовывать кристаллосольваты, то выброшенная часть может быть небольшой. В этом случае кластер стремится к составу и структуре одного из сольватов, причем разные кластеры, одновременно находящиеся в системе, могут стремиться к кристаллосольватам с разным числом молекул растворителя. Растворитель способствует также отрыву молекул от кластера и тем самым стабилизирует кластеры, замедляя их укрупнение.

В водных растворах наличие кластеров становится заметным при концентрациях $C_m > 10^{-3}$ моль/дм³. В растворе с концентрацией $C_m = 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/дм³ среди кластеров доминируют малые формы. Если же $C_m > 1$ моль/дм³, то могут сформироваться гигантские кластеры, как, например, в водных растворах полиоксометаллатов молибдена, ванадия и вольфрама [31, 32]. В растворах этих веществ основная часть атомов металлов М (М = Мо, V, W) входит в кластеры состава $MO_x \cdot yH_2O$ при разных значениях стехиометрических коэффициентов x и y . Эти первичные кластеры объединяются во вторичные, третичные и т. д. полимерные формы, причем объединение осуществляется с помощью мономерных форм, таких как MoO_2 и VO . Некоторые кла-

стеры имеют повышенную устойчивость; среди них выделяются содержащие группировки W_3O_{13} , Mo_3O_{13} , Mo_6O_{19} , $Mo_{17}O_{58}$.

Первичные кластеры обладают полиэдрической конфигурацией. Вторичные и последующие кластеры образуются путем упорядоченного связывания полиэдров (рис. 3.5), причем при введении в раствор определенных реагентов кластеры могут разрастаться до сфероидных, кольцеобразных, цепных и слоистых форм, включающих до 368 атомов металла [32]. Они покрыты «шубой» из молекул H_2O , что препятствует их агрегированию с образованием кристаллов.

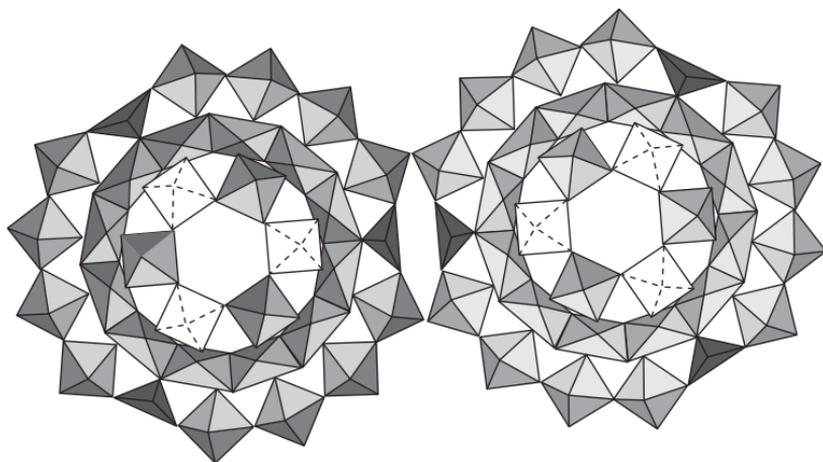


Рис. 3.5. Схема строения кластера из двух первичных кластеров полиоксованадатов молибдена (по работе [33]).

Спектр частот зарождения в метастабильной жидкости

Хотя прямые наблюдения за укрупнением отдельного малого кластера до зародыша в объеме жидкости пока не реализованы, не вызывает сомнений, что кластеры, способные превратиться в зародыш, образуются в жидкости сравнительно редко и укрупняются относительно медленно. Однако превратившись в зародыши, они приобретают способность быстро расти. На это указывает, в частности, тот факт, что если капля переохлажденного расплава находится в инертной среде, то она может длительно пребывать в метастабильном состоянии, а затем вдруг полностью закристаллизовывается [33–35]. Капля расплава — это один гигантский молекулярный кластер, но связь между молекулами в его объеме не столь сильна, чтобы обеспечить дальний порядок в расположении молекул, характерный для кристалла. Но если где-то в пределах капли образовалась группа молекул, которые ориентированы

относительно друг друга так, что связь между ними усилилась, то данная группа начинает упорядочивать окружающее вещество. И происходит это в основном путем последовательного присоединения к группе тех молекул, которые наиболее приближены к ней. Другими словами, в гигантском кластере из неупорядоченно ориентированных молекул образуются внутренние кластеры из упорядоченно ориентированных молекул, способные к быстрому укрупнению. Данное представление является наиболее вероятным объяснением поведения переохлажденных капель, что подтверждают расчеты методом молекулярной динамики [36]. То же можно сказать и о растворах, где, однако, усиление связи молекул во внутренних кластерах обусловлено не только ориентацией, но и составом упорядоченных групп.

Вследствие случайного характера зарождения каждая метастабильная жидкость имеет собственную функцию распределения ее участков по временам τ_M ожидания появления зародышей на данном участке

$$f(\tau_M, \xi) = \frac{V_0}{V_f} \frac{\partial N_f}{\partial \tau_M},$$

где N_f — число участков, у которых время ожидания меньше τ_M , V_f — объем участка.

Функции $f(\tau_M, \xi)$ найдены для многих систем. В частности, для пересыщенного водного раствора хлорида аммония они определены путем регистрации моментов появления микрокристаллов NH_4Cl в каплях водного раствора, взвешенных в масляной среде, с последующим учетом того, что капли распределены по размерам [37]. Как оказалось, если капли имеют размер 20–100 мкм, а пересыщение раствора остается в интервале $\xi = 0,4$ – $0,8$, то при 278 К доля капель, в которых виден хотя бы один микрокристалл NH_4Cl при наблюдении в оптический микроскоп, увеличивается со временем в соответствии с функцией

$$f(\tau_M, \xi) = W_M(\xi) V_f \exp[-W_M(\xi) V_f \tau_M], \quad (3.1)$$

где $W_M(\xi)$ — вероятность образования зародыша в единице объема жидкости в единицу времени.

Оценки показали, что в исследованном интервале пересыщений микрокристаллы растут так быстро, что время дорастивания зародышей до микрокристалла невелико и время τ_M практически совпадает с моментом обнаружения микрокристалла.

От функции $f(\tau_M, \xi)$ можно перейти к распределению $f(\omega_M, \xi)$ участков по частоте $\omega_M = 1/\tau_M$, с которой каждый участок мог бы

«генерировать» зародыши, если бы пересыщение среды поддерживалось постоянным. При условии (3.1) данная функция, которую можно назвать частотным спектром зарождения, такова

$$f(\omega_M, \xi) = \frac{W_M V_f}{\omega_M^2} \exp[-W_M (\xi) V_f / \omega_M].$$

Аналогичное распределение обнаружено при затвердевании многих расплавов [38–40]. Однако в большинстве исследованных систем частотный спектр зарождения имеет более сложный вид [1]. Например, при зарождении кристаллов льда в плазме крови здорового человека, которая охлаждена до 248 К за 5–10 мин, а потом выдерживается при этой температуре длительное время, выполняется соотношение

$$f(\tau_M, \xi) = Z_1 \varphi_1(\tau_M) + (1 - Z_1) \exp[-\tau_M / \tau_{0M}], \quad (3.2)$$

где Z_1 и τ_{0M} — параметры распределения.

Соотношение (3.2) получено с помощью расчета по экспериментальным данным, приведенным в работе [41]. Эти данные получены в результате наблюдения за множеством капель плазмы в масле, а именно за изменением доли капель, в которых появились кристаллы льда, во времени. Как оказалось, некоторая доля Z_1 капель закристаллизовывается медленно, а остальные быстро, причем для медленно закристаллизовывающихся капель определить параметры распределения не удалось. По-видимому, это связано с примесями, существенно ускоряющими зарождение, скорость которого зависит от темпа охлаждения и уровня переохлаждения капель.

Распределение (3.2) наблюдается при кристаллизации ряда хорошо растворимых солей из водной среды, причем у некоторых солей параметры распределения зависят от размера капель [42].

При зарождении микрокристаллов циклофосфата натрия на грани (100) монокристалла гексагидрата $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 313 К в воздушной среде с влажностью 26% распределение $f(\tau_M, \xi)$ близко к нормальному [43].

При образовании кристаллов льда в капиллярах, заполненных дистиллированной водой или коллоидными водными растворами, содержащими наночастицы иодида серебра, функция $f(\tau_M, \xi)$ имеет вид, близкий к логарифмически-нормальному при существенном изменении параметров распределения в зависимости от концентрации коллоидных частиц [44]. При зарождении нанокристаллов при электрокристаллизации серебра на «зеркально гладкой» по-

верхности углеродного электрода распределение имеет вид прямоугольного импульса, искаженного при малых τ_M [45], причем при воспроизведении экспериментов в идентичных условиях функция распределения несколько изменяется.

Упомянутые функции распределения, как и множество других данных [46, 47], подтверждают, что для образования зародышей нужно время, огромное по молекулярным меркам и флуктуирующее в макроскопических масштабах. Эти функции указывают на то, что для зарождения казалось бы одинаковых частиц на разных участках одной и той же жидкости требуются времена, которые различаются на порядки. Влияние случайных факторов на поведение кластеров и наночастиц столь велико, что зародыши не могут сформироваться одновременно. Часть из них формируется относительно быстро и проявляется при малых τ_M , а часть — настолько медленно, что они начинают функционировать лишь при больших τ_M .

Зависимость от растворимости фазаобразующего вещества

Скорость зарождения находится в корреляционной зависимости от растворимости фазаобразующего вещества (рис. 3.6). Опыты показали, что применительно к пересыщенным растворам солей такую зависимость можно охарактеризовать соотношением

$$J_N(\xi) = AX_p^{q_1} \xi^{q_2} + \eta(X_p, \xi)$$

где A — функция свойств среды, не связанных с растворимостью, X_p — мольная доля вещества в насыщенном растворе, q_1 и q_2 — показатели чувствительности зарождения к составу насыщенного раствора и к пересыщению, $\eta(X_p, \xi)$ — случайная функция, учитывающая колебания неучтенных взаимодействий при изменении X_p [48].

При значениях пересыщений $\xi = \xi_{np}$, при которых скорость зарождения одинакова ($J_n(\xi) = B$) в растворах всех изученных солей, выполняется условие

$$W_M(\xi) = (B/A)X_p^{-q_1} \xi^{-q_2},$$

причем при 293 К, $V_0 = 100 \text{ см}^3$ имеем $B = 10^4 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и $q_1/q_2 = 0,68$.

Экспериментальные данные колеблются вокруг зависимости

$$\xi = 1,6 \cdot 10^{-2} A_0 X_p^{-0,68},$$

где A_0 — случайная функция, не сильно отличающаяся от единицы для всех солей, кроме $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

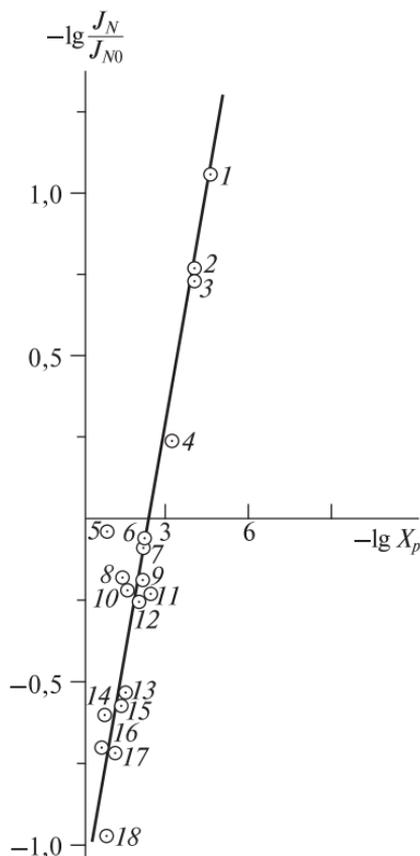


Рис. 3.6. Зависимость скорости зарождения кристаллов в растворах солей на границе метастабильности от их растворимости.

J_{N0} — нормирующий параметр. Соли: 1 — Li_3PO_4 , 2 — SrSO_4 , 3 — BaF_2 , 4 — LiF , 5 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 6 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 7 — $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, 8 — K_2CrO_4 , 9 — KClO_3 , 10 — KNO_3 , 11 — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 12 — K_2SO_4 , 13 — $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 14 — NH_4NO_3 , 15 — KCl , 16 — KBr , 17 — NaNO_3 , 18 — KI .

Поэтому можно заключить, что скорость зарождения в растворах солей тем больше, чем выше растворимость соли, причем зависимость скорости зарождения от мольной доли соли в насыщенном растворе близка к степенной при наличии «магических» значений X_p , проявившихся, например, у нитрата магния.

Роль примесей

При не слишком больших пересыщениях среды обычно доминирует зарождение на примесных молекулах и наночастицах. На-

пример, введение небольших количеств PbCl_2 в пересыщенный водный раствор перманганата калия ускоряет зарождение частиц этой соли в 10^6 раз [49].

В некоторых системах роль примеси столь велика, что колебания ее концентрации могут приводить к изменению маршрута фазообразования. Это наблюдается, например, при превращении полугидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) в дигидрат ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в водной среде [50]. Данное превращение может происходить по топохимическому и перекристаллизационному маршрутам. При реализации первого маршрута на поверхности кристаллов полугидрата зарождаются кристаллы дигидрата, которые «врастают» в объем кристаллов полугидрата и укрупняются до тех пор, пока не заполняют весь их объем. При втором маршруте кристаллы дигидрата зарождаются и растут в объеме среды, а кристаллы полугидрата, имея повышенную растворимость, растворяются. При этом если в среде в качестве примеси присутствует сульфат европия ($\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$), то эта примесь способствует зарождению кристаллов дигидрата в среде и препятствует их зарождению на поверхности частиц полугидрата. В результате в отсутствие европия в исходной среде процесс протекает по топохимическому маршруту, а в присутствии — по перекристаллизационному. И если количество европия неконтролируемо изменяется, то может реализоваться то один, то другой маршрут при неизменных контролируемых условиях.

3.4. Зарождение на поверхности твердых тел

На поверхности твердого тела условия образования кластеров иные, чем в объеме среды. Кластеры образуются в адсорбционном слое тела в результате столкновения адсорбированных молекул, мигрирующих вдоль поверхности, иногда с участием молекул, поступающих непосредственно из среды. Образование кластеров облегчено отводом энергии слипания молекул в объем тела, а их отрыв от тела менее вероятен, чем десорбция отдельной молекулы. Конфигурация кластеров зависит от молекулярного рельефа поверхности и степени близости структуры молекул кластера и тела. Если структура молекул кластера и тела близка, то кластер при малых пересыщениях принимает форму полиэдрического «островка» толщиной в одну молекулу, т. е. является двумерным. При высоких пересыщениях среды кластеры образуются и укрупняются в виде трехмерных полиэдров [51, 52].

Образование трехмерных кластеров

За образованием трехмерных кластеров на поверхности совершенного кристалла наблюдали *in situ* в случае микрокристалла белка апоферритина, растущего из водного раствора при 246 К и $\xi = 2,0$ [53]. Наблюдения вели с помощью атомно-силового микроскопа, что позволяло видеть каждую молекулу белка, приходящую из раствора на поверхность микрокристалла. Молекулы белка имели сфероидную форму и практически одинаковый размер $X_1 = 13$ нм. На грани (111) микрокристалла они собирались в цепи из 3–8 молекул. Около цепей формировались дополнительные цепи с образованием двумерно-изометричных кластеров, которые разрастались вдоль поверхности. Однако вскоре после образования на двумерных кластерах формировались новые цепи, превращая кластеры в трехмерные образования. При пересыщении $\xi = 2,0$ они имели размер около 100 нм. Частоты присоединения и отрыва молекул от кластеров указанного размера были соизмеримы. Присоединение молекул происходило преимущественно к краям цепей, причем частота присоединения была на порядок меньше, чем к ступеням роста на поверхности микрокристалла при том же пересыщении. Скорость укрупнения кластеров флуктуировала, причем в каждой флуктуации были задействованы десятки молекул. Это проявлялось в том, что каждый кластер вдруг переставал укрупняться и начинал выбрасывать молекулы, преимущественно располагающиеся на краях его цепей, иногда до полного разрушения. Данные наблюдения иллюстрируют процесс превращения кластеров в зародыши без произвольных допущений.

Если трехмерный кластер образовался на поверхности тела нанометрового размера, то он может либо «обрасти» нанотело, превратив его в наночастицу фазообразующего вещества, либо отделиться от нанотела, освободив место для образования следующего кластера. Если такое отделение происходит многократно, то нанотело превращается в «генератор» зародышей [54].

При наличии в системе множества нанотел и полном обрастании каждого из них, их вклад в скорость зарождения можно охарактеризовать соотношением

$$J_N = W_m C_n \exp(-W_m t),$$

где W_m — вероятность обрастания тела в единицу времени, C_n — концентрация нанотел в среде, t — интервал времени от момента создания пересыщения.

Это соотношение хорошо описывает опытные данные о ряде аэрозолей и коллоидных растворов, что указывает на широкую распростра-

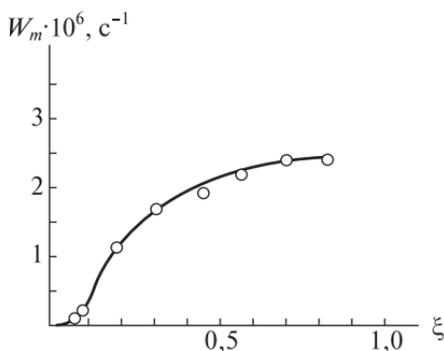


Рис. 3.7. Вероятность превращения частиц SrSO_4 в зародыши кристаллов NH_4Cl в пересыщенном водном растворе при разных пересыщениях.

микрокристаллов сульфата стронция SrSO_4 вероятность W_m обрастания хлоридом аммония NH_4Cl в водном растворе была мала. В этом убеждались следующим образом [58]. Суспензию микрокристаллов SrSO_4 размером $l \approx 3$ мкм в насыщенном при 298 К водном растворе NH_4Cl эмульгировали в масле до капель размером 20–50 мкм. Затем эмульсию охлаждали до температуры 278 К и определяли долю капель, в которых появился хотя бы один кристалл NH_4Cl через разное время после охлаждения. Концентрацию микрокристаллов в каплях изменяли от фоновой до $C_n = 10^{15} \text{ м}^{-3}$. Путем сравнения долей закристаллизованных капель в отсутствие и при наличии микрокристаллов в разной концентрации C_n определяли W_m при различных пересыщениях раствора в каплях. Данные о функции $W_m(\xi)$ приведены на рис. 3.7. Как видно, для того чтобы микрокристаллы сделались активными, необходимо поднять пересыщение среды до $\xi > 0,07$. К возрастающему пересыщению выше $\xi > 0,8$ микрокристаллы нечувствительны.

Функция $W_m(\xi)$ указывает на то, что требования к структурному соответствию свойств кластеров и поверхности частиц снижаются по мере роста пересыщения [48], поэтому возможность участия примесных микрочастиц в нуклеации максимально реализуется при малых пересыщениях.

Роль неоднородности поверхности твердых тел

Поверхность твердых тел неоднородна. Она представляет собой совокупность атомных группировок разной конфигурации, образующих плоские участки граней, вершины, ребра, моно-

ненность примесных нано- и микротел, способных доминировать над другими источниками зародышей [55, 56].

Обрастание частицы фазообразующим веществом облегчено, если между поверхностью частицы и кластером, формирующимся на ней, имеется определенное структурное соответствие [57]. Требования к соответствию здесь менее жесткие, чем при эпитаксиальном нарастании, но достаточно высокие, чтобы у

атомные ступени роста, ямки травления и другие структурные элементы.

Поскольку обрастание начинается с образования зародышей, вероятность появления которых на разных структурных элементах поверхности неодинакова, то

$$W_m = \sum_j W_{mj} q_j,$$

где W_{mj} — вероятность появления зародыша в единицу времени на одном из структурных элементов; q_j — доля приповерхностных атомов, находящихся на этом элементе.

Обычно зародышеобразующая способность разных структурных элементов существенно различается [59, 60]. Особенно это заметно у макротел [61]. Например, на кристаллах сульфата бария зародыши сульфата стронция формируются преимущественно на ступенях, что приводит к образованию цепи нанокристаллов SrSO_4 , «декорирующих» ступени.

При образовании нитевидных кристаллов фосфата кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) на кристалле фторапатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) зарождение происходит на ступенях, из которых составлены ямки травления [62]. Частота зарождения на этих ступенях относительно мала, хотя значительно превышает частоту вне ступеней. В итоге при относительно малых временах наблюдения структура поверхности представляется в виде леса нитевидных кристаллов, торчащих из ямок травления (рис. 3.8).

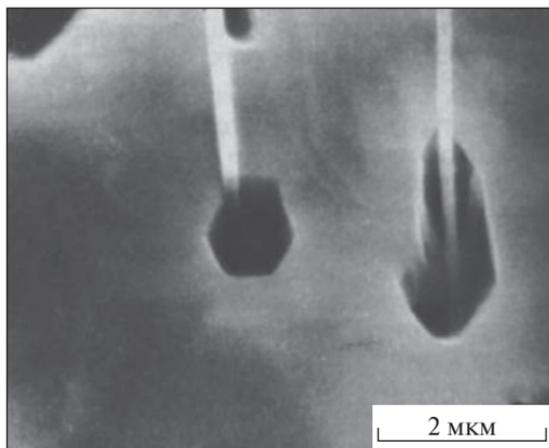


Рис. 3.8. Нитевидные микрокристаллы фосфата кальция, зародившиеся на поверхности кристалла фторапатита из месторождения «Слюдянка» при его контакте с ограниченным объемом раствора фосфорной кислоты.

В некоторых системах измерены парциальные вероятности W_{mj} для основных структурных элементов. В результате этого было подтверждено, что твердые тела могут проявлять различающуюся зародышевую активность в зависимости от того, как обработана их поверхность.

Каждое макротело имеет собственный спектр зародышевой активности [63, 64]. Это показано путем прямого измерения частоты W_m зарождения на участках скола природного монокристалла целестина SrSO_4 . При измерении данной частоты монокристалл помещали в пересыщенный раствор K_2SO_4 на определенное время, а затем подсчитывали, сколько кристаллов сульфата калия образовалось на каждом малом участке поверхности монокристалла за это время. Операцию повторяли много раз, что дало возможность выявить распределение участков по частотам зарождения.

3.5. Механостимулирование зарождения и влияние радиации

Если к пересыщенной среде подводится механическая энергия и среда приходит в макроскопическое движение, то скорость зарождения изменяется [49]. Увеличение скорости движения среды приводит к возрастанию частоты столкновений молекул и кластеров, что способствует зарождению, но повышает вероятность распада кластеров, препятствуя зарождению.

Кроме того, под влиянием потока примесные микрочастицы, способные превращаться в зародыши, могут выбрасываться на стенки, дезактивируясь, или разрушаться, приводя к «размножению» зародышей. В итоге роль притока механической энергии в систему может быть разнообразной. Наиболее распространена механостимуляция зарождения в жидких средах, где обычно пересыщение может быть сохранено в отсутствие перемешивания значительно дольше, чем при перемешивании. В большинстве случаев конкретные причины влияния перемешивания не выявлены. Тем не менее установлено, что если струя газа или жидкости с достаточно большой скоростью сталкивается с твердым телом, то от тела отделяются кластеры и более крупные частицы, которые могут служить зародышами. Например, распространена фрагментация монокристаллов в потоках движущихся суспензий. Такая фрагментация обнаружена, в частности, в потоках суспензии монокристаллов сульфата калия в насыщенном водном растворе этой

соли при скоростях потока, соответствующих числам Рейнольдса $Re > 10^5$ [65]. В данном случае наблюдалось ускорение образования фрагментов при увеличении концентрации микрокристаллов в суспензии, а также зависимость скорости фрагментации от формы реактора, в котором реализуется поток. Это указывает на то, что причиной фрагментации являются столкновения микрокристаллов друг с другом и со стенками реактора.

Скорость зарождения зависит от внешнего облучения, причем в некоторых системах весьма существенно. Например, в чистом воздухе, содержащем пары диодметана CH_2I_2 в количестве $4 \cdot 10^8 - 4 \cdot 10^{12}$ молекул/см³ и озон, зарождение каких-либо твердых тел происходит медленно, но если его облучить ультрафиолетовым светом, то происходит быстрое образование наночастиц размером 1–20 нм [66]. При этом скорость зарождения этих частиц увеличивается с ростом интенсивности облучения. Этот факт приобретает значение в связи с тем, что из морей и океанов в атмосферу ежегодно поступает около 10^{12} г иода, в основном в виде иодпроизводных метана [67]. Их фотолиз в присутствии атмосферного озона и солнечного излучения может привести к образованию аэрозолей, ощутимо влияющих на климат планеты [68].

Столь же важен тот факт, что при конденсации паров в поле ультрафиолетового и корпускулярного излучения зарождение наночастиц происходит в основном на радикалах и ионах, образующихся при облучении [69–71].

3.6. Вариабельность процесса зарождения

Приведенные примеры указывают на то, что колебания состава среды являются сильнодействующим случайным фактором. Этот фактор может проявляться уже при исчезающе малых изменениях состава, как в случае атомов Pb в паре дипиколиновой кислоты или продуктов ионизации в парах воды. В таких количествах примеси попадают в систему, как правило, невоспроизводимо и нерегулируемо, что делает вариации их концентраций фоновым случайным фактором. Данный фактор может вызвать колебания скорости зарождения на много порядков (как хлорид свинца в растворах перманганата), сделать невоспроизводимыми свойства продукта фазообразования (как примесные наночастицы при гидролизе AlCl_3) или привести к случайным изменениям маршрута процесса (как европий при гидратации полугидрата сульфата кальция).

Поэтому скорость зарождения следует представить соотношением

$$J_N = J_{N0} + \xi_N(y_{i0}).$$

Здесь J_N — скорость зарождения при конкретном процессе фазообразования, J_{N0} — характеристическая скорость при множестве реализаций процесса в условиях, при которых все контролируемые параметры состояния исходной системы $\{y_{i0}\}$ не выходят за рамки допуска, заданного точностью их определения. Функция $\xi_N(y_{i0})$ может иметь разнообразный вид. Для зарождения кристаллов адипиновой кислоты на стенках кристаллизатора, заполненного ее пересыщенным водным раствором, эта функция близка к центрированной и дельта-коррелированной, в результате чего характеристическая скорость J_{N0} совпадает со средним значением скорости в множестве реализации [72], а функция распределения повторных реализаций по скоростям зарождения оказывается близкой к гауссиану

$$\frac{\partial N_N}{\partial J_N} = \frac{N_{N0}}{\sigma_N \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{J_N - \bar{J}_N}{2\sigma_N^2} \right]^2.$$

Здесь N_N — число реализаций, в которых скорость зарождения оставалась меньше J_N , N_{N0} — общее число реализаций, σ_N^2 — дисперсия распределения реализаций по скоростям зарождения (рис. 3.9).

При кристаллизации перхлората аммония из водного раствора в аппарате с мешалкой, состоящем из двух секций А и В, которые различались только геометрией и размерами мешалки (рис 3.10), функция $\xi_N(y_{i0})$ более сложная. На это указывают следующие результаты.

При кристаллизации перхлората в данном аппарате в условиях охлаждения насыщенного раствора наблюдается повышенная чувствительность процесса к малым вариациям условий и, в частности, к ширине зазора h между мешалкой и дном кристаллизатора. Как оказалось, если кристаллизацию повторять многократно, всякий раз поддерживая неизменными исходную температуру с точностью до $\pm 0,2$ К, исходную концентрацию раствора с разбросом не более 0,1%, скорость вращения мешалки с различиями не более 1%, а ширину зазора $h = 1,61 \pm 0,09$ мм или $h = 2,28 \pm 0,06$ мм, то число частиц, образовавшихся к концу кристаллизации, в каждой реализации оказывается иным, чем

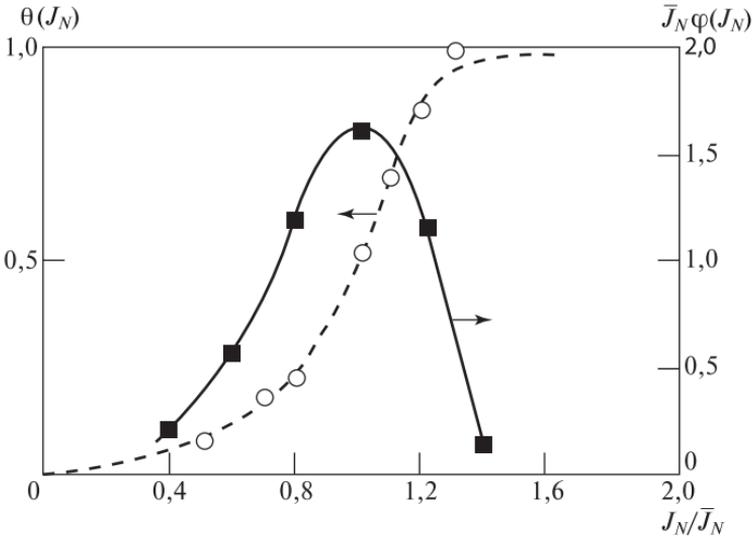


Рис. 3.9. Распределение последовательных реализаций кристаллизации адипиновой кислоты по скоростям J_N зарождения кристаллов на поверхности кристаллизатора [72].

\bar{J}_N — число кристаллов, образовавшихся на стенках реактора в единицу времени, в среднем по всей серии опытов, $\phi(J_N)$ — плотность распределения по скоростям.

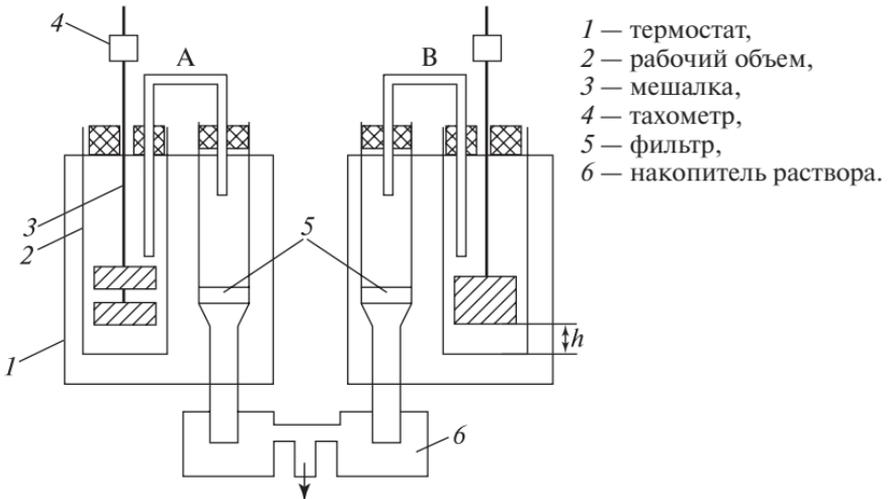


Рис. 3.10. Плоскодонные кристаллизаторы для выявления роли положения мешалки на кинетику кристаллизации.

в остальных реализациях. На рис. 3.11 приведено распределение реализаций по скорости зарождения, усредненной по времени кристаллизации,

$$J_N = N_k/t_k,$$

где N_k — число кристаллов, обнаруженных в аппарате через время t_k после начала охлаждения. В течение интервала t_k температура раствора в аппарате непрерывно понижалась, что поддерживало пересыщение в системе и стимулировало появление зародышей в объеме аппарата. Кроме того, в аппарате происходила фрагментация кристаллов с отколом микрофрагментов, часть которых включалась в рост и выполняла функцию зародышей. Фрагментация была особенно интенсивна, когда кристаллы попадали в зазор между мешалкой и дном, в результате чего функции распределения при неодинаковой ширине зазора были разными.

Из изложенного следует, что кристаллизацию перхлората характеризует не только функция $\phi(X_i, t)$, отражающая изменение распределения кристаллов по состояниям в процессе данной кристал-

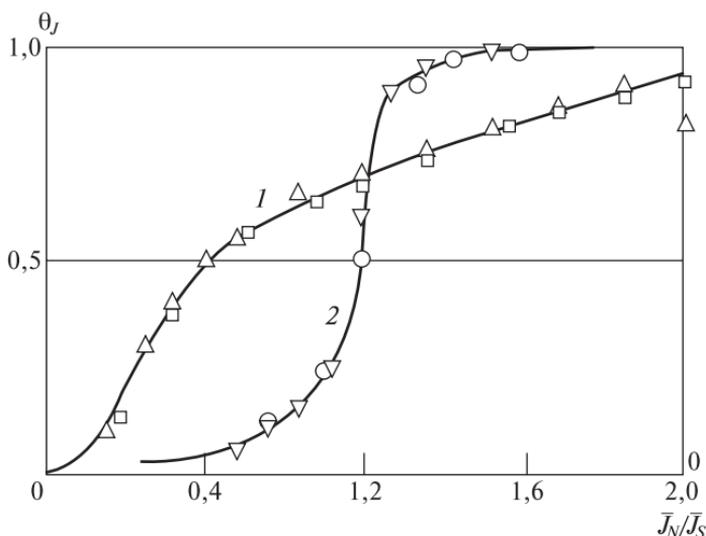


Рис. 3.11. Интегральная функция распределения реализаций кристаллизации перхлората аммония по средней скорости зарождения кристаллов \bar{J}_N .

θ_J — доля реализаций, в которых скорость зарождения была меньше \bar{J}_N , \bar{J}_S — скорость, усредненная по всем реализациям. 1 и 2 — кристаллизации в аппаратах А и В при расстоянии h , равном 1,61 и 2,28 мм (рис. 3.10).

лизации, но и функция $F(y_{i0}, t_k)$ характеризующая вероятность того, что именно такая кристаллизация будет реализована при многократном повторении процесса. Кристаллизация перхлората характеризуется двухуровневой распределенностью параметров состояния системы. К первому уровню относится распределенность свойств частиц в каждой реализации, а ко второму — распределенность параметров распределения первого уровня по множеству реализаций. В принципе, двухуровневая распределенность характерна для всех процессов в дисперсных системах. Однако, если распределенность второго уровня не выходит за рамки ошибок определения параметров состояния частиц, то такой процесс нецелесообразно считать вариабельным. У перхлората распределение второго уровня по скорости зарождения значительно шире этих рамок. Поэтому зарождение кристаллов перхлората следует считать вариабельным процессом.

Литература

1. Кидяров Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. — Новосибирск: Наука, 1979.
2. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986.
3. Laaksonen A., Talanquer V., Oxtoby D. V. Annu. Rev. Phys. Chem., 1995, **46**, 486.
4. Мелихов И. В., Кутепов А. М., Горбачевский А. Я., Чурбанов А. Г., Холдич С. А. Теор. основы хим. технол., 1999, **33**, 5.
5. Мелихов И. В., Макагон Ю. Ф., Горбачевский А. Я., Чурбанов А. Г., Холдич С. А. Теор. основы хим. технол., 2001, **37**, 1219.
6. Бердоносков С. С., Баронов С. Б., Кузьмичева Ю. В., Бердоноскова Д. Г., Мелихов И. В. Неорг. матер., 2001, **37**, 1219.
7. Carbon Nanotubes: Synthesis Structure, Properties and Applications (Eds H.S.Dusselhaus, G.Dusselhaus, Ph.Avouris). Berlin, Springer Verlag, 2001.
8. Бучаченко А. Л. Успехи химии, 2003, **72**, 419.
9. Zakin M. R., Brickman R. O., Cox D. M., Kaldor A. J. Chem. Phys., 1988, **88**, 6605.
10. Shi F. G. J. Mater. Res., 1994, **9**, 1307.
11. Dorfeld W. D., Hadson J. B. J. Chem. Phys., 1973, **59**, 1261.
12. Freund H. J., Bauer S. H. J. Phys. Chem., 1977, **81**, 994.
13. Mühlbach J., Pfau P., Sattler K., Recknagel E. Z. Phys. B., 1982, **47**, 233.
14. Kimoto K., Nishida I., Takahashi H., Kato H. Jpn. J. Appl. Phys., 1980, **19**, 1821.
15. Yamashita M., Samo T., Kotake S., Fenn J. B. J. Chem. Phys., 1981, **75**, 5355.
16. Fargas J., Feraudy M.F., Roullet B., Torchet G. Surf. Sci., 1981, **106**, 95.
17. Ding A., Hesslich J. Chem. Phys. Lett., 1983, **94**, 54.
18. Dreyfuss D., Wachman H. Y. J. Chem. Phys., 1982, **76**, 2031.

19. Hoareau A., Cabaud B., Melinon P. Surf. Sci., 1981, **106**, 125.
20. Sattler K., Mühlbach J., Pfau P., Recknagel E. Phys. Lett. A, 1982, **87**, 418.
21. Echt O., Flotte A.R., Knapp M. et al. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 1982, **82**, 860.
22. Grossman J.C., Mitas L. Phys. Rev. B, 1995, **52**, 16735.
23. Scheibel H.G., Porstendorfer J. J. Colloid. Interface Sci., 1986, **109**, 261.
24. Крылов В. А., Лазукина О. М., Лазарев С. Е. Высокочистые вещества, 1987, № 5, 25.
25. Коган Я. И. Доклады АН СССР, 1971, **197**, 121.
26. Коган Я. И. Доклады АН СССР, 1965, **161**, 388.
27. Castleman A. W., Tang I. N. J. Chem. Phys., 1972, **57**, 3672.
28. Rabeony H., Mirabel P. J. Chem. Phys., 1986, **83**, 219.
29. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2000.
30. Русанов А. И., Куни Ф. М., Шекин А. К. Коллоид. журн., 1987, **49**, 309.
31. Müller A., Reuter H., Dillinger S. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995, **34**, 2328.
32. Müller A., Beckmann E., Bogge H., Schmitmann M., Dress A. Angew. Chem., Int. Ed., 2002, **41**, 1162.
33. Round G. M., La Mer V. K. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2323.
34. Овсиенко Д. Е. Проблемы современной кристаллографии. — М.: Наука, 1975. С. 127.
35. Мелихов И. В., Кельнер В. Г., Пеклер А. М. Теор. основы хим. технол., 1983, **27**, 31.
36. Auer S., Frenkel D. Nature, 2001, **409**, 1020.
37. Мелихов И. В., Присяжнюк В. А. Журн. физ. химии, 1979, **53**, 1108.
38. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. — М.: Наука, 1972.
39. Wood G.R., Walton A.G. J. Appl. Phys., 1970, **41**, 3027.
40. Hatada Sh., Nakazawa Y., Shirai I. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1970, **41**, 3096.
41. Новиков А. Н., Кулешова Л. Г., Присяжнюк В. А. Биофизика, 1980, **25**, 605.
42. Melia T. R. J. Appl. Chem., 1965, **15**, 349.
43. Продан Е. А., Пытлев С. И. Журн. физ. химии, 1983, **57**, 1998.
44. Волкова С. С., Овчинникова Е. Н. Труды Центр. аэриобиол. обсерватории, 1969, вып. 89, 84.
45. Milchev A., Vassileva E. J. Electroanal. Chem., 1980, **107**, 337.
46. Nyvlt J., Sohnle O., Matuchova M., Broul M. The Kinetics of Industrial Crystallization. Acad.Praha and Elsevier, Amsterdam, 1985.
47. Мелихов И. В., Подойницын В. А., Лихоносов С. Д. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1979, **15**, 438.
48. Мелихов И. В., Козловская Э. Д., Кутепов А. М. и др. Концентрированные и пересыщенные растворы. — М.: Химия, 2002.
49. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. — М.: Химия, 1968.
50. Мелихов И. В., Сирота И. С., Дорожкин С. В., Горбачевский А. Я. Журн. физ. химии, 1993, **67**, 57.

51. *Dmitriev A., Spillman H., Lin N., Barth J.V., Kern K.* *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 2670.
52. *Stepanov S., Lingenferder M., Dmitriev A. et al.* *Nature Mater.*, 2004, **3**, 229.
53. *Yau S.-T., Vekilov P. G.* *Nature*, 2000, **406**, 494.
54. *Olszta M. J., Gajjeraman S., Kaufman M., Gower L. B.* *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2355.
55. *Zhang Z. Q., Liu B. Y. H.* *Aerosol Sci. Technol.*, 1990, **13**, 493.
56. *Rebours A., Bouland D., Renoux A. J.* *Aerosol Sci.*, 1996, **27**, 1227.
57. *Куни Ф. М., Шекин А. К., Гринин А. П.* *Успехи физ. наук*, 2001, **171**, 345.
58. *Мелихов И. В., Присяжнюк В. А.* *Журн. физ. химии*, 1979, **53**, 1108.
59. *Amelinckx S.* *Direct Observation of Dislocations. Supplement to Solid State Physics. V. 6*, N.Y., Acad. Press., 1964.
60. *Hauschild J., Elmers H. J., Gradmann U.* *Phys. Rev. B*, 1998, **57**, R677.
61. *Мелихов И. В., Рудин В. Н.* *Кристаллография*, 1978, **23**, 825.
62. *Мелихов И. В., Божевольнов В. Е., Козловская Э. Д., Николаев А. Л.* *Журн. физ. химии*, 1990, **69**, 3249.
63. *Мелихов И. В., Присяжнюк В. А.* *Кристаллография*, 1978, **23**, 595.
64. *Присяжнюк В. А., Мелихов И. В.* *Теор. основы. хим. технол.*, 1977, **11**, 665.
65. *Мелихов И. В., Печников В. Г.* *Журн. физ. химии*, 1970, **44**, 2239.
66. *Bloss W. J., Rewley D. M., Cox R. A., Junes R. L. J.* *Phys. Chem.*, 2001, **A105**, 7840.
67. *Anache S., Katagata Y., Kanagawa T., Kimuramatsu Y.* *Appl. Environ. Microbiol.*, 2001, **67**, 2718.
68. *Werneck P.* *Chemistry of the Natural Atmosphere*. New York, Academic Press, 1988.
69. *Katz J., Lihavainen H., Ruder M., Salter B. J.* *Chem. Phys.*, 2000, **112**, 8363.
70. *Скубневская Г. И., Дульцева Г. Г., Дубцов С. Н.* *Оптика атмосферы и океана*, 2000, **13**, 562.
71. *Villarica R. M., Samoriski B., Chaiken J., Novick S. E.* *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **106**, 99.
72. *Melikhov I.V., Podkopov V.M., Ilyin B.A., Kozlovskaya E.D.* *Chem. Eng. Sci.*, 1996, **51**, 671.

Рост частиц фазообразующего вещества

Частицы фазообразующего вещества начинают расти тотчас после зарождения. В пересыщенных средах каждая частица присоединяет к себе молекулы среды чаще, чем происходит их отрыв от частиц. При уменьшении пересыщения различие частот присоединения и отрыва уменьшается и становится нулевым в среде, насыщенной по отношению к данным частицам.

Присоединение молекулы к частице — многостадийный процесс [1, 2]. Чтобы присоединиться к частице, молекула должна переместиться из объема среды к поверхности частицы, адсорбироваться поверхностью, а затем, мигрируя вдоль поверхности, найти место, где ее связь с частицей достаточно прочна, и закрепиться на этом месте. Если молекуле не удастся быстро закрепиться, то она десорбируется и уходит в объем среды. Вероятность закрепления молекулы зависит от ее размера, формы и электронной структуры. Эта зависимость столь резкая, что даже если в среде содержится множество разных молекул, то на частицах в значительных количествах закрепляются только молекулы одного или нескольких веществ, имеющих близкую структуру молекул. Молекулы остальных веществ закрепляются с малой, хотя и конечной вероятностью. На поверхности растущей частицы происходит жесткий молекулярный отбор.

Из газовой среды частицы простых веществ растут за счет присоединения в основном отдельных атомов, как у щелочных металлов, или кластеров из нескольких атомов, как у иода I_2 или сурьмы Sb_4 [3, 4]. В средах, которые содержат атомы разного вида, роль молекул, присоединяющихся к частицам, часто играют смешанные кластеры, размер которых может быть велик. Например, в водных растворах, содержащих соли индия ($In(NO_3)_3$) и лития ($LiCl$ и Li_2S), при 420–480 К кристаллы укрупняются за счет кластеров $In_4S_8Li_4$, а в растворах $In(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$ и Na_2S — за счет кластеров $Cu_3In_{17}S_{33}Na_{10}$, из которых «собираются» частицы с цеолитоподобной структурой [5, 6]. Такие кластеры могут формироваться в среде и на поверхности растущих частиц, но независимо от этого они участвуют в росте подобно одноатомным молекулам и малым кластерам. Подобие в поведении малых и больших молекул при росте частиц экспериментально установлено на примере кристаллов белка лизоцима [7].

Количественной характеристикой роста частиц может служить величина

$$G_n \equiv \frac{\sum \Delta n_i}{\Delta t} = \bar{G}_n + \xi_n(t),$$

где Δn_i — приращение числа молекул i -го вида в частице за интервал Δt , \bar{G}_n — скорость укрупнения, усредненная по интервалу времени t , значительно большему Δt , $\xi(t)$ — случайная функция времени, отражающая колебания частот присоединения и отрыва молекул от частицы при неизменных усредненных свойствах среды.

Эквивалентом скорости укрупнения является «мгновенная» линейная скорость роста частицы G_1 , равная приращению радиуса сферы, объем которой равен объему частицы, за единицу времени,

$$G_1 = \frac{l}{4\pi l^2} \sum_i v_{0i} \frac{\Delta n_i}{\Delta t} = \bar{G}_1 + \xi_1(l, t),$$

где l — радиус сферы, v_{0i} — объем, который занимает молекула i -го вида в объеме частицы, \bar{G}_1 — линейная скорость роста, усредненная по времени, $\xi_1(l, t)$ — функция, отражающая случайные изменения размера l .

Скорость \bar{G}_1 характеризует направленное изменение размера частицы, а величина $\xi_1(l, t)$ — амплитуду случайных отклонений мгновенной скорости от средней, т. е. амплитуду флуктуации скорости роста (рис. 4.1).

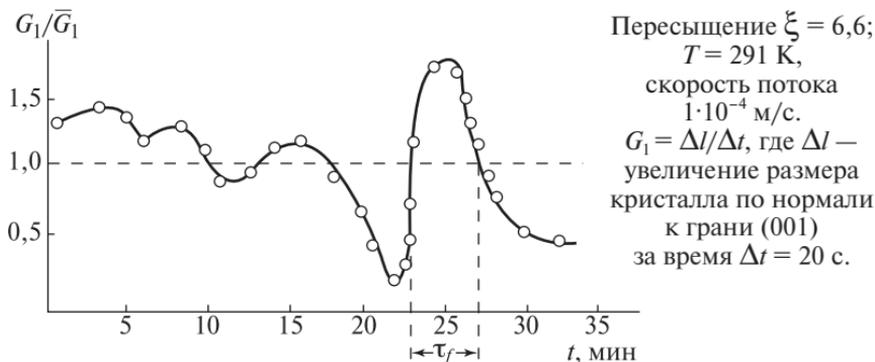


Рис. 4.1. Линейная скорость роста грани (001) кристалла гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в стационарном потоке пересыщенного водного раствора.

4.1. Образование двумерных кластеров на поверхности частицы

Молекулы, поступившие из среды на поверхность частицы (тела), стремятся расположиться в адсорбционном слое так, чтобы их атомы имели максимальное число связей с атомами тела. Это порождает тенденцию к образованию и разрастанию двумерных кластеров в адсорбционном слое. Адсорбция каждой молекулы сопровождается появлением адсорбционных центров около данной молекулы, при заполнении которых молекулы, поступающие на поверхность позднее, имеют большее число ближайших соседей и закрепляются сильнее, чем на других местах.

У металлических частиц с икосаэдрической упаковкой атомов и аморфных тел данная тенденция проявляется в том, что в пересыщенных парах металлов преобладают частицы, число атомов в которых соответствует упомянутым выше «магическим» числам.

У ограниченных частиц двумерные кластеры обнаруживали многократно [8, 9]. Например, у нанокристаллов BaSO_4 , растущих в водном растворе, в атомно-силовом микроскопе выявлены двумерные кластеры, содержащие несколько атомов Ba и группировок SO_4 , причем, по грани (001) они разрастаются изотропно, а на гранях (011) формируют цепи [10, 11]. На микрокристаллах BaSO_4 обнаружены также двумерные кластеры, которые зарождаются на выходах винтовых дислокаций и при разрастании принимают квадратную форму [11]. После этого мономолекулярные ступени, образованные краями кластеров (рис. 4.2), в процессе роста перемещаются вдоль поверхности со скоростью, которая при постоянном пересыщении возрастает по мере укрупнения кластера при сохранении прямолинейной формы ступеней. У макрокристаллов хлорида натрия, растущих в паре достаточно высокого пересыщения, двумерные кластеры зарождаются на выходах винтовых дислокаций и вдали от дислокаций, хотя частота зарождения на дислокациях значительно больше, чем вдали от них [12]. При росте монокристаллов лизоцима в водном растворе макромолекулы этого белка также образуют двумерные кластеры, за поведением которых удается наблюдать в атомно-силовом микроскопе [13]. Как оказалось, у лизоцима зародышами двумерных кластеров являются димеры, поступающие на поверхность непосредственно из раствора. Разрастание кластеров происходит значительно быстрее зарождения и приводит к последовательному отложению мономолекулярных слоев.

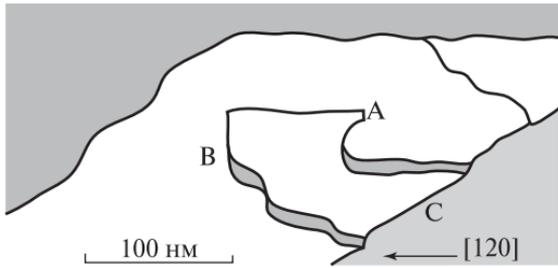


Рис. 4.2. Схема разрастания двумерных кластеров, образующихся на выходах винтовых дислокаций на поверхность кристалла.

Составлена на основе снимков с поверхности кристаллов BaSO_4 , растущих в гидротермальных условиях при 398 К [11].

A — место зарождения двумерных кластеров. B — край кластера, C — ребро кристалла.

Данные примеры указывают на то, что двумерное кластерообразование распространено среди частиц разного размера, от нанометрового до макроскопического, при различной природе веществ.

Учитывая двумерное кластерообразование, скорость направленного изменения размера однокомпонентных частиц можно представить [14] в виде

$$\bar{G}_1 = \alpha_s h_0 \Omega l^2 / [1 + (\Omega / h_0 \bar{\omega}_s)]^{2/3} l^2,$$

где h_0 — толщина двумерных кластеров, Ω — удельная частота их зарождения ($\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), α_s — фактор формы частиц и ступеней, $\bar{\omega}_s$ — вероятность присоединения молекулы к двумерному кластеру, усредненная по ступеням разной длины.

Из данной формулы следует, что если условия роста таковы, что $h \bar{\omega}_s \ll \Omega l^3$ и

$$\bar{G}_1 = \alpha_s h_0^{5/3} \Omega^{1/3} \bar{\omega}_s^{2/3},$$

то кластерообразование слабо влияет на рост частицы. В таких условиях кластеры, зарождающиеся с высокой частотой Ω , не имеют возможности разрастаться вдоль поверхности на значительные расстояния, так как этому препятствуют соседние кластеры. В результате $\Omega \rightarrow \bar{\omega}_s / h_0^2$, $G_1 \rightarrow \alpha_s h_0 \bar{\omega}_s$ и имеет место так называемый нормальный рост частиц.

Если же условия таковы, что $\Omega l^3 \ll h_0 \bar{\omega}_s$, то зарождение происходит столь редко, что каждый двумерный кластер успевает покрыть монослоем всю частицу до появления следующего кластера и

$$\bar{G}_1 = \alpha_s h_0 \Omega l^2.$$

Величины α_s и $\bar{\omega}_s$ могут зависеть от наличия дислокаций, выходящих на поверхность частиц, и других дефектов ее структуры и потому являются переменными. Величина Ω может зависеть также от габитуса кристалла, что особенно заметно, если в зародке двумерных зародышей принимают участие вершины и ребра кристалла. На рис. 4.3 изображен микрокристалл гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выросший в растворе при 300 К [15]. Как видно, торцевые грани микрокристалла имеют ступенчатый рельеф, причем ступени образуются около одной из вершин микрокристалла. Каждая ступень перемещается по торцевой грани до тех пор, пока не покроет всю ее новым слоем. Толщины слоев, последовательно формирующихся около активной вершины, различаются на порядок (рис. 4.4). По-видимому, эти слои образуются в результате того, что активная вершина генерирует монослои толщиной 10 нм. На рис. 4.4 это проявляется в виде предельно малых значений $h \rightarrow h_0$. Ступени, образованные монослоями, перемещаются от «материнской» вершины вдоль поверхности с флуктуирующей скоростью. В момент снижения скорости данную ступень «догоняет» следующая ступень, и они «сливаются» в ступень удвоенной высоты. В результате же «слияния» ряда ступеней образуются ступени высотой $h \gg h_0$.

Таким образом, при росте микрокристаллов гипса происходит образование двумерных кластеров вблизи вершин микрокристаллов с последующим объединением этих кластеров в полимолекулярные слои.

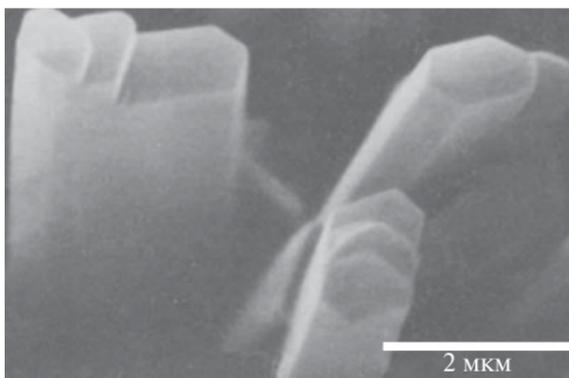


Рис. 4.3. Микрокристаллы гипса, выросшие в стационарном потоке пересыщенного раствора.

Пересыщение $\xi = 6,6$; $T = 291$ К, скорость потока $1 \cdot 10^{-4}$ м/с.

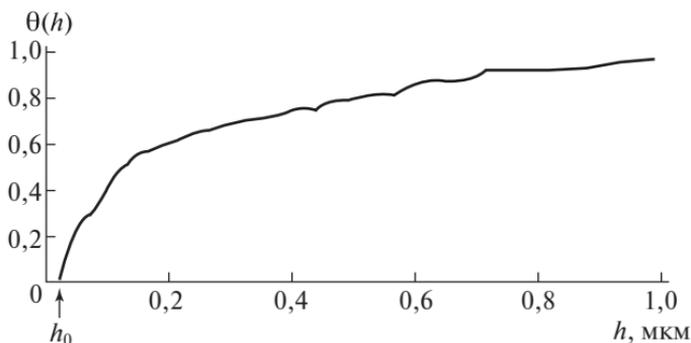


Рис. 4.4. Плотности распределения $\theta(h)$ ступеней на грани (001) кристаллов гипса по высоте h [15]. Кристаллы выращивались в стационарном потоке пересыщенного водного раствора при $\xi = 6,6$; $T = 291$ К и скорости потока $1 \cdot 10^{-5}$ м/с.

4.2. Флуктуации скорости роста и свойств укрупняющихся частиц

Эксперименты показали, что амплитуда флуктуаций существенна при любом размере и структуре частиц. На рис. 4.5 приведены данные

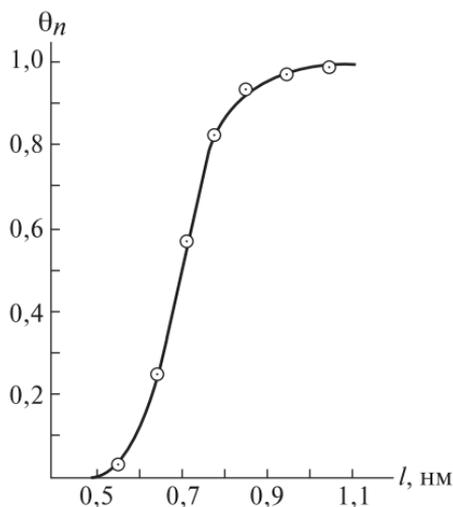


Рис. 4.5. Интегральная функция распределения θ_n кластеров из атомов Си по размеру l .

Кластеры формировались в струе пара меди с высоким пересыщением. $\theta(l)$ — доля кластеров, у которых размер не превышает l . Функция $\theta(l)$ построена на основе гистограммы, приведенной в работе [16].

о размерах частиц из атомов меди, которые укрупнялись в паре высокого пересыщения в течение малого времени Δt , а затем попадали в сепаратор и регистрировались с помощью масс-спектрометра [16].

Пересыщение пара создавали путем «мгновенного» разложения пара в ударной волне, причем оно было столь высоким, что зарождение частиц происходило за время значительно меньшее Δt , т. е. практически одновременно. Однако за время Δt частицы дорастали до разного размера вследствие флуктуаций роста. Судя по рис. 4.5, у наночастиц меди случайная функция $\xi_1(l, t)$ близка к «гауссову шуму», а амплитуда флуктуаций соизмерима с размером частиц. На рис. 4.6 приведены результаты определения размеров наночастиц гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образовавшихся в водном растворе нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ после введения в раствор щелочи, что изменило рН раствора от 5 до 8, сделав раствор пересыщенным по гидроксиду [17]. Наночастицы имели форму, близкую к сфероиду, и были рентгеноаморфными. Функция $\varphi(l, t)$ их распределения по размерам указывает на то, что в процессе укрупнения скорость роста флуктуировала, причем в каждой флуктуации участвовали в среднем по сотне группировок атомов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а функция $\xi_1(l, t)$ также была близка к «гауссовому шуму».

На рис. 4.1 были приведены результаты непрерывного наблюдения за ростом единичного микрокристалла гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, находившегося в потоке пересыщенного водного раствора этой соли

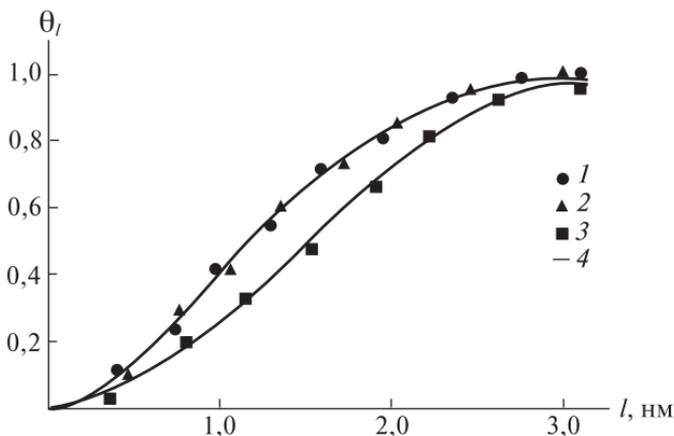


Рис. 4.6. Функция распределения θ_l частиц гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по размерам l [17].

1, 2 — гидроксид осажден из раствора FeCl_3 и выдерживался в растворе в течение 3 (1) и 24 ч (2); 3 — осаждение из раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при $t = 3$ ч; 4 — результаты расчетов.

[15], причем пересыщение и температура поддерживались постоянными, а поток раствора столь интенсивен, что колебания состава раствора практически исключались. Тем не менее мгновенная скорость G_1 , измеренная в интервале $\Delta t = 20$ с при постоянном значении \bar{G}_1 , флуктуировала во времени при участии в каждой флуктуации сотен и тысяч молекул гипса.

Флуктуации скорости роста монокристаллов миллиметрового размера обнаружены при электрокристаллизации серебра в водном растворе нитрата серебра [18]. Было показано, что если совершенный монокристалл Ag поместить в раствор AgNO_3 в качестве катода и провести электролиз, сделав раствор пересыщенным по серебру и обеспечив монокристаллу возможность расти, то при относительно малых пересыщениях монокристалл растет импульсивно. Он длительно не растет, но вдруг поток атомов Ag на его поверхность резко возрастает, а затем уменьшается до нулевого. После этого монокристалл некоторое время не растет, а затем к его поверхности вновь присоединяется группа из сотен тысяч атомов Ag, и так многократно.

Приведенные примеры указывают на то, что у наночастиц в каждой флуктуации участвуют десятки и сотни молекул, а у макроскопических частиц — сотни тысяч и миллионы молекул. При росте твердых частиц действует механизм синхронизации молекулярных флуктуаций, обусловленный образованием двумерных кластеров. Действительно, каждый двумерный кластер зарождается на поверхности частицы в результате случайного образования ассоциата из нескольких адсорбированных молекул. Появление такого ассоциата можно рассматривать как флуктуацию молекулярного масштаба. Однако появление данного ассоциата влечет за собой цепь последовательных присоединений молекул, приводящих к разрастанию кластера. Около молекул, входящих в ассоциаты, появляются адсорбционные центры, в которых вновь поступающие молекулы удерживаются значительно дольше, чем на других центрах. По мере разрастания кластера число таких прочно удерживающих центров возрастает до тех пор, пока данный кластер не сольется с соседними кластерами или не покроет всю частицу (отдельную грань) новым монослоем. В период контакта данного кластера с соседними кластерами или с ребрами грани число прочно удерживающих центров уменьшается, вследствие чего разрастание кластера приобретает характер флуктуации скорости роста частицы. Масштаб такой флуктуации зависит

от площади поверхности, которую покрывает кластер за время укрупнения. У наночастицы такая площадь имеет наноразмеры, а у макрочастиц эта площадь может быть макроскопической.

В коллективе примерно одинаковых частиц, растущих в однородной среде, флуктуации скорости роста каждой частицы проявляются в том, что все частицы растут с разными скоростями [19, 20]. Весь же коллектив характеризуется скоростью G_{Σ} , усредненной по всем частицам

$$G_{\Sigma} = \frac{1}{\Delta N} \int_l^{l+\Delta l} G_1 \varphi(l, t) dl,$$

где ΔN — число частиц, размер которых не отличается от l более, чем на малую величину Δl , $\varphi(l, t)$ — функция распределения частиц по размеру в момент t .

Есть экспериментальные основания считать, что в широком интервале условий роста примерно одинаковых частиц выполняется соотношение

$$G_{\Sigma} = \bar{G}_1.$$

Справедливость этого соотношения доказана, например, при изучении роста микрокристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе при 300 К. Показано, что если множество примерно одинаковых микрокристаллов гипса поместить в поток пересыщенного раствора и измерять времена Δt , за которые один из параметров габитуса каждого микрокристалла увеличивается на величину Δl , то при достаточно малых Δl мгновенную скорость роста можно принять равной $G_1 = \Delta l / \Delta t$. Вследствие этого, усреднив значения G_1 для последовательных интервалов Δt , можно найти \bar{G}_1 . Усреднив же значения G_1 для разных микрокристаллов в один и тот же момент времени, можно определить G_{Σ} . Как оказалось, экспериментальные значения G_1 и G_{Σ} практически совпадают в широком интервале размеров микрокристаллов. Это дает возможность представить мгновенную скорость роста каждой частицы множества в виде

$$G_1 = G_{\Sigma} + \xi(l, t).$$

Это соотношение применимо и при росте наночастиц, о чем можно судить по данным о функциях $G_{\Sigma}(t)$, например, для наночастиц Рb для интервала размеров частиц $l = 4\text{--}24$ нм, времен роста $t = 0,5\text{--}10$ мс и пересыщений пара $\xi = 30\text{--}700$ [21].

Флуктуации скорости роста частиц сопряжены с флуктуациями их состава и структуры.

На рис. 4.7 видны микрокристаллы полуводного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которые росли в растворе, содержащем небольшие количества сульфата церия $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. При росте пересыщение и температура раствора поддерживались неизменными, и раствор был гомогенизирован интенсивным перемешиванием. Микрокристаллы адсорбировали атомы Ce, часть которых закреплялась на поверхности микрокристаллов, окружалась ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-} , поступавшими из раствора, и «замуровывалась» в объеме микрокристаллов. В растровом электронном микроскопе, работающем в режиме катодolumинесценции, замурованный церий вызывал люминесценцию, интенсивность которой была пропорциональна его содержанию в кристаллах [22]. Это дало возможность выявить различия в составе



Рис. 4.7. Электронно-микроскопическое изображение кристаллов полугидрата сульфата кальция, выросших в пересыщенном водном растворе, содержащем примесь сульфата церия. Пересыщение раствора $\xi = 1,1$; $T = 300$ К, концентрация $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $Re = 104$.

микрористаллов, развивавшихся в почти одинаковых условиях, а также вицинальных холмиков и выростов, образовавшихся на некоторых микрористаллах. Как оказалось, различия локальных концентраций церия в разных областях объема микрористаллов достигают двух порядков величины.

Приведенные выше примеры иллюстрируют тот факт, что растущие частицы фазообразующего вещества вариабельны. Каждая частица имеет свойства, отличные от свойств других частиц, которые развивались в условиях, казалось бы идентичных условиям роста данной частицы. Среди множества растущих частиц практически нет одинаковых. Они распределены по свойствам в соответствии с широкими функциями распределения, о которых можно судить по рис. 4.5–4.7.

Однако это не препятствует тому, что средняя скорость роста кристаллов, укрупняющихся в обычных условиях массовой кристаллизации, оказывается воспроизводимой настолько, что удается выявить ее связь, например, с пересыщением. В случае роста кристаллов ряда солей в водных растворах такая связь может быть представлена формулой

$$\bar{G}_1 = BX^q(\xi^n - 1),$$

где B — численный коэффициент, X — мольная доля фазообразующего вещества в насыщенном его растворе, n — показатель чувствительности роста к пересыщению. Согласие данной формулы с экспериментами по определению скорости \bar{G}_1 для двадцати веществ, отличающихся растворимостью на пять-шесть порядков, показано в работе [23].

4.3. Наследование объемом растущих кристаллов состава приповерхностных слоев

Любая растущая частица с некоторой вероятностью захватывает любое вещество, присутствующее в среде, причем захват происходит многостадийно. Сначала молекулы данного вещества перемещаются из объема среды к поверхности частицы, потом адсорбируются поверхностью, захватываются разрастающимися двумерными кластерами и мигрируют с поверхности частицы в ее объем. Состояния атомов в адсорбционном слое, в двумерных кластерах, в приповерхностной зоне объема частиц резко различают-

ся, так что количество данного вещества на этих участках может быть неодинаковым. Другими словами, поверхность твердой частицы неоднородна, и различные ее участки могут иметь разный локальный состав. Простейший вид неоднородности имеет место при послойном росте кристаллов в условиях, при которых двумерные кластеры последовательно формируют монослои на всей поверхности каждого кристалла, не препятствуя друг другу [24]. В этом случае состав частицы определяется количеством молекул всех присутствующих в системе веществ на ступенях, образованных двумерными кластерами, в приповерхностном мономолекулярном слое, в первом и последующих глубинных слоях молекул (рис. 4.8). Состав молекул на ступенях и в указанных слоях можно характеризовать локальными коэффициентами распределения всех веществ, а именно, величинами

$$K_K = n_K / (h_S^2 l_K C_{pi}), \quad K_S = n_S / (S_0 h_S C_{pi}), \quad K_T = n_T / (S_0 h_T C_{pi}),$$

где n_K , n_S и n_T — количество данного вещества на торцах ступеней, в приповерхностном монослое и в одном из глубинных слоев на рас-

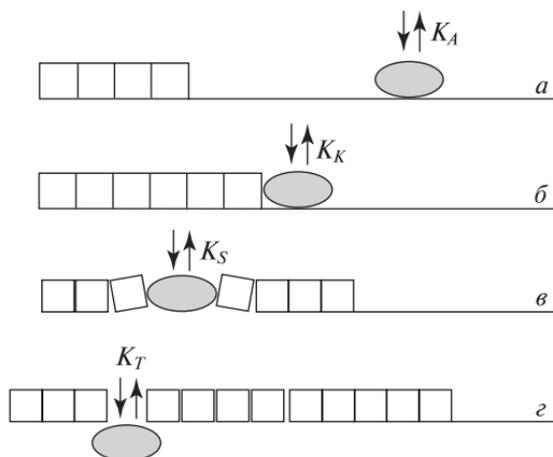


Рис. 4.8. Схема последовательных состояний примесной молекулы на поверхности послойно растущего кристалла.

- а* — Молекула примеси в адсорбционном слое вдали от тангенциально разрастающегося слоя;
б — примесь оказалась на торце ступени роста;
в — примесь окружена молекулами фазообразующего вещества и оказалась «внутри» разрастающегося слоя;
г — молекула примеси «замурована» в приповерхностной зоне кристалла.

смаатриваемом участке поверхности частицы, l_K — длина ступеней на данном участке, S_0 — площадь поверхности участка, h_S и h_T — толщины приповерхностного и глубинных слоев, C_{pi} — концентрация в среде вдали от частицы.

Величины K_K , K_S и K_T могут отличаться друг от друга в сотни раз. Оценочные значения коэффициентов распределения для некоторых примесных микрокомпонентов, переходящих из водной среды в объем кристаллов K_2SO_4 и $NaCl$, приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Оценочные значения локальных коэффициентов распределения в некоторых солевых системах с водной средой при 300 К [24].

Фазообразующее вещество	Примесный микрокомпонент	K_K	K_S	K_T
K_2SO_4	$Ce_2(SO_4)_3$	450	$5 \cdot 10^4$	30
K_2SO_4	$La_2(SO_4)_3$	140	45	—
$NaCl$	$AgCl$	14	48	105
$NaCl$	$PbCl_2$	700	200	—

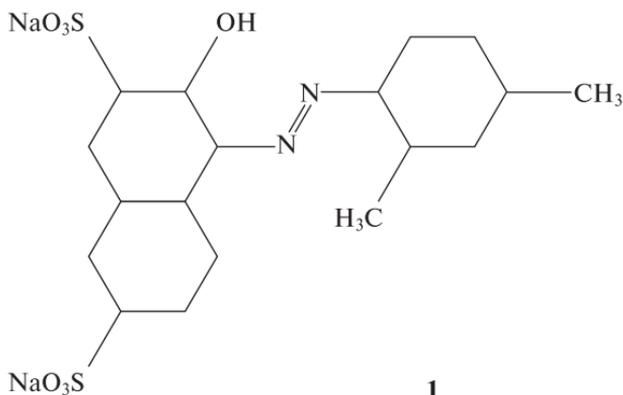
Высокие значения K_S указывают на то, что адсорбированные атомы могут в значительных количествах внедряться в приповерхностные междоузлия или заполнять вакансии в приповерхностном монослое кристалла, т. е. образовывать двумерные твердые растворы внедрения или замещения. При сорбции из пара $InAs$ на гранях (100) кристалла InP это удалось наблюдать непосредственно с помощью атомно-силового микроскопа [25]. При сорбции оксидов ванадия на грани (001) кристалла TiO_2 при 623 К об этом судили по появлению дополнительной составляющей полосе $V2P_{3/2}$ фотоэлектронного спектра, обусловленной переходом атома ванадия в решетку TiO_2 [26]. При изучении сорбции висмута на грани (001) кристалла меди из пара удалось не только выявить двумерные твердые растворы, но и определить их структуру методом рентгеновской дифракции [27]. Оказалось, что при малых степенях заполнения поверхности атомы висмута замещают атомы меди хаотически, причем каждый атом висмута, перешедший в приповерхностный монослой, смещен в сторону пара на 0,06 нм по отношению к атомам меди. При степенях заполнения более 0,35 сорбированные атомы висмута образуют двумер-

ную структуру, причем их радиус равен 0,163 нм, что значительно меньше радиуса атома висмута в объеме кристалла (0,182 нм). Как видно, состояния примесных атомов в адсорбционном, приповерхностном и глубинных слоях кристаллов существенно различаются.

Различие величин K_K , K_S и K_T проявляется в адсорбционном захвате веществ растущими частицами. Явление адсорбционного захвата состоит в следующем. Растущие кристаллы обычно в значительных количествах адсорбируют широкий круг веществ. При этом концентрация любого вещества в адсорбционном слое

$$C_A = \frac{K_A C_{pi}}{1 + K_A C_{pi} / C_{A\infty}}$$

определяется коэффициентом адсорбции K_A и предельной концентрацией $C_{A\infty}$, которые зависят от свойств поверхности, а не объема кристаллов. При росте кристалла слои, отлагающиеся на его поверхности, захватывают вещества из адсорбционного слоя, причем при большой скорости роста кристалл захватывает все, что накапливает его адсорбционный слой. Адсорбционный слой восполняет убыль каждого вещества в результате адсорбции новых его порций из среды, но эти порции захватываются новыми отлагающимися слоями и т. д. Такой захват происходит при росте кристаллов сульфата калия из водного раствора, содержащего краситель Понсо Ж (см. схему 1). Адсорбция данного красителя отличается тем, что она заметна при сравнительно больших его концентрациях в растворе, что проявляется в изотерме адсорбции на поверхности нерастущих кристаллов K_2SO_4 $C_A = F(C_{pi})$ в виде



нижнего порога адсорбции C_n [28] (рис. 4.9). Растущие кристаллы полностью поглощают все, что накапливает адсорбционный слой уже при скорости роста $\bar{G}_1 > 10^{-8}$ м/с. При этом если рост происходит в ограниченном объеме среды и содержание красителя в среде уменьшается по мере роста, то при уменьшении его концентрации до $C_{pi} \rightarrow C_n$ захват прекращается. В результате этого участки объема кристаллов, которые формируются до снижения концентрации до рубежа C_n , содержат краситель, а формирующиеся позднее — не содержат его (рис. 4.10). У кристаллов K_2SO_4 появляется содержащая краситель «сердцевина», свойства которой количественно подтверждают полный адсорбционный захват (рис. 4.11).

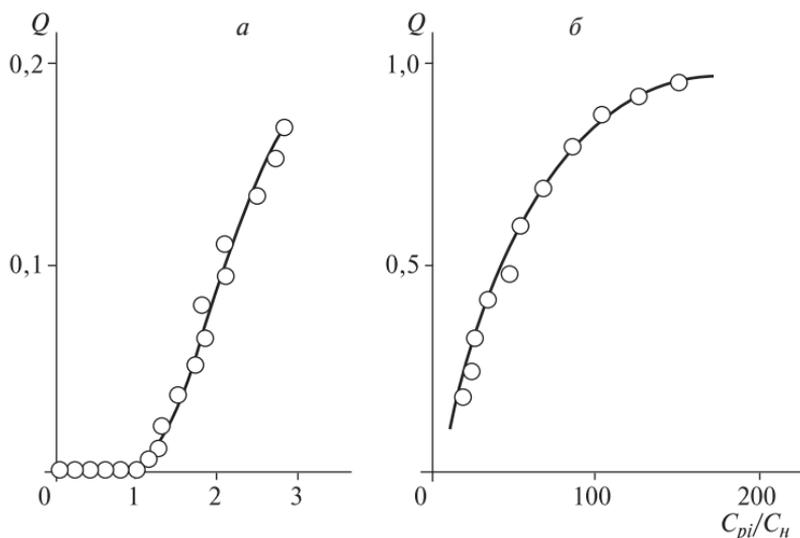


Рис. 4.9. Изотерма адсорбции красителя Понсо Ж на поверхности стабильных кристаллов K_2SO_4 из водного раствора [27]. Температура 298 К, суспензия гомогенизирована при $Re = 10^4$, средний размер кристаллов $\bar{l} = 100$ нм. $Q = C_A/C_{A\infty}$, C_n — равновесная концентрация красителя в растворе, ниже которой адсорбция не происходит. *a* и *б* — Адсорбция при малых и больших концентрациях красителя.

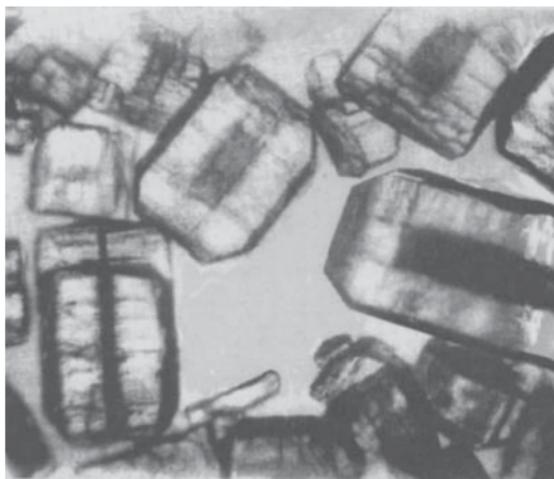


Рис. 4.10. Кристаллы сульфата калия, выросшие в водном растворе, содержащем краситель Понсо Ж. В центральной части многих из них видны зоны скопления красителя. Вещество этих зон попадало в кристаллы тогда, когда в растворе краситель содержался в концентрации C_{pi} , превышающей нижнюю границу адсорбции.

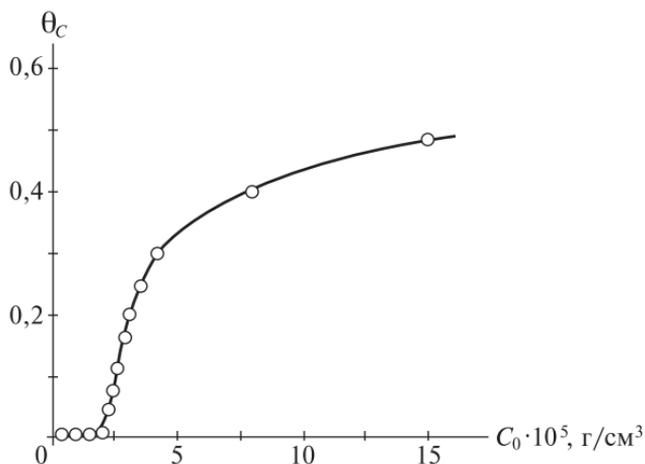


Рис. 4.11. Зависимость количества красителя, захваченного объемом кристаллов сульфата калия, от концентрации C_0 красителя в исходном растворе [24].

θ_C — доля красителя, захваченного к моменту завершения кристаллизации при исходном пересыщении раствора $\xi_0 = 0,25$ при 298 К.

4.4. Молекулярный отбор при росте частиц

Несмотря на то что атомы любого вида, присутствующие в среде, имеют конечную вероятность перейти в объем частиц любого вещества, растущие частицы в значительных количествах могут захватить молекулы только небольшого числа веществ. Остальные вещества захватываются частицами в виде малых примесей [31]. Количественными характеристиками захвата разных веществ, позволяющими сопоставлять вероятности их перехода из среды в объем частиц, могут служить коэффициенты захвата K_j и коэффициент селективности D_{ji} захвата данного вещества по отношению к другому веществу:

$$K_j = n_T / (S_0 h_T \beta C_{pj}), \quad D_{ji} = K_j / K_i,$$

где βC_{pj} — концентрация данного вещества в среде вдали от поверхности частицы.

Каждая частица в системе имеет собственные коэффициенты K_j и D_{ji} . Все же множество частиц характеризуется средними коэффициентами

$$\bar{K}_j = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} K_j \varphi(l, t) dl, \quad \bar{D}_{ji} = \bar{K}_j / \bar{K}_i,$$

где N — число частиц в множестве, $\varphi(l, t)$ — функция распределения частиц по размеру в момент, когда происходит захват.

Если «реперным» является фазообразующее вещество ($i = 0$), у которого

$$n_T / (S_0 h_T) = \rho_T, \quad C_{p0} = (1 + \xi) L_M,$$

то

$$\bar{D}_{j0} = \bar{K}_j (1 + \xi) L_M / \rho_T,$$

где ρ_T — величина, пропорциональная плотности вещества, ξ — пересыщение среды, L_M — нормальная растворимость фазообразующего вещества.

Совокупность коэффициентов селективности \bar{D}_{j0} захвата основных примесных веществ по отношению к фазообразующему веществу характеризует степень молекулярного отбора на стадии роста частиц.

Связь отбора со скоростью роста частиц

Согласно опытным данным, в полной мере отбор реализуется только при предельно малых скоростях роста частиц. Любое ускорение роста сказывается на степени отбора, как правило, в сторону его подавления. Наиболее заметно такое подавление при росте

кристаллов в расплаве. Там быстро растущие кристаллы захватывают все, что находится у фронта кристаллизации, так что

$$\bar{K}_j \rightarrow 1$$

для всех примесей [32]. В растворах столь высокие скорости роста труднодостижимы, но при любой скорости роста на любой отбор влияет диффузия веществ из объема раствора к поверхности частицы, что отражает фактор β , и кинетика процессов на поверхности частицы. На рис. 4.12 приведены экспериментальные данные о зависимости коэффициентов селективности захвата некоторых примесей от скорости укрупнения кристаллов в кинетическом режиме роста, когда $\beta = 1$ [24]. Данные представлены в виде дифференциального коэффициента захвата

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{(n_{i0} - n_i)} \frac{dn_i}{dt} \bigg/ \frac{1}{(n_{j0} - n_j)} \frac{dn_j}{dt},$$

где n_i и n_j — количества примеси и фазообразующего вещества, перешедших в кристаллы к моменту t , n_{i0} и n_{j0} — их общие количества в си-

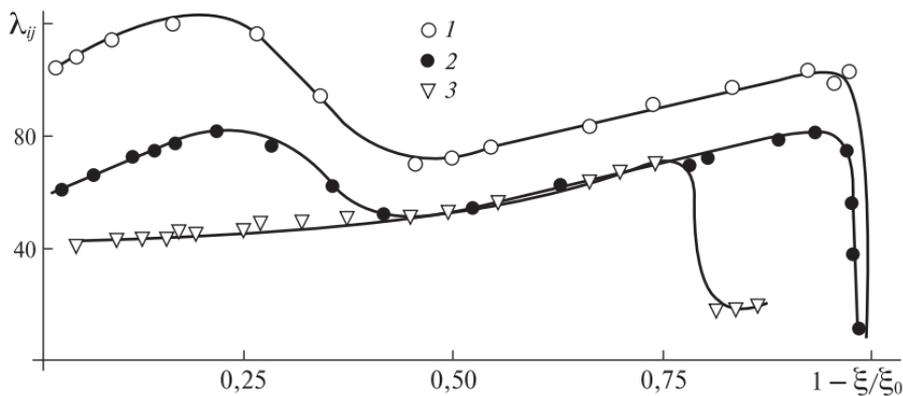


Рис. 4.12. Изменение дифференциального коэффициента захвата λ_{ij} лантана и церия растущими кристаллами сульфата калия в процессе кристаллизации (по данным работ [29, 30]).

Захват происходил при кристаллизации из гомогенизированного водного раствора при постоянной температуре 298 К и перемешивании среды при числе Рейнольдса $Re = 10^4$.

Концентрация сульфата лантана в исходном растворе $C_0 = 10^{-8}$ моль/дм³, концентрация сульфата церия $C_0 = 10^{-7}$ моль/дм³.

В среду введена азотная кислота в концентрации 1,5 моль/дм³.

1 — лантан при $\xi_0 = 0,071$, 2 — лантан при $\xi_0 = 0,132$,

3 — церий при $\xi_0 = 0,079$, сплошные линии — результаты расчета.

стеме. Как видно, коэффициент λ_{ji} отражает сложные процессы на поверхности растущих кристаллов, приводящие к селективности захвата.

Селективность квазиравновесного захвата

При медленном росте, удовлетворяющем условию

$$G_1 \ll \omega_{TS} h_T,$$

приповерхностная зона каждой частицы успевает в любой момент роста придти в динамическое равновесие со средой. При квазиравновесии поток молекул примеси из среды в приповерхностную зону частицы почти равен противотоку молекул из этой зоны в среду.

При этом поток из среды превышает противоток, так как частица растет. Но данное превышение мало и не проявляется в эксперименте, как и различие коэффициентов захвата и равновесного коэффициента распределения.

Согласно опытным данным, коэффициенты равновесного захвата примесей разной природы могут отличаться более чем на десять порядков величины, оставаясь в пределах

$$K_{Ej} = 10^{-7} - 10^5,$$

причем даже у примесей с близкими свойствами молекул коэффициенты могут существенно различаться. Это отражают, например, данные о равновесном распределении редкоземельных элементов между паром и кристаллами ацетилацетоната циркония. Атомы всех изученных редкоземельных элементов находятся в паре в составе многоатомных комплексов и окружены атомами лигандов, что нивелирует небольшое различие их свойств. Тем не менее коэффициенты K_{Ej} у них существенно разные [33].

При равновесном переходе благородных газов в кристаллы газового гидрата $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 260–270 К коэффициент селективности захвата гелия по отношению к сернистому газу SO_2 не превышает $D_{ji} < 10^{-6}$, хотя у неона этот коэффициент равен $4 \cdot 10^{-5}$ у аргона $7,7 \cdot 10^{-3}$, а у радона 0,57 [34] (рис. 4.13).

Захват примесей кристаллом германия Ge, растущим в расплаве [35, 36], происходит с коэффициентами K_j , различающимися на шесть порядков, причем значения соответствуют формуле

$$K_j = K_{j0} \exp \left[\left(\frac{\Delta H_{\text{ст}} - A_j}{kT} \right)^q \right], \quad (4.1)$$

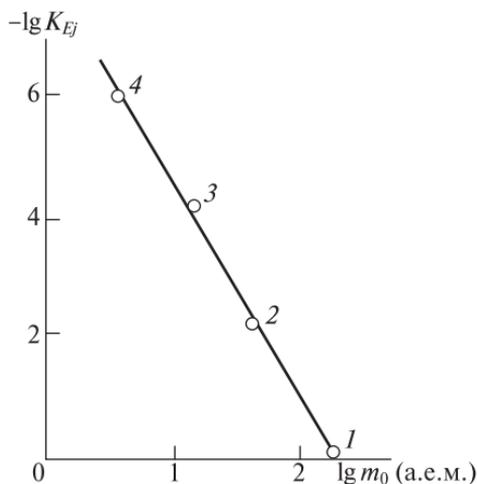


Рис. 4.13. Зависимость коэффициента равновесной сорбции кристаллами $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 268 К от атомной массы (m_0) благородного газа: 1 — радон, 2 — криптон, 3 — аргон, 4 — неон.

где K_{j0} , A_j и q — эмпирические параметры, $\Delta H_{\text{ст}}$ — стандартная энтальпия сублимации кристаллов примесного вещества, k — постоянная Больцмана, T — температура расплава.

Формула (4.1) подразумевает уменьшение коэффициента захвата с ростом температуры, что многократно наблюдалось экспериментально. Однако в ряде случаев коэффициенты равновесного захвата возрастают с увеличением температуры [37]. Учитывая это, в формуле (4.1) можно заменить энтальпию сублимации эмпирическим тепловым эффектом захвата в стандартных условиях, который может быть или положительным, как при сублимации, или отрицательным.

При захвате α -нафтиламина ($\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$) кристаллами нафталина [38] при неизменной температуре 293 К из раствора в разных растворителях, в которых растворимости L_{mj} и L_{mi} чистых кристаллов α -нафтиламина и нафталина изменялись в широких пределах, выполняется соотношение

$$D_{ji} = D_{j0} \frac{L_{mi}}{L_{mj}} + D_{j1}, \quad (4.2)$$

где D_{j0} и D_{j1} — эмпирические параметры, не зависящие от состава растворов. При этом коэффициент D_{ji} возрастает более чем на порядок при переходе к β -нафтиламину.

Соотношение (4.2) описывает данные, полученные в опытах, при которых из условий, влияющих на равновесный захват, изменялся только состав среды. Температура, давление и внешние поля при захвате из разных растворов были одинаковы. А так как с составом среды непосредственно связаны растворимости L_{mi} и L_{mj} чистых кристаллов фазообразующего и примесного веществ, то данные о захвате из разных растворителей давали прямой ответ на вопрос, как связан захват с растворимостью чистых фазообразующих и примесных веществ. Соотношение (4.2) указывает на то, что связь коэффициента селективности с фактором

$$\Phi_L = L_{mi}/L_{mj}$$

может быть линейной. И хотя нет оснований считать, что линейная функция $D_{ji}(\Phi_L)$ является универсальной, соотношение (4.2) можно принять как линейное приближение общей зависимости D_{ji} от Φ_L .

Учитывая соотношения (4.1) и (4.2), зависимость равновесного коэффициента селективности от свойств среды можно представить в виде

$$D_{ji} = (\Phi_L D_{j0} + D_{j1}) \exp \left[\Phi_T \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^q \right] \quad \text{при} \quad \Phi_T = \left(\frac{\Delta H_j - A_j}{kT_0} \right), \quad (4.3)$$

где D_{T0} и D_{Ti} — параметры квазиравновесного захвата при «реперной» температуре T_0 , Φ_T — тепловой фактор, ΔH_j — разность энтальпий сублимации примесного и фазообразующего вещества при T_0 .

Параметры D_{T0} и D_{Ti} могут зависеть от Φ_L , чего нет при захвате α -нафтиламина кристаллами нафталина при $T_0 = 293$ К. Тепловой фактор может быть положительным или отрицательным, причем селективность захвата с ростом T_0 увеличивается, если $\Delta H_j < A_j$, и уменьшается, если $\Delta H_j > A_j$.

Формула (4.3) не является окончательной. В ней лишь констатируется, что влияние состава среды на селективность захвата аналогично его влиянию на растворимости чистых кристаллов примесного и фазообразующих веществ, а роль температуры аналогична ее роли при сублимации монокристаллов данных веществ.

4.5. Изменение формы и структуры частиц в процессе роста

Форма растущих частиц, как правило, изменяется в процессе роста. Характер этих изменений зависит от структуры и механизма роста частиц.

Сферические формы

Если частицы укрупняются по механизму нормального роста в среде с малым пересыщением, то их форма близка к сферической с отклонениями от сферы, обусловленными флуктуациями скорости образования двумерных кластеров. При малых пересыщениях эти отклонения невелики и форма частиц мало изменяется при их укрупнении. Скорость же роста каждой из них не столь велика, чтобы вокруг нее сформировалась область обеднения, в которой концентрация фазообразующего вещества существенно меньше, чем вдали от частицы. Область обеднения появляется при любых условиях роста. Однако при медленном росте уменьшение концентрации в этой области пренебрежимо мало. Частица растет в практически однородной среде при равной вероятности зарождения двумерных кластеров на любом участке ее поверхности, что приводит к сферической форме, сохраняющейся в процессе роста.

На рис. 4.14 показаны частицы оксида алюминия, выросшие в газовой среде [39]. Как видно, частицы почти сферические, и на их

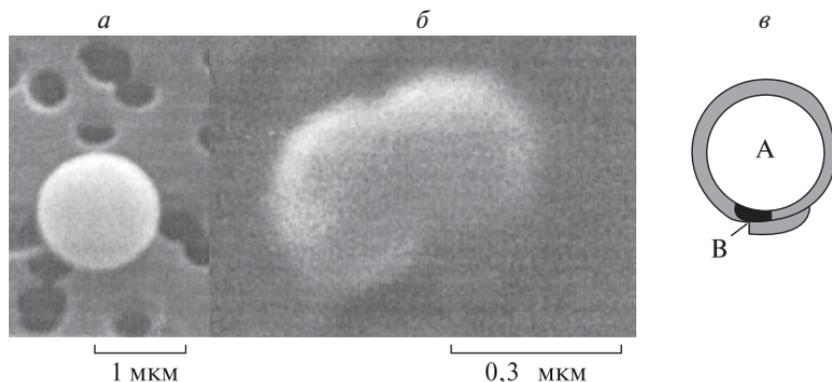


Рис. 4.14. Частицы рентгеноаморфного Al_2O_3 , образовавшиеся вследствие гидролиза паров AlCl_3 в потоке аргона, на трековом фильтре [39].

Давление пара AlCl_3 $P = 49$ Па, $T = 375$ К. *а, б* — Два разных объекта одного образца; *в* — схема наслаивания растущей частицы: А — частица до формирования нового слоя, В — двумерный зародыш нового слоя.

поверхности отсутствует рельеф масштабом более 10 нм. Эксперименты показали, что эти частицы зарождаются практически одновременно и имеют разный размер из-за того, что растут с флуктуирующей скоростью. При этом за время каждой флуктуации на поверхности частицы отлагается в среднем слой толщиной $h = 90$ нм. Чтобы объяснить причину столь масштабных флуктуаций, следует принять, что на поверхности случайным образом формируются кластеры $(Al_2O_3)_n$, которые образуют ступени, являющиеся активными центрами роста. Каждый кластер разрастается по поверхности, наслаиваясь на частицу до тех пор, пока ступень по его контуру не блокируется какими-либо элементами рельефа поверхности. За время наслаивания каждый кластер успевает увеличить размер частицы в среднем на величину $\Delta l = 2h$ без нарушения ее сферичности.

При возрастании пересыщения среды масштаб флуктуаций скорости двумерного зарождения возрастает. Двумерные зародыши, не успев распространиться по поверхности, покрываются вновь образующимися зародышами, что приводит к появлению выростов. Если при этом частица достигла размера, при котором обеднение среды вокруг нее стало заметным, то выросты «снабжаются» веществом лучше остальных участков поверхности, так как они дальше продвинуты туда, где концентрация фазообразующего вещества больше. В результате этого выросты развиваются и «ветвятся». Их число увеличивается, и частица, пройдя через стадию неупорядоченно-дендритной формы, превращается в пористый сфероид или полиэдр, имеющий компактную «сердцевину» с объемом, равным тому объему, который имела частица до развития выростов на ее поверхности. Периферия же частицы состоит из разветвленных выростов, переплетающихся друг с другом [40, 41].

На рис. 4.15 приведена схема изменения формы частиц сурьмы, формирующихся на поверхности монокристалла графита в высокопересыщенном паре при 300 К [42]. Как видно, в реализованных

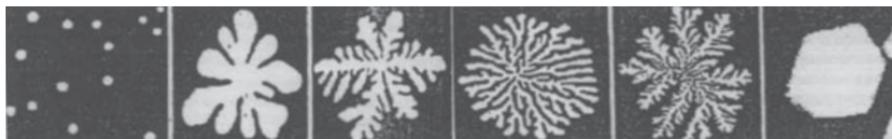


Рис. 4.15. Схема изменения формы твердых тел в процессе конденсации паров сурьмы на поверхности монокристалла графита [42].

условиях на поверхности изначально укрупнялись сфероиды. Они достигали размера $d \approx 120$ нм без изменения формы, а затем превращались в плоские дендриты. Позднее ветви дендритов срастались, и частицы принимали форму плоских гексагональных призм, которые постепенно утолщались.

Полиэдрические частицы

Изменение формы частицы начинается в момент, когда ее зародыш укрупняется до размера, при котором возможно образование участков с различным атомным рельефом, и завершается в момент прекращения роста. У частиц сурьмы этот размер близок к 120 нм. Рост полиэдрических частиц морфологически вариативен. Вариативность формы кристаллов обусловлена тем, что частоты присоединения и отрыва молекул для граней с разным молекулярным рельефом неодинаковы вследствие анизотропии свойств кристаллов. При этом если кристалл изначально ограничен множеством близких по свойствам граней, то он укрупняется как сфероид. Позднее при высоких пересыщениях и достаточно больших размерах он превращается в регулярный дендрит. Это наблюдалось у микрокристаллов барита BaSO_4 , выросших в ограниченном объеме водного раствора с исходным пересыщением $\xi_0 = 10^3$ при 300 К [43]. Среди микрокристаллов были видны сфероиды, которые еще не успели стать дендритами, и частицы, которые уже начали превращаться в дендриты. Позднее они тоже принимали форму плоских дендритов.

Если кристаллы изначально имеют форму куба, то при росте в среде с относительно малым пересыщением они превращаются в прямоугольные параллелепипеды, причем отклонение их формы от кубической имеет случайный характер [44]. При более сложной огранке кристаллы в процессе укрупнения вытягиваются в нити, становятся пластинами или приобретают сложную неравновесную форму [45]. При этом, если пересыщение среды достаточно велико, в системе одновременно присутствуют различные морфологические формы, превращающиеся друг в друга или развивающиеся параллельно. Примером такого морфологического многообразия может быть конденсат паров углерода, который всегда в некотором количестве содержит кристаллы графита, частицы фуллерена и фуллерида, моно- и полислоистые нанотрубки, частицы аморфного углерода, а иногда и нанокристаллы алмаза [46]. Другой пример приведен на рис. 4.16 [47].

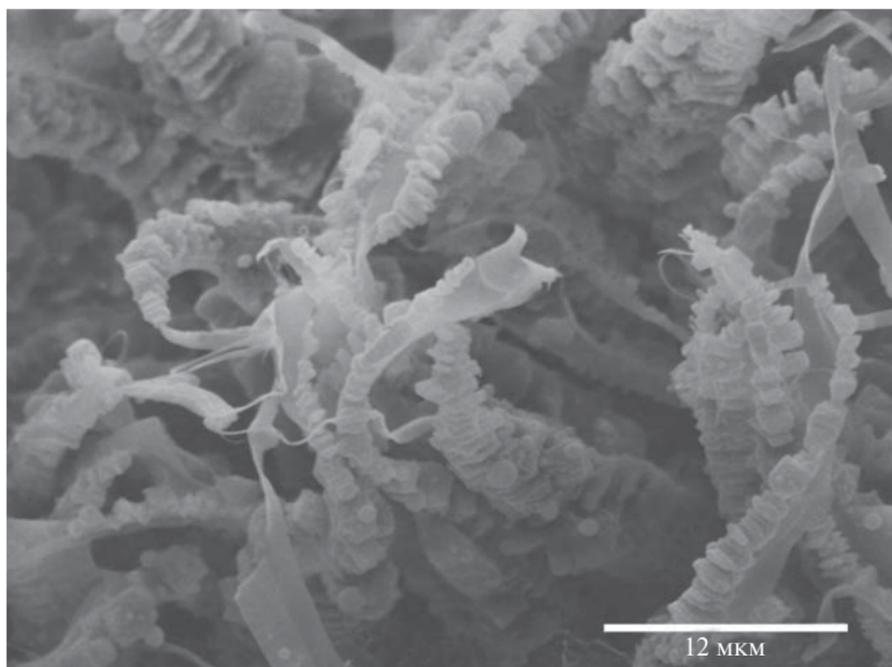


Рис. 4.16. Электронно-микроскопический снимок частиц конденсата, образовавшегося при охлаждении пара тетрахлорида циркония на стеклянной подложке.

Ростовая разупорядоченность

Растущие кристаллы имеют неравновесные структурные дефекты, количество которых возрастает по мере ускорения роста. Распространенным ростовым точечным дефектом являются вакантные узлы кристаллической решетки кристаллов. В микрокристаллах неорганических веществ ростовых вакансий может быть так много, что нарушается дальний порядок расположения атомов, а их подвижность в объеме микрокристаллов становится близкой к подвижности у аморфных тел. На это указывают многочисленные данные о скоростях диффузии в микрокристаллы, в объеме которых атомы мигрируют по вакансионному механизму, в процессе или тотчас после их роста. Например, микрокристаллы BaSO_4 , выросшие в водном растворе с пересыщением $\xi_0 = 5 \cdot 10^3$ при 300 К, тотчас после прекращения роста характеризуются подвижностью ионов бария и сульфата, соответствующей коэффициенту диффузии D_V в объеме микрокристаллов порядка $10^{-25} \text{ м}^2/\text{с}$. Это значение на 8 порядков больше коэффициента самодиффузии у кристаллов с равновесной

дефектностью [48]. Ионы Sr, захваченные этими микрокристаллами из раствора, диффундируют в их объеме при той же температуре с коэффициентом диффузии $D_V = 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, который на 8–9 порядков превышает коэффициенты диффузии атомов в совершенном кристалле [49]. Поскольку стронций, барий и сульфатные группы диффундируют в кристаллах BaSO_4 по вакансионному механизму, то, судя по величине D_V , вакансий в растущих кристаллах сульфата бария на 8 порядков больше, чем при тепловом равновесии.

Тотчас после прекращения роста эти вакансии распределены по объему микрокристаллов. В дальнейшем они диффундируют к поверхности, где заполняются ионами Ba^{2+} и SO_4^{2-} , поступающими из раствора [48]. Происходит это относительно быстро, так что уже через небольшое время после прекращения роста ростовые вакансии становятся незаметными. Время ликвидации ростовых вакансий особенно мало у кристаллов нанометрового размера, вследствие чего при наблюдении в атомно-силовом или туннельном микроскопе атомного разрешения нанокристаллы выглядят обычно совершенными.

Появление ростовых вакансий в объеме кристаллов указывает на то, что на поверхности каждого растущего кристалла действует источник вакансий, часть которых сохраняется в объеме кристалла. Генерирование вакансий при росте кристаллов из пара выявлено на примере монокристалла титаната стронция SrTiO_3 [50–52]. При этом использовался метод дифракции отраженных высокоэнергетических электронов (метод RHEED), дающий возможность следить за укрупнением кристаллов *in situ*, а также метод сканирующей просвечивающей микроскопии высокого разрешения в вариантах спектроскопии энергетических потерь электронного пучка (метод EELS) и малоугловой круговой микроскопии темного поля (метод LAADF). Данные методы позволили определять число вакансий в каждом отлагающемся монослое. Наблюдения показали, что если совершенный монокристалл SrTiO_3 растет из пара, образованного лазерным испарением другого монокристалла этого же состава, причем в паре содержится кислород при парциальном давлении $6 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ при температуре 1020–1070 К, то на поверхности кристалла последовательно отлагаются мономолекулярные слои высотой в одну элементарную ячейку кристаллической решетки титаната (данные методов RHEED и LAADF). При этом, согласно данным метода EELS, в отлагающихся слоях атомов титана больше, чем атомов кислорода, на величину, соответствующую доле кислородных вакансий

$$W = 0,01 - 0,054.$$

Величина W зависит от парциального давления кислорода в среде и при постоянном давлении во всех слоях колеблется с амплитудой колебаний, достигающей 20–30% от средних значений. Таким образом, флуктуации концентрации вакансий имеют макроскопический масштаб.

Доля вакантных узлов кислородной подрешетки в каждом монослое практически не изменяется в процессе роста. Это указывает на относительно малую подвижность вакансий, а следовательно, на то, что они перешли в объем выросшего вещества, т. е. унаследовались монокристаллом, где их возможность движения ограничена.

При выращивании некоторых металлических кристаллов из расплава в их объеме остается так много вакансий, что кристаллы после прекращения роста в заметной степени сжимаются. Это приводит к послеростовому движению дислокаций, описанному в работе [53].

4.6. Движение растущих кристаллов

Если кристалл находится в насыщенном растворе или паре в незакрепленном состоянии, то он оседает в поле тяжести, сносится потоками среды и участвует в броуновском движении. Интенсивность каждого из этих видов движения кристалла определяется его массой и формой, а также плотностью и вязкостью среды. Если же среда становится пересыщенной и кристалл начинает расти, то он приходит в дополнительное движение, интенсивность которого зависит от скорости его роста [54, 55]. Это дополнительное движение (ростовое движение) малозаметно в вязких средах, существенно в парах высокого пересыщения в наземных условиях и может быть доминирующим в невесомости. Наличие ростового движения доказано в результате лабораторных наземных наблюдений за кристаллами в реакторе сбрасывания (рис. 4.17). По-видимому, оно имело место и в «космических» экспериментах с кристаллами, растущими при микрогравитации на ракете вертикального взлета.

Наземные эксперименты проводили следующим образом. Верхнюю часть реактора сбрасывания (фор-реактора) заполняли чистым воздухом с определенной температурой и влажностью, а нижнюю часть (реакционную камеру) заполняли чистым сероводородом с той же температурой. В фор-реактор вдували порцию специально приготовленных микрокристаллов нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ размером $\bar{l} = 40\text{--}60$ мкм, стараясь распределить их по всему объему фор-

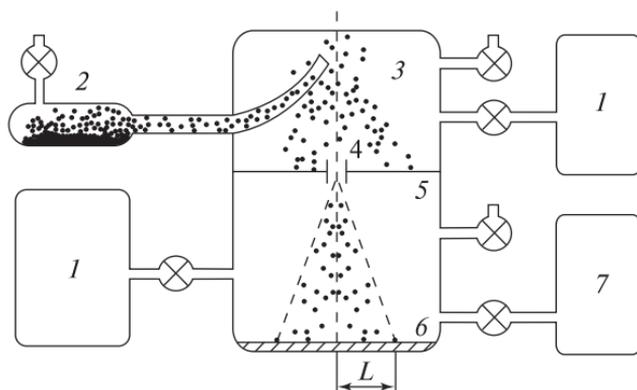
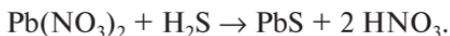


Рис. 4.17. Схема лабораторного реактора сбрасывания.

1 — кондиционер воздуха, 2 — устройство для ввода микрокристаллов, 3 — фор-реактор, 4 — вводной канал, 5 — реакционная камера, 6 — коллектор микрокристаллов, 7 — источник сероводорода.

реактора. После вдува кристаллы падали на дно фор-реактора и часть из них попадала в канал, соединяющий фор-реактор с реакционной камерой. Количество введенных микрокристаллов и диаметр канала подбирали такими, чтобы вероятность одновременного попадания двух частиц в канал была малой. Пройдя по каналу, каждый микрокристалл попадал в реакционную камеру, пролетал через нее и фиксировался на дне камеры в точке падения. В период пролета микрокристалл взаимодействовал с сероводородом по реакции



При этом на его поверхности зарождались и росли наночастицы сульфида свинца, в результате чего микрокристалл приобретал свойства растущего кристалла. Пролетая через реакционную камеру, микрокристалл перемещался не только по вертикали, но и горизонтально относительно поверхности земли, что приводило к отклонению точки падения кристалла от проекции центра канала на дно камеры. По этому отклонению можно было определить скорость движения микрокристалла по горизонтали, усредненную по времени пролета. Распределение микрокристаллов по скоростям смещения в горизонтальном направлении при падении в сероводороде приведено на рис. 4.18. Там же показано «фоновое» распределение, определенное по той же методике, но при заполнении реакционной камеры воздухом. Как видно, фоновое распределение, характеризующее нерастущие микрокристаллы, существен-

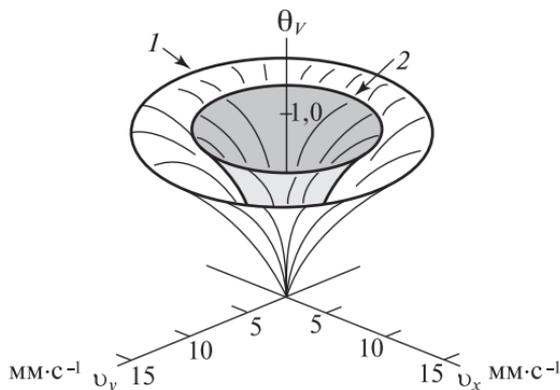


Рис. 4.18. Интегральное распределение микрокристаллов нитрата свинца по скоростям движения в реакционной камере. θ_V — доля микрокристаллов, у которых составляющие скорости движения вдоль осей x и y не превышают v_x и v_y одновременно. 1 — движение в атмосфере сероводорода, 2 — движение в чистом воздухе.

но отличается от распределения растущих частиц, что доказывает наличие дополнительного движения растущих кристаллов.

Эксперименты при микрогравитации проводили по другой методике [56]. Кристаллизатор с подвижной стенкой, позволяющей быстро изменять его объем, устанавливали на ракете вертикального взлета, которая обеспечивала семь минут невесомости через некоторое время после запуска. Кристаллизатор заполняли насыщенным паром уротропина. В начале периода невесомости в кристаллизатор вводили кристаллы уротропина. Тотчас после этого стенки кристаллизатора раздвигали, что приводило к охлаждению пара, который становился пересыщенным, вследствие чего кристаллы начинали расти. В кристаллизатор вводили также инертные тела (неспособные к росту), размер которых был близок к размеру кристаллов. За поведением кристаллов и инертных тел следили с помощью многоканальной видеосистемы, позволяющей регистрировать траекторию движения частиц в течение всего периода невесомости. Как оказалось, в период невесомости часть тел интенсивно двигалась по спиралевидной траектории. Анализ показал, что спиралевидное движение характерно для растущих кристаллов и не может быть отнесено к инертным телам. Поэтому можно утверждать, что кристаллы уротропина находились в интенсивном спиралевидном движении, обусловленном их ростом.

Ростовое движение кристаллов объясняется следующими обстоятельствами. При росте любого кристалла его поверхность поглощает вещество среды различными участками. У совершенного кристалла вещество преимущественно поглощается там, где в данный момент наиболее интенсивно укрупняется двумерный кластер. У кристалла с дефектами доминирует поглощение там, где имеются выходы винтовых дислокаций на поверхность кристаллов. У кристалла, покрытого гранями с разным атомным рельефом, преобладает поглощение быстрорастущими гранями и т. д. Вследствие такой неравномерности поток импульса через разные участки поверхности оказывается неодинаковым. На участках, которые в данный момент не поглощают вещество, кристалл получает импульс торможения сталкивающихся с ним молекул среды и импульс отдачи от молекул, которые отразились от кристалла после столкновения. На участках, которые поглощают вещество, кристалл недополучает импульс отдачи от тех молекул, которые вместо того чтобы отразиться, встраиваются в решетку кристалла. В итоге поток импульса через любой участок не компенсируется потоком импульса через участок-антипод и кристалл переходит во вращательно-поступательное движение, сопровождающее его рост. Такое движение наблюдается не только при росте кристаллов, но и при других процессах, сопровождающихся локальным поглощением газа (рис. 4.19).

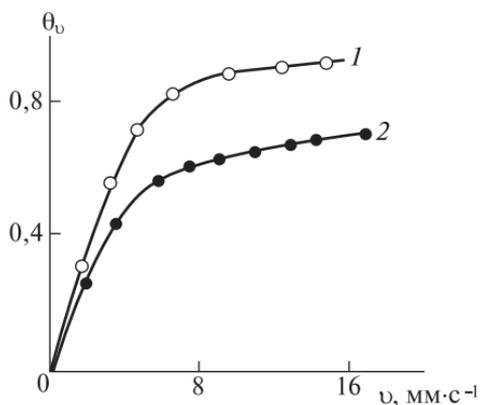


Рис 4.19. Распределение зерен Al_2O_3 по скоростям движения в парах воды.

θ_0 — доля зерен, скорость движения которых в горизонтальном направлении меньше ν . Парциальное давление пара, кПа: 1 — 2,0; 2 — 3,0.

Литература

1. *Strikland-Constable R.F.* Kinetics and Mechanism of Crystallization. N.Y., Acad. Press, 1968.
2. *Чернов А. А.* Современная кристаллография. Т. 3. — М.: Наука, 1980.
3. *Hoareau A., Cabaud B., Melinon P.* Surf. Sci., 1981, **106**, 125.
4. *Muhlbach J., Pfau P., Sattler K., Recknagel E.* Z. Phys. B, 1982, **47**, 233.
5. *Pope M.T., Muller A.* Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1991, **30**, 34.
6. Handbook of Porous Solids (Eds Schuth F., Sing K.S.W., Weitkamp J.). Wiley-VCH Verlag, Germany, 2002.
7. *Gvozdev N. V., Rasshkovich L. N., Yaminsky I. V.* Macromol. Symp., 2000, **160**, 49.
8. *Alexandru M. V., Berbecaru C., Grancea Al., Iov V. J.* Cryst. Growth, 1996, **166**, 162.
9. *Rasshkovich L. N., Shekunov B. Yu.* J. Cryst. Growth, 1990, **100**, 133.
10. *Pina C. M., Becker U., Risthaus P., Bosbach D., Putnis A.* Nature, 1998, **395**, 483.
11. *Higgins S. R., Bosbach D., Eggleston C. M., Knauss K. G. J.* Phys. Chem. B, 2000, **104**, 6978.
12. *Козлова О. Г.* Рост и морфология кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1980.
13. *Chernov A. A., Rasshkovich L. N., Yaminsky I. V., Gvozdev N. V.* J. Phys. Condens. Matter, 1999, 9984.
14. *Obretenov W., Bostanov V. J.* Cryst. Growth, 1992, **121**, 495.
15. *Комаров В. Ф., Северин А. В., Мелихов И. В.* Кристаллография, 2000, **45**, 364.
16. *Bowles R. S., Kolstad J. J., Calo J. M., Andres R. P.* Surf. Sci., 1981, **106**, 117.
17. *Melikhov I. V., Kozlovskaya E. D., Berliner L. B., Prokofiev M. A.* J. Colloid. Interface Sci., 1987, **117**, 1.
18. *Kaischew R., Budevski E.*, Contemp. Phys., 1967, **8**, 489.
19. *White E. T., Whright P. G.* Chem. Eng. Prog. Sympos., 1971, **67**, 81.
20. *Мелихов И. В., Белоусова М. Я., Руднев Н. А., Булудов Н. Т.* Кристаллография, 1974, **19**, 784.
21. *Fruerip D. J., Bauer S. H.* J. Phys. Chem., 1977, **81**, 1007.
22. *Melikhov I. V., Saporin G. V., Bozhevovnov V. E., Obiden S. K., Kulechova O. V.* Scanning, 1991, **13**, 358.
23. *Мелихов И. В., Козловская Э. Д., Кутенов А. М. и др.* Концентрированные и пересыщенные растворы. — М.: Наука, 2000. С. 3.
24. *Мелихов И. В., Меркулова М. С.* Сокристаллизация. — М.: Наука, 1975.
25. *Taskinen M., Soranen M., Lipsanen H., Tulkki J., Tuomi T., Ahopelto J.* Surf. Sci., 1997, **376**, 60.
26. *Robba D., Ori D. M., Sangalli P.* et al. Surf. Sci., 1997, **380**, 311.
27. *Meyerheim H. L., Zajonz H., Mozitz W., Robinson I. K.* Surf. Sci., 1997, **381**, 1551.
28. *Мелихов И. В., Киркова Е. К., Бабаян С. Г.* Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. — М.: Наука, 1965. С. 34.
29. *Мелихов И. В., Бабаян С. Г.* Радиохимия, 1964, **6**, 153.
30. *Мелихов И. В., Меркулова М. С.* Радиохимия, 1964, **6**, 5.
31. *Nyvtl J., Ulrich J.* Admixtures in Crystallization. Weinheim, VCH, 1995.

32. *Пфанн В.* Зонная плавка. — М.: Мир, 1970.
33. *Лебедев В. Ю., Бердоносков С. С., Мелихов И. В.* Проблемы химии и применения бета-дикетонатов металлов. — М.: Наука, 1982. С. 121.
34. *Никитин Б. А.* Избранные труды. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956.
35. *Trumbor F. A.* Bell Syst. Techn. J, 1960, **39**, 205.
36. *Хилсум К., Роуз-Инс А.* Полупроводники типа A_3B_5 . — М.: Мир, 1963.
37. *Хлопин В. Г.* Избранные труды Т. 1. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
38. *Коришунов И. А., Пахомов Л. Г.* Радиохимия, 1969, **11**, 132.
39. *Бердоносков С. С., Мелихов И. В., Баронов С. Б., Кузьмичева Ю. В., Бердоносков Д. Г.* Доклады РАН, 2002, **383**, 62.
40. *Darby T. P., Wayman C. M. J.* Cryst. Growth, 1985, **29**, 98.
41. *Anton R., Scheiderein I.* Phys. Rev. B, 1998, **58**, 13874.
42. *Kaiser B., Stegemann B., Kaukel H., Rademann K.* Surf. Sci, 2002, **496**, 218.
43. *Мелихов И. В., Вукович Ж.* Теор. основы хим. технол, 1972, **6**, 163.
44. *Мелихов И. В., Небылицын Б. Д.* Рост кристаллов. Изд-во Ереванского ун-та, 1977. Т. 12, с. 103.
45. *Мелихов И. В., Келебеев А. С.* Кристаллография, 1979, **24**, 410.
46. *Harris P. J. F.* Carbon Nanotubes and Related Structures. Cambridge, Cambridge Univ. Press., 1999.
47. *Бердоносков С. С., Мелихов И. В., Лебедев В. Я.* Высокочистые вещества, 1987, **1**, 75.
48. *Мелихов И. В., Вукович Ж., Небылицын Б. Д.* Журн. физ. химии, 1972, **46**, 1952.
49. *Мелихов И. В., Вукович Ж.* Радиохимия, 1973, **15**, 476.
50. *Pellegrino L., Pallecchi I., Merre D., Bellingeri E., Siri A.S.* Appl. Phys. Lett., 2002, **81**, 3849.
51. *Muller D. A., Grazul J. J.* Electron. Microsc., 2001, **50**, 219.
52. *Muller D. A., Nakagawa N., Ohtomo A., Grazul J. L., Hwang M. Y.* Nature, 2004, **430**, 657.
53. *Ismail-Beigi S., Arias T.* Phys. Rev. Lett., 2000, **84**, 1499.
54. *Симонов Е. Ф., Ведерников А. А., Мелихов И. В.* Вестник МГУ. Сер. хим., 1996, **37**, 166.
55. *Мелихов И. В., Симонов Е. Ф., Божевольнов В. Е.* Журн. физ. химии, 1998, **72**, 2307.
56. *Willneff J., Maas H.-G., IAPRS. V. 33.* Amsterdam, 2000.

Глава 5

Стадия агломерации

Агломерация происходит при образовании любого вещества, и начинается она тотчас после зарождения первых частиц. Однако она становится заметной только после накопления в системе достаточно большого числа частиц, когда вероятность встречи и срастания частиц становится соизмеримой с вероятностью их молекулярного роста. При этом интенсивность агломерации связана со скоростью зарождения. Чем выше скорость зарождения и, следовательно, больше частиц формируется к концу стадии роста, тем интенсивнее агломерация. Однако и в системах, где имеется относительно малое число частиц, агломераты также существенно влияют на свойства вещества.

Практически во всех природных, промышленных и лабораторных процессах, приводящих к твердому веществу, доля агрегированных частиц оказывается значимой, а иногда и доминирующей [1, 2].

На рис. 5.1 изображены частицы водной суспензии сульфата бария, полученной путем сливания растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4 , после выдерживания в потоке в течение 20 мин при 300 К [3]. Как видно, большинство первичных кристаллов сульфата бария собрано в агломераты сложной формы вплоть до кольцевидной. На рис. 5.2 видны агломераты оксида алюминия, образовавшиеся при взаимодействии паров $AlCl_3$ и воды в потоке аргона [4]. Форма этих агломератов отражает основные процессы, которые предшествовали превращению их в замкнутые или почти замкнутые цепи сросшихся частиц. Судя по форме агломератов, составляющие их частицы изначально зарождались и росли независимо друг от друга в виде сфероидов. Объединение двух из них в агрегат произошло в момент, когда скорость молекулярного роста частиц была достаточно велика. Они продолжали расти в составе агрегата, что привело к отклонению каждой из них от сферической. Позднее к агрегату присоединялись новые сфероиды. Они также прирастали к частицам агрегата и продолжали рост, но уже с меньшей скоростью, что значительно меньше изменяло их форму. В составе агрегата они оставались почти сферами, слегка искаженными тем, что поверхность, которой они срастались, выбывала из роста. Сфероиды, присоединившиеся последними, не изменяли формы и прирастали медленно. Эти частицы до прирастания сохраняли возможность перемещаться по поверхности ранее приросших частиц. В результате этого агрегат превращался в цепь, центральные звенья которой срастались и были неподвижными, а пери-

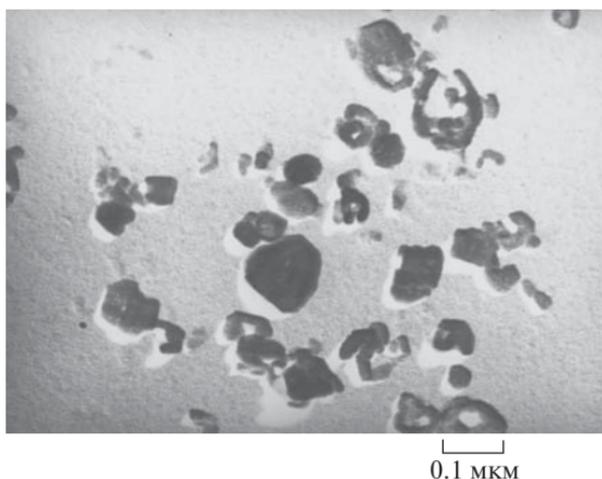


Рис. 5.1. Агломераты нанокристаллов сульфата бария, образовавшихся в водном растворе с высоким исходным пересыщением [3];
 $\xi_0 = 10^4$, $T = 300$ К, $Re = 10^4$, $t = 10^5$ с.

ферийные части могли «блуждать» в пространстве до тех пор, пока не замыкались в кольцо. Таким образом можно объяснить все особенности форм агломератов, изображенных на рис. 5.2. На рис. 5.3 показаны особенности агрегирования наночастицы с микрокристаллом. Процессы, обуславливающие перечисленные морфологические особенности агломератов, выявлены и исследованы во многих системах, что дает возможность составить представление о том, как реализуется стадия агломерации.

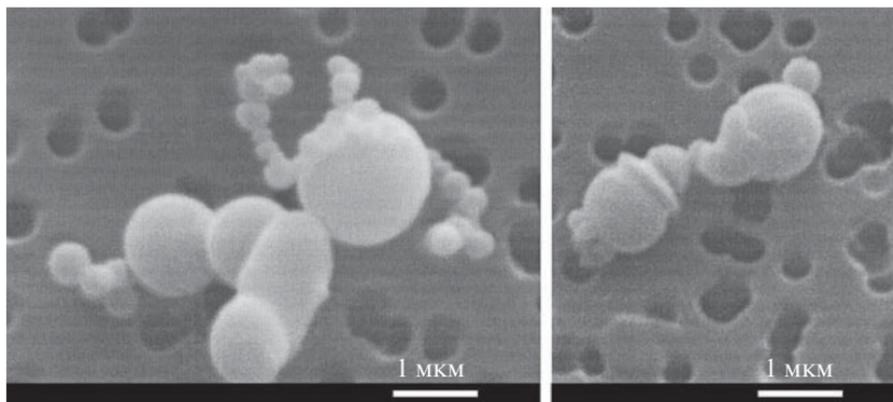


Рис. 5.2. Агломераты наночастиц Al_2O_3 , сформировавшиеся в результате гидролиза паров $AlCl_3$ в атмосфере аргона [4].

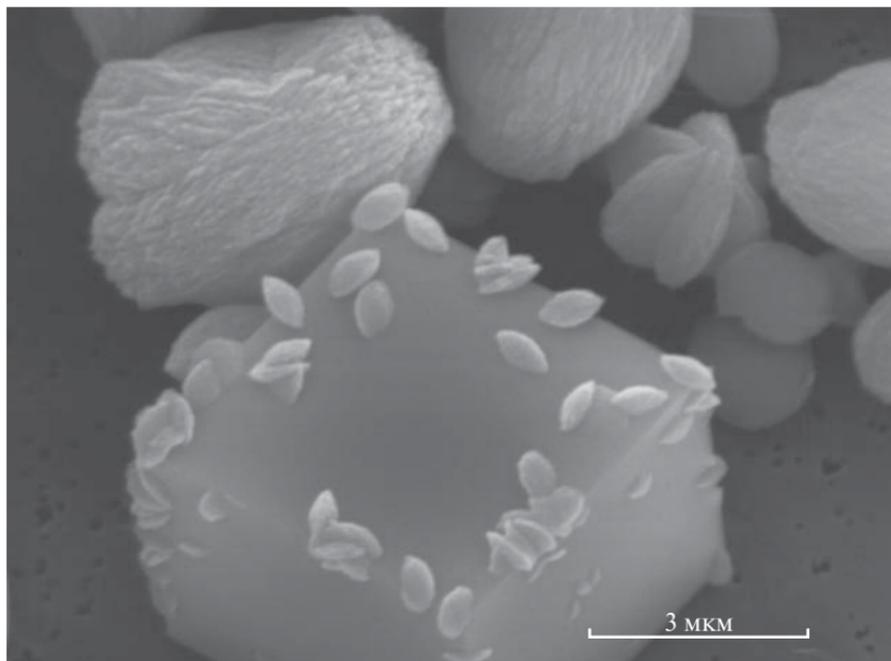


Рис. 5.3. Агломераты и микрокристалл CaCO_3 , выделившиеся из водного раствора.

5.1. Элементарные акты агломерации

Обычно агломерация происходит в потоке среды в поле тяготения, когда все индивидуальные частицы и агрегаты одновременно сносятся потоком, оседают в поле тяжести и находятся в броуновском и ростовом движении. Каждый из этих видов движения вносит вклад в вероятность столкновения частиц друг с другом. При любом столкновении частицы сближаются, входят в контакт, находясь в контакте, некоторое время перемещаются относительно друг друга в поиске места с наибольшей прочностью их связи, а затем либо срстаются друг с другом, либо расходятся.

Простейшие проявления перечисленных процессов наблюдаются при образовании агломератов на стенках системы или на специально введенных в нее макротелах.

Формирование первичных агрегатов

При образовании первичных агрегатов в поведении твердых тел прослеживается аналогия с поведением макромолекул [5, 6]. Как и

в описанном выше случае белка апоферритина, первичный агрегат формируется в результате последовательного слипания тел, причем устойчивость агрегата возрастает при увеличении его размера столь существенно, что можно говорить о замедленном образовании зародышей агрегатов, а именно наименьших упорядоченных агрегатов, способных к относительно быстрому укрупнению [7]. Скорости зарождения и укрупнения агрегатов зависят от того, насколько различаются по размеру и форме тела, входящие в их состав. Если тела имеют примерно одинаковые размер и форму, то зародыши упорядоченных агрегатов образуются и укрупняются относительно быстро. Если же коэффициент вариации их размера превышает 0,05–0,07, то образование и рост зародышей резко замедляются [8]. Это приводит к тому, что скорость агломерации оказывается зависящей от вида функции распределения первичных частиц по размеру. Если в конце стадии роста функция распределения $\phi(l,t)$ близка к дельта-функции (твердая фаза монодисперсна), то образование первичных агрегатов (а потом и агломератов) происходит значительно быстрее, чем при полидисперсной твердой фазе. Это установлено при изучении *in situ* образования коллоидных кристаллов различных веществ на разнообразных подложках [9, 10].

Характерной особенностью образования является зависимость силы притяжения частиц, обуславливающей стабильность агрегатов, от состава среды [11, 12]. Молекулы среды, адсорбированные на поверхности частиц, могут существенно уменьшить или увеличить силу притяжения, что показано в результате прямых измерений этой силы [13, 14]. При этом под влиянием адсорбированных молекул сила притяжения может флуктуировать в широких пределах. Сила, которую необходимо приложить к агрегату, чтобы оторвать одну из его частиц от другой частицы, измеряли, например, в атомно-силовом микроскопе, где в качестве одной из частиц выступало острие микроскопа, к которому «пришиты» молекулы стрептовидина, а в качестве другой частицы — пластина, покрытая монослоем молекул стрептовидина. Измерения повторяли много раз при неизменных макроусловиях. Однако при каждом повторе спонтанно случайным образом изменялось состояние наноострия и монослоя, имитируя флуктуации состояния частиц при разрушении агрегата. Сила оказалась нормально-распределенной при высоком коэффициенте вариации.

Простейший маршрут образования первичных кластеров реализуется на поверхности совершенного макрокристалла, который находится в стационарном потоке жидкости, содержащей микрокристаллы и хорошо смачивающей все твердые тела системы. Каждый микрокристалл, попавший на поверхность макрокристалла, притягивается к нему силами межмолекулярных взаимодействий и прижимается силой веса. Однако кристаллам не удастся «мгновенно» войти в молекулярный контакт. Для этого им необходимо «выдавить» жидкость из разделяющего их пространства, что происходит медленно. Молекулярному контакту препятствует также ростовой рельеф на поверхности обоих кристаллов. В итоге между кристаллами остается микрозазор, заполненный жидкостью, что обеспечивает микрокристаллу возможность перемещаться по поверхности макрокристалла под влиянием потока.

Давление потока на разные грани микрокристалла неодинаково. На грань, на которую набегает поток (фронтальная грань), оно всегда больше, чем на противоположную (тыльную) грань (рис. 5.4), так что на микрокристалл действует сдвиговая сила, под влиянием которой он скользит по поверхности макрокристалла [15]. Давление потока неравномерно распределено по поверхности микрокристалла, так что сдвиговая сила сопряжена с моментом силы, который стремится перекачивать микрокристалл на подложке.

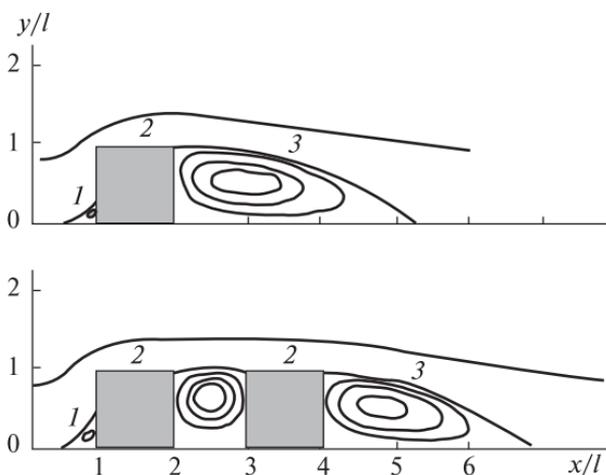


Рис. 5.4. Стационарные потоки жидкости около кристалла, находящегося на поверхности подложки при $Re = 10$ [21]. 1 — фронтальный вихрь, 2 — кристалл, 3 — тыльный вихрь, x, y — пространственные координаты, l — размер кристалла.

Если на поверхности макрокристалла имеется выступ, то скольжение прекращается, когда микрокристалл достигает выступа. Вблизи выступа площадь поверхности контакта микро- и макрокристалла возрастает, что приводит к увеличению силы их связи, а следовательно, и сопротивления скольжению. Кроме того, поток прижимает микрокристалл к выступу. В итоге скорость скольжения снижается. Далее микрокристалл может «взобраться» на выступ или «перекатиться» через него, но для этого нужны более мощные воздействия. В их отсутствие микрокристалл фиксируется на выступе. Если на подложке имеется несколько микрокристаллов, то на выступе может скопиться их группа. И если микрокристаллы этой группы в дальнейшем срываются, то на подложке образуется двумерный агломерат.

Образованию двумерных агломератов способствует гидродинамическое взаимодействие кристаллов на подложке [16]. Поток обтекает одиночный микрокристалл так, что около его фронтальной грани образуется вихрь, объем которого увеличивается по мере возрастания скорости потока. При увеличении этой скорости выше определенного рубежного значения у тыльной грани образуется второй (тыльный) вихрь, объем которого также нарастает по мере возрастания скорости потока. Если кристаллов на подложке мало, то вихри каждого из них не влияют на обтекание других кристаллов потоком, т. е. между ними нет гидродинамического взаимодействия. Если же кристаллов так много, что расстояние между ними оказывается меньше, чем длина тыльного вихря, то вихри соседних кристаллов обобщаются. Между соседними кристаллами образуется единый вихрь, стремящийся их сблизить. Обобщенный вихрь представляет собой проявление гидродинамического взаимодействия кристаллов, способствующего образованию агрегатов.

Перечисленные выше явления и процессы не гипотетические. Они обнаружены и детально исследованы при изучении адгезии, трения и износа при движении твердых тел, очистки жидкостей или газов от твердых примесных частиц [17–18]. Все эти явления имеют место и в потоках среды, удаленных от макротел, но там все осложняется вращением тел и их развитыми хаотическими блужданиями.

Срастание кристаллов в агрегатах

Если агрегаты образовались в объеме жидкости, хорошо смачивающей кристаллы и пересыщенной по фазообразующему веществу, то кристаллы в агрегатах растут при длительном сохранении зазора между ними. При малых пересыщениях они растут столь медленно, что концентрация фазообразующего вещества в любой точке потока

и в зазоре одинакова (кинетический режим роста). Тогда при атомарно-гладких контактирующих гранях рост кристаллов не приводит к изменению ширины зазора. В этом случае сужение зазора вследствие отложения вещества на его стенках компенсируется увеличением силы отталкивания вследствие сужения. Поэтому в кинетическом режиме кристаллы, контактирующие атомно-гладкими гранями в смачивающей их жидкости, не срastаются неопределенно долго. Они могли бы срastиться, после того как на поверхности одного из них случайным образом сформировался бы вырост, размер которого соизмерим с шириной зазора. Однако при малых пересыщениях среды и зазорах обычной ширины флуктуации с образованием таких выростов маловероятны. Таким образом, в потоках смачивающей жидкости агрегаты из кристаллов, огранение которых близко к атомарно-гладкому, практически не превращаются в агломераты в слабо пересыщенных средах при зазорах, ширина которых существенно превышает диаметр молекулы. Этот факт был неоднократно подтвержден на примере контакта двух неподвижных кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллов полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и ряда других веществ, находящихся в слабопересыщенном водном растворе [19, 20]. Оказалось, что для срastания неподвижных кристаллов их необходимо направленно нагрузить, т. е. сдавить так, чтобы зазор сузился. Агломерация не происходит также в перемешиваемой суспензии микрокристаллов гипса и полугидрата, поверхность которых усовершенствована в результате длительного старения, если пересыщение раствора не превышает $\xi = 0,05$.

Если поверхность кристаллов имеет рельеф в виде ступеней и «холмиков» роста, то при сближении кристаллов холмики и ступени могут обеспечивать локальный молекулярный контакт кристаллов, хотя ширина зазора на основной поверхности велика. Места таких контактов могут быть активными центрами образования выростов, связывающих кристаллы в агломерат (кристаллизационных мостов), при любых пересыщениях среды.

При высоких пересыщениях среды, при которых кристаллы растут так быстро, что среда не успевает поддерживать пересыщение в зазоре на том же уровне, как вдали от кристаллов, к факторам, обуславливающим срastание, добавляется диффузионный фактор. Вследствие отложения вещества на стенках зазора там развивается градиент концентрации, причем концентрация максимальна у входа в зазор, где формируются выросты, слипание которых приводит к кристаллизационному мосту. На рис. 5.5 приведены результаты

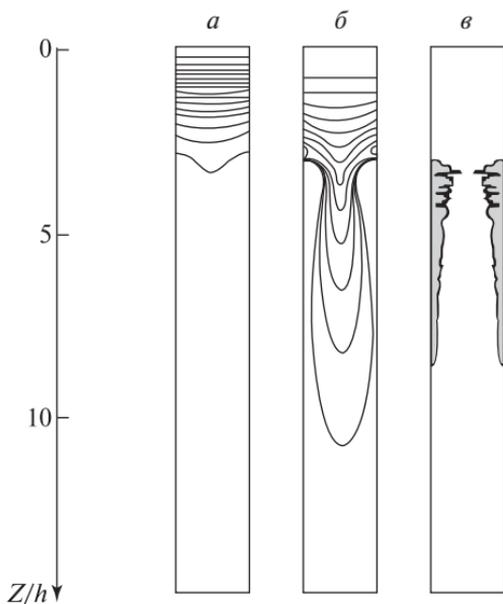


Рис. 5.5. Результаты расчета концентрационного поля и профиля стенок зазора при срастании двух кристаллов, закрепленных на подложке [22]. Безразмерное время срастания $\tau = t\nu/h$ (где ν — скорость потока на входе в зазор, h — исходная ширина зазора) равно: 1 (*а*) и 8 (*б* и *в*). Z — пространственная координата. *а* и *б* — Изоконцентраты, *в* — профиль зазора. Отношение коэффициента диффузии в растворе к его вязкости $Re = 0,5$.

расчета одного из вариантов формирования такого моста [21]. Этот вариант подразумевает, что стенки зазора нарастают в диффузионном режиме роста при наличии множества активных центров роста на каждом малом участке стенок, а пересыщение жидкости и ее гидродинамический напор на входе в зазор поддерживаются постоянными. При этом жидкость в зазоре течет ламинарно в соответствии с уравнением Навье—Стокса, ее температура неизменна, а концентрация фазообразующего вещества в потоке изменяется в соответствии с уравнением конвективной диффузии к поглощающим стенкам, профиль которых изменяется в результате отложения вещества, что влечет за собой изменение скорости потока.

В таких условиях при больших потоках жидкости в зазоре и относительно малых пересыщениях, при которых нарастание граней происходит значительно медленнее, чем вещество поступает в зазор, стенки почти равнодоступны для фазообразующего

вещества и всюду нарастают с одинаковой скоростью G_1 . При этом, чтобы не вызвать декомпенсацию сил притяжения и отталкивания, определяющих ширину зазора, один кристалл смещается относительно поверхности другого кристалла со скоростью G_1 , сохраняя ширину зазора. При высоком пересыщении участки стенок, приближенные ко входу, нарастают быстрее, и у входа в зазор образуются выросты. Образование выростов приводит к сужению входа в зазор и появлению силы отталкивания, которая стремится расширить вход в зазор. Однако если ширина выроста оказывается малой и сила отталкивания недостаточна, чтобы раздвинуть выросты и тем самым достаточно быстро сместить один кристалл относительно поверхности другого, то выросты смыкаются. После смыкания зазор превращается в плоское замкнутое включение раствора в объеме сростка кристаллов. Множество таких включений выявлено при изучении кристаллизации различных веществ из водных растворов [22–24]. На рис. 5.6. изображена частица сульфата бария, выделившаяся из водного раствора при 300 К.

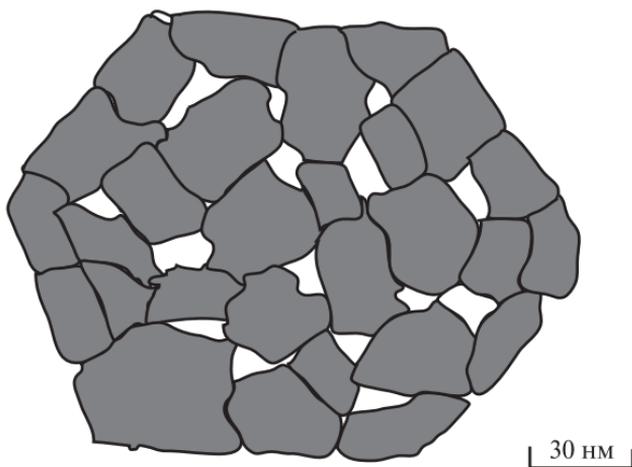


Рис. 5.6. Первичный агломерат из нанокристаллов сульфата бария, образовавшийся в гомогенизированном пересыщенном растворе [3].

$$\xi_0 = 10^4, T = 300 \text{ K}, Re = 10^3.$$

5.2. Кинетика агломерации

Под кинетикой агломерации подразумевается изменение во времени состояния упорядоченных агрегатов, находящихся в среде с изменяющимися свойствами. Состояние каждого агрегата в любой момент времени определяется пространственными координатами \vec{r} и скоростью движения \vec{v} его центра массы, объемом V или эквивалентным размером l (т. е. радиусом сферы, объем которой равен объему агрегата), а также группой «внутренних» параметров, характеризующих состояние каждой из частиц, входящих в агрегат. Параметры состояния агрегата связаны со свойствами среды $\{y_i\}$ кинетическими функциями

$$X_i = f_i(y_i, t),$$

причем кинетику агломерации определяет совокупность кинетических функций для всех параметров состояния, вовлеченных в рассмотрение.

Состояние множества агрегатов определяется совокупностью функций распределения по состояниям для групп (фракций) агрегатов, в каждую из которых входят агрегаты с одинаковым числом n частиц:

$$\psi(X_i, t) = \frac{\partial^p N_n}{\partial X_1 \dots \partial X_p}.$$

Здесь N_n — число агрегатов в данной группе, параметры состояния которых меньше $\{X_i\}$, в единице объема среды, p — число параметров, однозначно определяющих состояние агрегатов данной группы.

Обобщенной характеристикой каждой фракции служит интегральная функция распределения агрегатов данной фракции по их объемам

$$N_{An}(V, t) = \int_{V_M}^V \psi(V, t) dV,$$

где $N_{An}(V, t)$ — число агрегатов с данным n , объем которых меньше V при любых значениях остальных параметров состояния, в единице объема системы, V_M — минимальный объем агрегатов, которые

могут образоваться в системе, $\psi_{nV}(V, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(X_i, t) dX_2 \dots dX_p$ —

функция распределения частиц фракции по $V = X_1$ независимо от того, какие у них значения других параметров состояния.

Обобщенной характеристикой всех агрегатов служит функция

$$N_A(V, t) = \sum_{n=2}^{\infty} N_{An}(V, t).$$

Функция $N_A(V, t)$ для упорядоченных агрегатов кристаллов гидроксипатита [23] приведена на рис. 5.7, а функция $N_A(l)$ для агрегатов нанокристаллов иодида цезия на рис. 5.8 [24]. Эти агрегаты сформировались при интенсивном перемешивании среды и постоянной температуре, что обеспечивало близость условий их образования. Однако они укрупнялись до самых разных размеров, что указывает на существенные флуктуации интенсивности процесса.

Одна из причин таких флуктуаций — вариабельность силы взаимодействия кристаллов друг с другом.

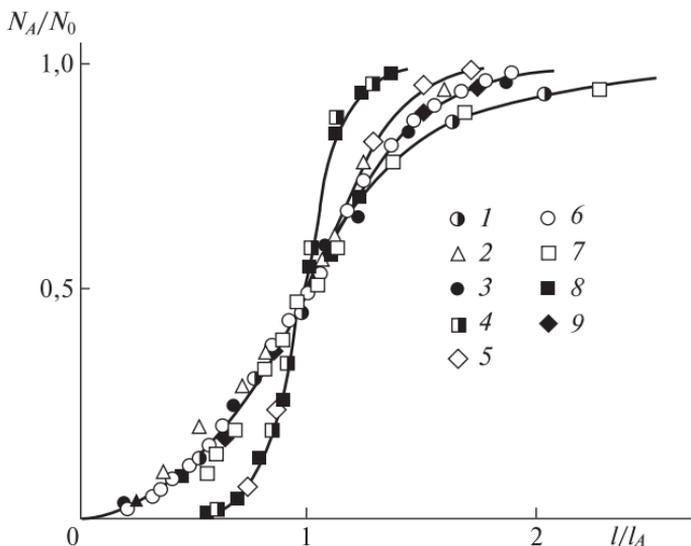


Рис. 5.7. Интегральная функция распределения кристаллов и агрегатов по размеру. N_A — число агрегатов, размер которых меньше l , при общем числе агрегатов в системе N_0 , l_A — нормирующий размер.

Агрегаты формировались в слабо пересыщенном растворе при 300 К и перемешивании суспензии магнитной мешалкой.

Сплошные линии — результат расчета. Первичные кристаллы:

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $l_A = 30$ нм (1); $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $l_A = 1,5$ нм (2); $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $l_A = 23,8$ нм (3); CaF_2 , $l_A = 3,0$ нм (4); BaSO_4 , $l_A = 2,5$ нм (5).

Первичные упорядоченные агрегаты: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $l_A = 4,4$ мкм (6); $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $l_A = 0,2$ мкм (7); CaF_2 , $l_A = 17,5$ нм (8); BaSO_4 , $l_A = 30$ нм (9).

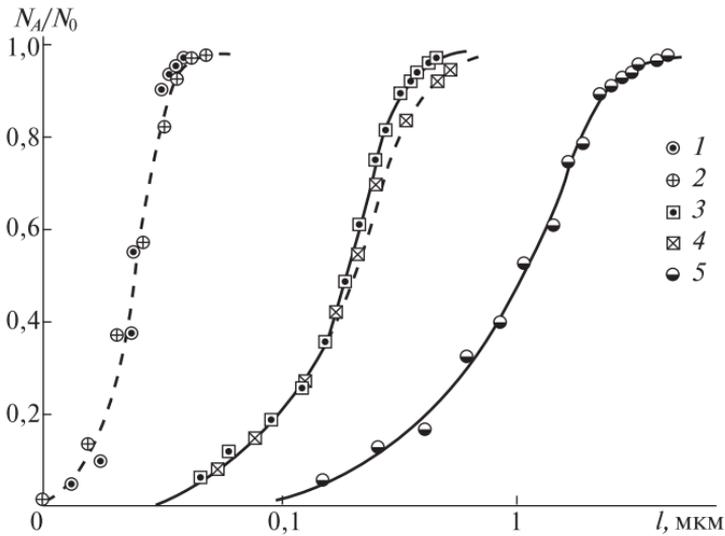


Рис. 5.8. Распределение нанокристаллов и их агрегатов по размеру после конденсации паров иодида цезия и образования хлорида и бромид аммония в атмосфере аргона.

N_A — число частиц данного вида, размер которых меньше l ,
 N_0 — общее число частиц данного вида в системе.

1 — первичные нанокристаллы CsI при 298 К,

2 — первичные нанокристаллы NH_4Br при 298 К,

3 — первичные смешанные агрегаты CsI — NH_4Br при 298 К,

4 — первичные смешанные агрегаты CsI — NH_4Cl при 298 К,

5 — первичные смешанные агрегаты CsI — NH_4Cl при 423 К.

Сплошные и пунктирные линии — результаты расчета.

Данные, представленные на рис. 5.7 и 5.8, указывают на то, что скорость изменения состояния каждой фракции агрегатов можно представить в виде

$$\frac{\partial \Psi_{nV}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial V} \left(D_V \frac{\partial \Psi_{nV}}{\partial V} - G_V \Psi_{nV} \right) + J_{nV} - Q_{nV}, \quad (5.1)$$

где D_V — коэффициент флуктуаций скорости изменения объема агрегатов данной фракции, G_V — скорость направленного изменения их объема, J_{nV} и Q_{nV} — интенсивности прихода агрегатов в данную фракцию из других фракций и ухода агрегатов в другие фракции.

В уравнении (5.1) первый член правой части характеризует изменение состояния фракции в результате процессов внутри нее, а второй и третий члены — в результате взаимодействия агрегатов разных

фракций. Первый член описывает изменения в состоянии агрегатов, которые можно считать непрерывными, а второй и третий члены отражают дискретные изменения. Основные дискретные изменения состояния каждого агрегата происходят в момент его столкновения с другим агрегатом, соизмеримым по размеру с данным агрегатом или превышающим его размер. Столкновения с более мелкими агрегатами также дискретно изменяют состояние агрегата, но «скачок» параметров состояния в этом случае оказывается столь малым, что его можно отнести к непрерывным изменениям. Граница между «малыми» и «большими» скачками условна и зависит от уровня требований к точности описания процесса. Эксперименты показали, что при достаточно точном описании можно учитывать только парные столкновения агрегатов и отнести к малым скачкам те, которые обусловлены агрегатами, удовлетворяющими условию

$$D_V/G_V > 0,1V. \quad (5.2)$$

На рисунках 5.7 и 5.8 приведены результаты решения уравнения (5.1) при выполнении неравенства (5.2), $J_{nV} = Q_{nV} = 0$ и соответствующих краевых условиях. Как видно, опыты с достаточной точностью согласуются с расчетом. Подобное согласие обнаружено и для ряда других систем [25–27].

Соотношение (5.1) отражает связь всех кинетических характеристик агломерации с взаимным расположением частиц на поверхности и в объеме агрегатов, т. е. со структурой агрегатов. Эксперименты показали, что образование агрегатов существенно ускоряется, если на их поверхности появляются устойчивые места локализации, конфигурация которых благоприятна для удержания новых частиц. При большом числе таких мест увеличиваются величины G_V и J_{nV} , а следовательно, и скорости образования агрегатов с упорядоченной структурой.

Это иллюстрирует рис. 5.9, на котором приведены результаты следующих опытов [28]. В термостатированный реактор, заполненный водным насыщенным раствором гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вводили слабоагрегированные кристаллы гипса размером 10–100 мкм. Суспензию интенсивно перемешивали мешалкой при числе Рейнольдса $\text{Re} = 10^4$. Из суспензии периодически отбирали пробы, в которых микроскопическим методом и с помощью счетчика Культера определяли число агрегатов. При этом агрегатом считали любую группу слипшихся кристаллов, которая не разрушалась при реперном механическом воздействии и кристаллы которой перемещались как

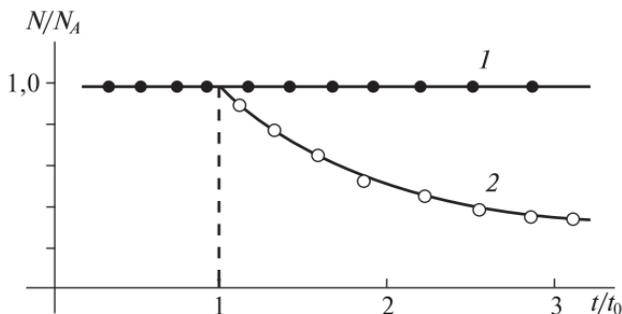


Рис. 5.9. Изменение числа частиц в суспензии кристаллов гипса в водном растворе (насыщенном — 1 и пересыщенном — 2).

N и N_A — текущее и исходное число кристаллов в суспензии, t_0 — момент создания пересыщения. Пересыщение раствора $\xi = 0,25$, $T = 300$ K, $Re = 10^4$.

единое целое в потоке насыщенного раствора. После длительного перемешивания в реактор вводили небольшие количества растворов CaCl_2 и Na_2SO_4 , что делало суспензию слегка пересыщенной по гипсу, а затем продолжали отбирать и анализировать пробы. При этом количество кристаллов и раствора, обираемых в виде проб, было намного меньше того, что было введено в реактор, так что условия столкновений кристаллов в течение всего эксперимента практически не изменялись. Растворы реагентов подавали в реактор непрерывно в виде микроструй, что обеспечивало постоянство пересыщения суспензии. Наблюдения показали, что в насыщенном и слабопересыщенном растворе перемешивание суспензии кристаллов не приводило к заметному изменению числа агрегатов. В реализованных условиях перемешивания каждый кристалл суспензии ежесекундно участвовал примерно в 10^7 столкновениях, но при этом практически все они не приводили к агрегированию. Однако, как только раствор суспензии становился пересыщенным, в суспензии начинали накапливаться устойчивые агрегаты, число которых непрерывно возрастало при соответствующем уменьшении общего числа частиц в системе. Этот факт указывает на то, что за время контакта слипшихся кристаллов в зазоре между некоторыми из них успевали сформироваться зачатки кристаллизационных мостов, достаточно прочные, чтобы не быть разрушенными потоком раствора. Кроме того, вследствие прирастания кристаллов у агрегатов появлялись новые места локализации рядом с приросшими кристаллами. Попав на эти места, кристаллы слипались с большей

вероятностью и на более длительное время, причем рядом с каждым из приросших кристаллов появлялись дополнительные места локализации, число которых зависело от того, как располагались прираставшие кристаллы относительно друг друга. На роль взаимного расположения прирастающих кристаллов указывает рис. 5.10, на котором видно, что к сросшимся более крупным кристаллам гипса смог прирасти только тот кристалл, размер и ориентация которого соответствуют месту локализации между крупными кристаллами [29], т. е. рис. 5.10 иллюстрирует результаты морфологического отбора при образовании агломератов.

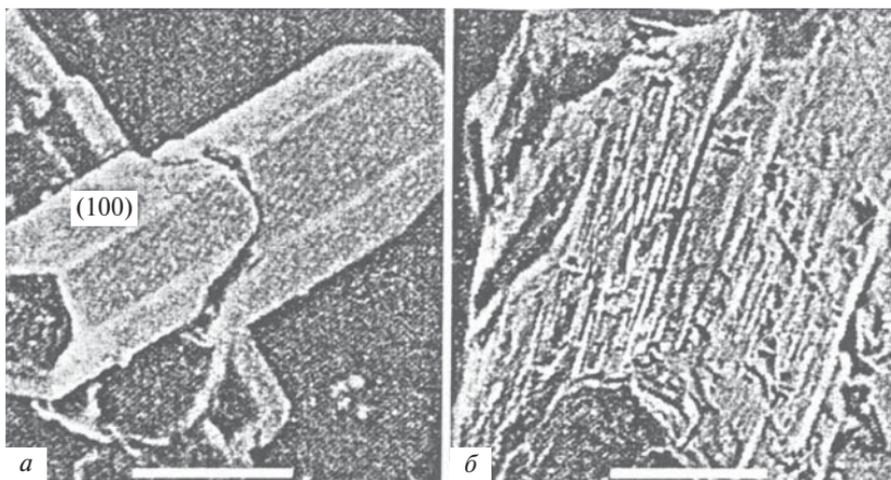


Рис. 5.10. Изображение вторичного агломерата нанокристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, образовавшегося при длительном пребывании в перемешиваемом фосфорнокислом растворе (а), и фигур его травления водой (б). Пересыщение раствора поддерживалось постоянным $\xi = 1,07$, $T = 350 \text{ K}$, перемешивание лопастной мешалкой при $Re = 10^6$. Время образования агломерата $\sim 10^6$ с. Длина риски — 15 мкм.

5.3. Морфологический отбор упорядоченных агрегатов

Простейшей формой морфологического отбора является образование упорядоченных агрегатов из микрочастиц примерно равного размера (коллоидных кристаллов) [30, 32].

Коллоидные кристаллы образуются, например, при оседании микрочастиц диоксида кремния размером $\bar{l} = 0,5 \text{ мкм}$ из водной суспензии на дно реактора, имеющего лунки соответствующего раз-

мера [33]. Как оказалось, если дно реактора не имеет лунок, то при оседании микрочастиц на дне образуется неупорядоченный слой сближенных микрочастиц. Если же на дне имеется система лунок, размер которых соответствует размеру микрочастиц, а в суспензию добавлен глицерин и LiCl ($0,01$ моль/ дм^3), то на дне образуется тело, в объеме которого микрочастицы располагаются, как в кристалле с гранецентрированной кубической решеткой. При этом хлористый литий, адсорбируясь микрочастицей, приводит к сжатию двойного электрического слоя на ее поверхности, что позволяет микрочастицам входить в контакт друг с другом. Глицерин же увеличивает вязкость суспензии и замедляет их оседание. В результате первые микрочастицы, достигшие дна, имеют возможность найти пустую лунку и образовать плоский зародыш коллоидного кристалла. В дальнейшем у микрочастиц появляется время, чтобы реализовать морфологический отбор конфигураций, при которых каждая микрочастица занимает узловое положение в решетке коллоидного кристалла.

Если на ранних стадиях процесса в системе преобладают ограниченные частицы и к ней подводится достаточное количество механической энергии, то на стадии агломерации в системе накапливаются агрегаты из частиц разного размера, которые располагаются относительно друг друга в определенном порядке, в результате чего агрегаты становятся подобны коллоидным кристаллам [3, 29, 34]. При этом часто упаковка частиц в объеме агрегатов приближается к плотнейшей, а их форма стремится к полиэдрической. На рис. 5.10 изображен агрегат, состоящий из кристаллов полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, который сформировался в интенсивном потоке пересыщенного раствора в концентрированной фосфорной кислоте при 350 К [29]. Агрегат укрупнялся в потоке, где непрерывно зарождались первичные кристаллы полугидрата в форме гексагональных призм, которые слипались друг с другом, формируя первичные агрегаты [34]. Среди них преобладали нитевидные формы, в объеме которых первичные кристаллы были ориентированы так, что грани оснований призм ориентировались параллельно друг другу. Со временем нитевидные агрегаты объединялись во вторичные агрегаты, один из которых приведен на рис. 5.10. На рисунке показаны также фигуры кратковременного травления вторичного агрегата водой. По форме данный агрегат трудно отличить от монокристалла, если не принимать во внимание микрорельефа поверхности его «псевдограней». Судя же по фигурам травления, данный агрегат укрупнялся путем слипания нитевидных вторичных агрега-

тов при почти параллельной их ориентации относительно друг друга. Нитевидные частицы пристраивались к агрегату и одновременно удлинялись за счет прилипания к их торцам новых первичных кристаллов, следы зазоров между которыми видны среди фигур травления. При этом частоты слипания нитевидных частиц и прилипания к ним первичных кристаллов были синхронизированы так, что агрегат превращался в полиэдр. Такая синхронизация указывает на то, что каждая нитевидная частица чаще всего присоединялась к ступени, образованной ранее присоединившейся нитевидной частицей, т. е. наблюдается тенденция к послойному агрегированию. При этом вследствие некоторой разориентации нитевидных частиц пористость агрегатов оставалась на уровне $\epsilon = 0,3$.

Если в системе присутствуют кристаллы разных веществ, то на стадии агломерации могут формироваться упорядоченные агрегаты, напоминающие смешанные кристаллы. Такие агрегаты обнаружены в аэрозоле, содержащем нанокристаллы иодида цезия и хлорида аммония [24, 35]. Было установлено, что если в реактор вводить струи аммиака, хлористого водорода и пара CsI, насыщенного при 1500 К, а также инертного газа-носителя, то в реакторе образуются первичные нанокристаллы CsI и NH_4Cl , которые быстро принимают форму прямоугольных параллелепипедов. В потоке газа-носителя эти кристаллы слипаются в смешанные агрегаты (рис. 5.11). В таких агрегатах первичные кристаллы упорядоченно ориентированы, так что области когерентного рассеяния излучения при рентгенографическом исследовании агрегатов оказываются на несколько порядков больше, чем размер первичных кристаллов. Размер же первичных кристаллов внутри и вне агрегатов одинаков, что показано путем наблюдения за первичными кристаллами и агрегатами с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Под влиянием электронного луча микроскопа агрегаты разрушаются, причем из их объема преимущественно испаряется NH_4Cl , что дает возможность судить о том, как располагаются нанокристаллы в объеме агрегатов и каков их размер. Оценки показали, что упорядоченные смешанные агрегаты $\text{CsI} + \text{NH}_4\text{Cl}$ формируются в результате многократных соударений первичных кристаллов с распадом всех разветвленных агрегатов. При этом вероятность того, что первичный кристалл, столкнувшись с агрегатом, встроится в его структуру и не будет впоследствии выброшен в среду, остается на уровне $10^{-5} - 10^{-6}$.

Приведенные примеры показывают, что в потоках жидкостей и газов распространено явление морфологического отбора упорядо-

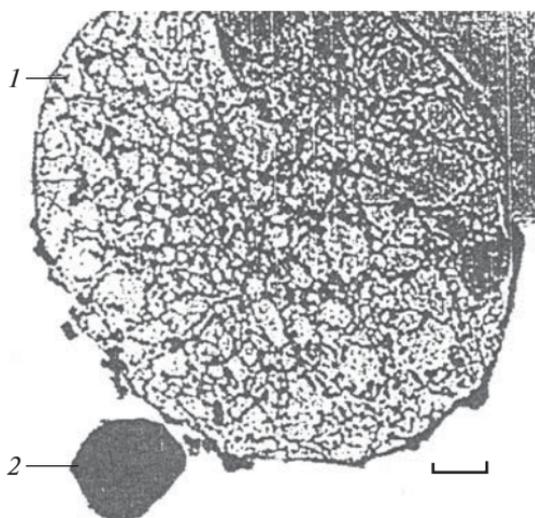


Рис. 5.11. Электронно-микроскопическое изображение агломератов из нанокристаллов CsI и NH_4Cl , образовавшихся в пересыщенных парах этих веществ, после частичного разложения в электронном луче.

1 — нанокристаллы CsI, собранные в цепи; 2 — первичные агломераты нанокристаллов CsI. Риска — 0,2 мкм.

ченных агрегатов, состоящее в том, что на стадии агрегирования в потоках преимущественно разрушаются «рыхлые» агрегаты разветвленной конфигурации и накапливаются упорядоченные агрегаты, стремящиеся принять полиэдрическую форму. Стремясь к полиэдру, плотноупакованные агрегаты укрупняются аналогично росту кристаллов, но путем присоединения не молекул, а первичных кристаллов. Морфологический отбор протекает особенно интенсивно в системах, в которых ширина зазоров между кристаллами в агрегатах увеличена из-за неровностей поверхности первичных кристаллов, а остаточное пересыщение среды, сохранившееся к концу стадии роста, достаточно велико. В таких условиях первичные кристаллы могут достаточно время перемещаться по поверхности друг друга, что увеличивает вероятность распада неупорядоченных агрегатов.

Некоторые особенности морфологического отбора проявляются на примере агломерации на поверхности макрокристалла, находящегося в потоке суспензии микрокристаллов в насыщенной жидкости (см. рис. 5.4, в качестве подложки в этом случае выступает макрокристалл). В этом случае более крупные кристаллы, сблизившиеся с более мелкими, могут перекатываться через них, а самые мелкие подхватываться восходящим потоком на фронтальных гранях крупных кристаллов и

уноситься в среду. Сближение же одинаковых кристаллов обеспечивается «поджимающим» действием вихря, образующегося между кристаллами. В итоге при достаточно большом размере макрокристалла на его поверхности реализуется морфологический отбор парных агрегатов из кристаллов близкого размера под влиянием гидродинамических сил. Аналогичный отбор происходит в потоках суспензий [37, 38]. В результате такого отбора у твердых веществ, полученных путем кристаллизации из турбулентно перемешиваемых сред, широко распространены, а иногда и доминируют агрегаты, составленные из кристаллов близкого размера (рис. 5.12). В потоках суспензий накапливаются агрегаты, образующиеся по принципу «равное объединяется с равным».

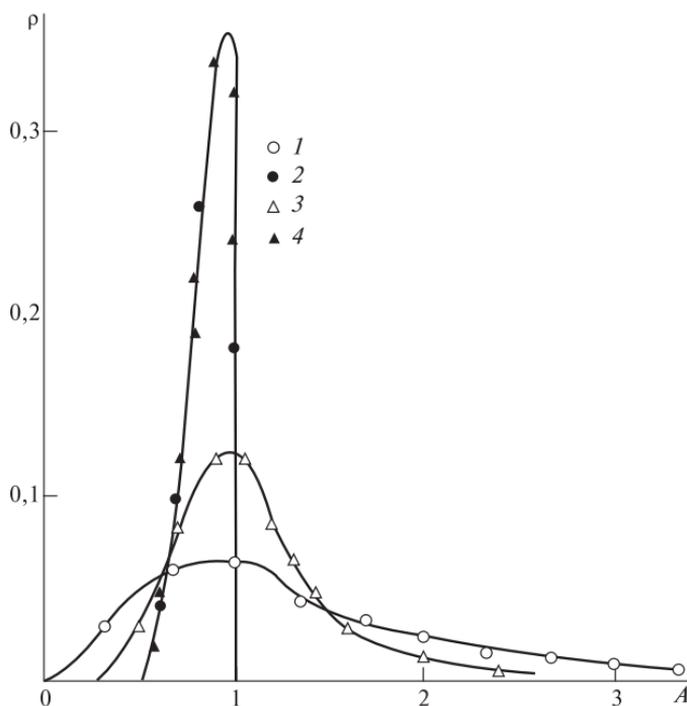


Рис. 5.12. Плотность распределения ρ отдельных кристаллов по размеру (1, 3) и пар кристаллов в агрегатах по отношению размеров составляющих их кристаллов (2, 4).

1, 3 — $A = l/l_V$, 2, 4 — $A = l_1/l_2$ (l — размер кристаллов, l_V — наиболее вероятный размер, l_1 и l_2 — размеры соседних кристаллов в рассматриваемой паре ($l_1 < l_2$)). Суспензии: 1, 2 — кристаллы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в насыщенном водном растворе при 293 К и $\text{Re} = 3 \cdot 10^5$; время агрегации $t = 2 \cdot 10^3$ с, $\bar{l} = 80$ мкм; 3, 4 — кристаллы BaSO_4 в 0,1 М водном растворе KCl при 298 К, $\text{Re} = 2 \cdot 10^4$ с, $t = 3 \cdot 10^2$ с, $\bar{l} = 30$ нм.

5.4. Стадийность агломерации и иерархические структуры

При образовании осадка BaSO_4 в условиях длительного интенсивного перемешивания пересыщенного водного раствора агломерация протекает более чем в три стадии (рис. 5.13). В этом случае тотчас после создания пересыщения в растворе образуются нитевидные нанокристаллы, большая часть которых собирается в кольцевидные первичные агрегаты [3, 25]. При исходном пересыщении раствора $\xi_0 = 10^4$ и 300 К формирование колец завершается за время $t \approx 0,1$ с. К этому времени кольцевидные агрегаты собираются в неупорядоченные флокулы. Кольцевидные агрегаты, собранные во флокулы, являются продуктом первой стадии агломерации. В объеме флокул кольцевидные агрегаты ориентированно слипаются, формируя вторичные агрегаты, форма которых постепенно приближается к призматической. Происходит это значительно медленнее, чем образование флокул, но к моменту $t = 10$ с практически все кольцевидные формы встраиваются во вторичные агрегаты. Эти агрегаты плотноупакованы, хотя в их объеме сохраняются поры, раз-

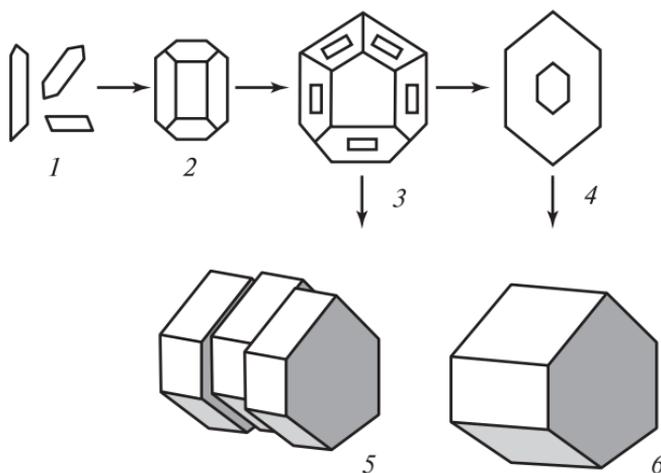


Рис. 5.13. Схема изменения формы частиц сульфата бария в процессе кристаллизации из высокопересыщенного раствора (по данным работ [3, 25]).

1 — исходные нитевидные нанокристаллы, 2 — кольцевидные первичные агрегаты нанокристаллов, 3 и 4 — вторичные кольцевидные агрегаты тотчас после образования и после морфологического упорядочения, 5 и 6 — третичные агрегаты до и после морфологического упорядочения.

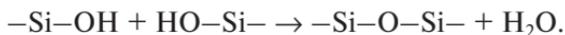
мер которых соответствует размеру кольцевидных форм. Плотнопакетированные призматические агрегаты являются продуктом второй стадии агрегации. Эти агрегаты еще медленнее объединяются в третичные агрегаты, часть которых становятся кольцевидными. Формирование третичных агрегатов — основной процесс третьей стадии агломерации.

Аналогичная стадийность выявлена при осаждении гидроксипатита, карбоната бария и полугидрата сульфата кальция из водных растворов, при конденсации паров углерода и иодида цезия, при образовании нанокристаллов хлорида и бромиды аммония в газовой среде, а также при кристаллизации многих других веществ.

Стадийность характерна также для агломерации частиц аморфных веществ, например для кремнезема, выделяющегося из природных геотермальных вод при их спонтанном выбросе на поверхность земли или при поступлении из скважин, используемых на геотермальных электростанциях [39]. Геотермальные воды, заполняющие трещины и поры в породах на глубине 1–4 км, имеют температуру 500–600 К и сжаты давлением 4–16 МПа. Они являются раствором ортокремниевой кислоты (H_4SiO_4), содержащим до 1,6 г кислоты на 1 кг воды и множество других примесных веществ. При выходе на поверхность в результате уменьшения температуры и сброса давления этот раствор становится пересыщенным, и в нем зарождаются и растут первичные частицы кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), достигающие к концу стадии роста размера $l = 1 - 70$ мкм [40]. Первичные частицы имеют сфероидную форму и столь малы, что образующийся кремнезем рентгеноаморфен. При контакте с твердыми телами первичные частицы закрепляются на их поверхности, образуя пористые слои [41]. Поверхность первичных частиц покрыта слоем гидроксильных групп, часть которых диссоциирует с уходом протонов в среду, что делает частицы заряженными относительно среды. Появление зарядов препятствует объединению первичных частиц в агрегаты и резко замедляет агломерацию.

Однако наличие зарядов приводит к ускорению адсорбции из среды примесных ионов и наночастиц с противоположными зарядами [42]. Если примесным противоионам удастся закрепиться на первичных частицах кремнезема, то вероятность слипания последних возрастает. Первичные частицы с закрепленными противоионами формируют первичные агломераты, которые в результате морфологического отбора принимают форму, близкую к сфероиду или эллип-

соиду. При образовании агломерата из двух первичных частиц силанольная группа (Si—OH) одной частицы взаимодействует с силанольной группой другой частицы с отщеплением молекулы воды и образованием кислородного мостика:



Образование такого мостика возможно при молекулярном контакте частиц, вероятность реализации которого у частиц с закрепленными противоионами значительно больше, чем у остальных частиц. Сами же противоионы в образовании мостика участия не принимают, и потому их можно удалить из агломератов чистой водой. Каждый мостик, скрепивший первичные частицы, существует только определенное время, в результате чего единичный мостик не может скрепить частицы в достаточно прочный агрегат. Для образования же множества мостиков первичные частицы должны быть ориентированы относительно друг друга определенным образом, что также достигается в результате морфологического отбора. Такой отбор приводит к тому, что основная часть первичных частиц оказывается в объеме сфероидов (эллипсоидов), где каждая частица связана с соседями множеством мостиков [43]. Первичные частицы, которым не хватило места в составе сфероидов, со временем закрепляются на поверхности последних, образуя выступы, присоединение к которым других сфероидов значительно более вероятно, чем слипание сфероидов без выступов. Первичные частицы, образующие выступы, являются «мостами», соединяющими сфероиды во вторичные агломераты. Роль первичных частиц как мостов между первичными агломератами во вторичных агломератах подтверждает тот факт, что образование вторичных агломератов ускоряется, если в систему после образования основной части первичных агломератов ввести дополнительное количество первичных частиц.

Эти наблюдения подтверждают, что стадийность агломерации является распространенным свойством фазообразующих систем.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что в системах разной природы образование первичных частиц происходит значительно быстрее, чем первичных агломератов, а последние формируются значительно быстрее, чем вторичные агломераты, и т. д. Это означает, что первичные частицы и агломераты всех поколений изначально не способны к образованию упорядоченных агрегатов. Способность к срастанию с другими частицами они приобретают после относительно медленного «старения». В колле-

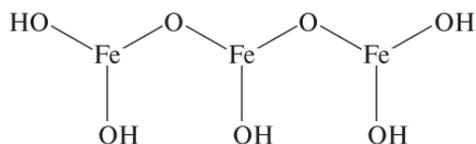
ктиве первичных частиц сравнительно редко появляются частицы, которые приобрели эту способность. Но те, которые ее приобрели, отыскивают друг друга, слипаются в определенном порядке, а затем срастаются. Первичные агломераты также приобретают способность к слипанию друг с другом не сразу. Лишь после «внутреннего» упорядочения они могут слипнуться и срастись.

Конкретных причин замедленности агломерации и механизмов «старения» частиц, по-видимому, несколько. У геотермального кремнезема замедленность образования первичных агломератов обусловлена тем, что первичные частицы одновременно заряжаются из-за диссоциации поверхностных силанольных групп. Медленное же образование вторичных агломератов кремнезема связано со сфероидной или эллипсоидной формой первичных агломератов. При такой форме первичные агломераты, слипаясь, имеют малую площадь контактов и не могут удержаться около друг друга так долго, чтобы успеть срастись. Об этом свидетельствует тот факт, что введение первичных частиц в коллектив первичных агрегатов ускоряет образование вторичных агрегатов. У сульфата бария медленное образование вторичных агломератов вызвано шероховатостью поверхности первичных агломератов. При слипании первичных агломератов с шероховатой поверхностью площадь их молекулярного контакта невелика, но при старении, когда происходит ограничение первичных агломератов (см. рис. 5.13), она увеличивается. Все это отражается в кинетических уравнениях агломерации, в частности в функциях $G_V(X_i, t)$ и $D_V(X_i, t)$.

В объеме вторичных агломератов геотермального кремнезема кислородные мостики между первичными частицами предотвращают их полное слияние. Это проявляется в том, что после сушки кремнезема поверхность почти всех первичных частиц в объеме агломератов оказывается доступной для адсорбции азота [42]. «Мосты» же из первичных частиц препятствуют слиянию сфероидов и эллипсоидов, что непосредственно видно с помощью электронного микроскопа [41–43]. Поэтому можно констатировать, что вторичные агломераты имеют двухуровневую иерархическую структуру: они состоят из сфероидов (эллипсоидов), каждый из которых состоит из первичных частиц. Аналогичную иерархическую структуру имеет агломерат из кристаллов полуводного сульфата кальция, приведенный на рис. 5.10. Как отмечалось выше, «мягкое» травление таких агломератов показало, что они состоят из нитевидных первичных агломератов, которые, в свою очередь, сложже-

ны из первичных микрокристаллов. В этих случаях каждый уровень иерархической структуры характеризует одну из стадий агломерации.

Иерархическую структуру гидроксида трехвалентного железа характеризует рис. 5.14 [44–46], где видны удлинённые первичные частицы гидроксида, сформировавшиеся при быстром смешивании водных растворов FeCl_3 и NaOH . Эти частицы состоят из цепей атомов железа, соединённых кислородными «мостиками»,



Поверхность первичных частиц неоднородна. Участки поверхности, на которые выходят концы цепей (торцы частиц), содержат гидроксильные группы в значительно большей концентрации, чем боковые участки частиц. В объёме частиц цепи связаны редкими мостиками, которые делают частицы, хотя и высокопористыми, но устойчивыми образованиями. Первичные частицы собраны в первичные агрегаты, в объёме которых первичные частицы соединены либо торцами, либо боковыми уча-

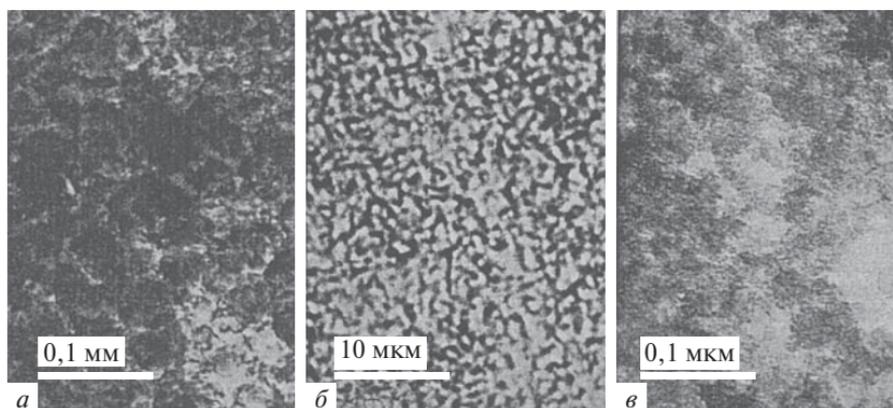
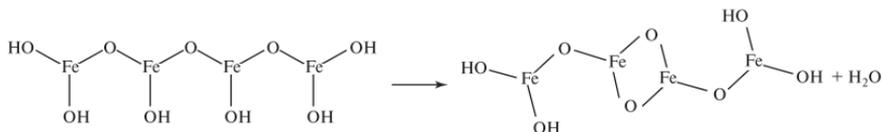


Рис. 5.14. Схема строения частиц осадка гидроксида железа, образовавшегося в водном растворе при гидролизе FeCl_3 (по данным работ [44–46]).

$T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} 7,4$. *a* — Неупорядоченные флокулы, *б* — первичные неупорядоченные агрегаты, *в* — первичные частицы, составленные из цепей атомов Fe, соединённых кислородными «мостиками».

стками и торцами. Вследствие различного способа соединения первичных частиц они сохраняют индивидуальность в объеме первичных агрегатов, делая их столь же высокопористыми, как первичные частицы. При этом форма первичных агрегатов оказывается близкой к форме первичных частиц. Каждый первичный агрегат вскоре после образования теряет способность к быстрому присоединению новых первичных частиц или других первичных агрегатов. По-видимому, это связано с реакцией типа



в объеме и на поверхности первичных агрегатов.

После такой «пассивации» первичных агрегатов они не могут образовывать прочные связи друг с другом и объединяются в неупорядоченные флокулы, представляющие собой третий уровень иерархической структуры гидроксида железа.

Трехуровневую иерархическую структуру имеют метеориты и частицы межпланетной пыли, обнаруженные на Земле и в околоземном пространстве. Нижний уровень структуры этих тел представляют первичные наночастицы графита, алмаза, оксидов, карбонатов, силикатов железа, никеля, их сульфидов и т. д. [47–49]. Эти наночастицы объединены в агломераты размером более 0,1 мкм, которые видны на тонких срезах и проявляются при травлении [49]. Агломераты образуют средний структурный уровень. Высший же уровень представляют сами тела и их агрегаты. При этом большинство метеоритных нанокристаллов алмаза имеют размер от 1 до 10 нм, а их функция распределения $\varphi(l, t)$ близка к логарифмически нормальной при $\bar{l} \approx 3$ нм [50]. Таким образом, можно сделать вывод, что исследованные метеориты и пылевые частицы формировались в высокопересыщенных газовых средах, где зарождалось так много частиц, что они не могли укрупниться до микронных размеров до снятия основного пересыщения. Затем реализовалась стадия роста, что проявляется в форме функции $\varphi(l, t)$ для нанокристаллов алмаза. Судя по этой функции, объединение первичных частиц в агломераты произошло позже их укрупнения, а именно тогда, когда уже сформировались первичные частицы множества различных веществ и они могли объединиться в смешанные первичные агрегаты, которые в исследованных метеоритах и межпланетной пыли составляют средний уровень иерархической структуры. Судя по изотопному со-

ставу азота и ксенона, имеющих в объеме первичных агрегатов, те из них, которые содержат нанокристаллы алмаза, образовались раньше Солнечной системы [51, 52]. Поэтому можно полагать, что иерархическая структура исследованных метеоритов и пылевых частиц отражает ситуацию, которая имела место в допланетном Космосе.

Литература

1. *Баларев Д.* Строеж на реалнокристалните системи. София. Наука и изкуство, 1964.
2. *Melikhov I. V.* In.: Crystalline Materials. Growth and Characterization. Eds R. Rodriguez-Clemente, C. Paolici. Zürich trans. Tech. Publ., 1991. P. 69.
3. *Мелихов И. В., Келебеев А. С.* Кристаллография, 1979, **24**, 410.
4. *Бердоносков С. С., Баронов С. Б., Кузьмичева Ю. В.* и др. Росс. хим. журн., 2001, **45**, 35.
5. *Corta A.* Chem. Rev., 1997, **97**, 2373.
6. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. — Новосибирск: Наука, 1998.
7. *Ролдугин В. И.* Успехи химии, 2000, **69**, 899.
8. *Karman P., Rouke J., Yodh A., Pine D.* Phys. Rev. Lett., 1994, **72**, 582.
9. *Auer S., Frenkel D.* Phys. Rev. Lett., 2003, **91**, 015703.
10. *He T., Chen D., Jiao X.* et al. Chem. Mater., 2004, **16**, 737.
11. *Урьев Н. Б.* Коллоидн. журн., 1998, **60**, 662.
12. *Li M., Wong K.K., Mann S.* Chem. Mater., 1999, **11**, 23.
13. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. — М.: Наука, 1987.
14. *Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1992.
15. *Зеленко В. К., Мелихов И. В.* Механика жидкости и газа, 1997, **32**, 89.
16. *Чурбанов А. Г., Горбачевский А. Я., Мароко А. Ю.* Мат. моделирование, 2002, **14**, 84.
17. *Buckley D.H.* Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication. Tribology, Ser. 5, Amsterdam, Oxford, N.Y.; Elsevier, 1981.
18. *Marder M., Fineberg J.* Physics Today, 1996, September, 24–29.
19. *Яминский В. В., Пчелин В. А., Амелина Е. А.* и др. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. — М.: Химия, 1982.
20. *Поллак А. Ф.* Твердение мономеральных вяжущих веществ. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1960.
21. *Кутепов А. М., Мелихов И. В., Горбачевский А. Я., Чурбанов А. Г.* Теор. основы хим. технол., 2000, **34**, 591.
22. *Горбачевский А. Я., Чурбанов А. Г., Мелихов И. В.* Мат. моделирование, 2000, **12**, 87.
23. *Мелихов И. В., Михеева И. Е., Рудин В. Н.* Кристаллография, 1989, **34**, 1272.

24. Мелихов И. В., Китова Е. Н., Каменская А. Н., Козловская Э. Д., Михеев Н. Б., Кулюхин С. А. Коллоидн. журн., 1997, **59**, 78.
25. Melikhov I.V., Kelebeev A.S., Vasić S. J. Colloid Interface Sci., 1986, **112**, 54.
26. Мелихов И. В., Комаров В. Ф., Козел Ю. Ф. Коллоидн. журн., 1988, **49**, 690.
27. Чалиян А. Г., Комаров В. Ф., Мелихов И. В. Журн. неорг. химии, 1996, **41**, 533.
28. Мелихов И. В., Кулешова О. В., Бердоносова Д. Г. Коллоидн. журн., 1991, **53**, 375.
29. Мелихов И. В., Рудин В. Н., Воробьева Л. И. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1988, **24**, 448.
30. Bourret A., Fuoss P., Geuillet G., Tatarenko S. Phys. Rev. Lett., 1993, **70**, 311.
31. Palberg T., Mönch W., Schatzel J., Leiderer P. J. Chem. Phys., 1995, **102**, 5082.
32. Ackerson B.J., Schatzel K. Phys. Rev. E, 1995, **52**, 6448.
33. Verhaegh N.A.M., van Blaaderen A. Langmuir, 1994, **10**, 1427.
34. Мелихов И. В., Михеева И. Е., Рудин В. Н. Коллоидн. журн., 1988, **50**, 888.
35. Михеев Н. Б., Мелихов И. В., Каменская А. Н., Китова Е. Н., Козловская Э. Д., Новиченко В. Л. Радиохимия, 1997, **39**, 523.
36. Мелихов И. В., Долгоносков Б. М. Доклады АН СССР, 1988, **299**, 1175.
37. Мелихов И. В., Долгоносков Б. М. Коллоидн. журн., 1989, **51**, 911.
38. Мелихов И. В., Долгоносков Б. М. Коллоидн. журн., 1990, **52**, 850.
39. Карпов Г. А. Экспериментальное исследование минералообразования в геотермальных скважинах. — М.: Наука, 1976.
40. Дядькин Ю. Д., Гендлер С. Г., Смирнова Н. Н. Геотермальная теплофизика. — СПб.: Наука, 1993.
41. Axtmann R.C., Grant-Taylor D. Geothermics, 1986, **15**, 185.
42. Потапов В. В. Вулканология и сейсмология, 2002, **2**, 21.
43. Harper R.T., Johnson J.H., Wiseman N. US Patent 5595717, 1997.
44. Рыжак И. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А. Кинетика и катализ, 1969, **10**, 377.
45. Murphy P. J., Posner A. M., Quirk J. P. J. Colloid Interface Sci., 1976, **56**, 270.
46. Мелихов И. В., Комаров В. Ф., Назирмадов Б. Коллоидн. журн., 1988, **50**, 42.
47. Hoppe P., Zinner E. J. Geophys. Res., 2000, **510**, 10371.
48. Thomas K. L., Blanford G. E., Keller L. P., Klöck W., McKay D. S. Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, **57**, 1551.
49. Brownlee D. E., Joswiak D. J., Bradley J. P., Gezo J. C., Hill H. G. Lunar Planet. Sci. 2000, **31**, 1921.
50. Dunlton T. L., Eisenhour D. D., Bernatowicz T. J., Lewis R. S., Buseck P. R. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, **60**, 4853.
51. Bernatowicz T. J., Gibbons P. C. Astrophys. J., 1990, **359**, 246.
52. Huss G. R., Lewis R. S. Meteoritics, 1994, **29**, 791.

Спонтанное упорядочение вещества

Судя по опытным данным, в конце стадии роста или стадии агломерации свойства всех веществ далеки от равновесных [1–4].

Сразу же после фазообразования практически все вещества полидисперсны, хотя при равновесии их частицы должны иметь примерно равный размер [4]. При этом их частицы сохраняют значительную ростовую разупорядоченность и содержат существенные количества неравновесно захваченных примесей [5]. Поэтому если, например, в конце стадии роста прекратить подачу веществ, механической и электромагнитной энергии в систему (закрывать систему), а температуру ее стенок поддерживать постоянной, то внутри системы произойдет перераспределение веществ и энергии, которое можно назвать спонтанным упорядочением. При этом частицы станут укрупняться по механизму оствальдова созревания. Они будут выбрасывать неравновесно захваченные примеси. Избыточные структурные дефекты в их объеме и на поверхности будут «залечиваться», а форма частиц — изменяться от ростовой до равновесной. Все эти процессы будут протекать одновременно, но с разными скоростями.

Как оказалось, распространены системы, в которых упорядочение по одному из свойств является доминирующим. Ниже приведены факты, подтверждающие реальность трех предельных видов упорядочения, при которых система упорядочивается исключительно по составу, размеру и форме или по кристаллической структуре.

6.1. Упорядочение состава

На стадии упорядочения состава содержание n_{ji} атомов различных веществ в объеме частиц становится главным ее свойством. Обычно в начале стадии упорядочения атомы всех видов неравномерно распределены по объему каждой частицы, а каждая частица имеет собственное значение n_{ji} и, следовательно, собственную среднюю концентрацию атомов

$$\bar{C}_{Ti} = n_{ji}/V_j,$$

где V_j — объем частицы.

На стадии упорядочения концентрация атомов на всех участках объема всех частиц становится одинаковой

$$\bar{C}_{Ti} \rightarrow \rho_{Ti},$$

где ρ_{Ti} — параметр равновесного состава частицы.

У кристаллических веществ «постоянного состава» различия в концентрациях \bar{C}_{Ti} и ρ_{Ti} обычно невелики и реализуются в виде избыточных междоузельных атомов при $\bar{C}_{Ti} > \rho_{Ti}$ или вакансий в соответствующих подрешетках при $\bar{C}_{Ti} < \rho_{Ti}$. У твердых растворов различия \bar{C}_{Ti} и ρ_{Ti} могут быть существенными. Чаще всего встречаются два маршрута упорядочения состава, а именно путем перераспределения вещества между частицами и средой и путем локализации избыточно захваченных атомов на малых участках в объеме частиц [6, 7].

Перераспределение вещества между частицами и средой

Перераспределение между частицами и средой реализуется, когда приповерхностные участки каждой частицы быстро приходят в динамическое равновесие со средой. В этом случае концентрация C_{TS} в объеме частицы вблизи поверхности равна

$$C_{TS} \equiv \lim_{r \rightarrow l} C_{Ti} = \rho_{Ti},$$

где C_{Ti} — локальная концентрация на участке, удаленном от центра частицы размером l на расстояние r .

Величина ρ_{Ti} в случае вещества постоянного состава соответствует стехиометрии, а у твердых растворов равна

$$\rho_{Ti} = K_{pi} C_{Li}.$$

Здесь K_{pi} — квазиравновесный коэффициент распределения соответствующего компонента твердого раствора между объемом частиц и средой при концентрации этого компонента в среде C_{Li} . Интенсивности поступления атомов из среды в объем частицы и обратного движения атомов равны

$$G_{\downarrow i} = \int_s [G_i + \omega_{\downarrow i} h_0] \rho_{Ti} dS, \quad G_{\uparrow i} = \int_s h_0 \omega_{\uparrow i} \rho_{Ti} dS,$$

где G_i — скорость увеличения размера частиц на участке dS ее поверхности, $\omega_{\downarrow i}$ и $\omega_{\uparrow i}$ — вероятности миграции атомов с поверхности в объем частицы и обратного перемещения в единицу времени, h_0 — толщина монослоя.

Так как концентрация ρ_{Ti} отличается от C_{Ti} , то в объеме частицы возникает градиент концентрации, который компенсируется диффузионным потоком атомов; поэтому

$$h_0(\omega_{\downarrow i} - \omega_{\uparrow i})\rho_{Ti} = D_{Ti} \left(\frac{\partial C_{Ti}}{\partial r} \right)_{r \rightarrow l},$$

где D_{Ti} — коэффициент диффузии атомов в объеме частицы вблизи ее поверхности, $\left(\frac{\partial C_{Ti}}{\partial r} \right)_{r \rightarrow l}$ — составляющая градиента концентрации C_{Ti} , нормальная к участку поверхности dS .

Согласно экспериментальным данным [8], градиент концентрации C_{Ti} в объеме частицы определяется уравнением

$$-\left(\frac{\partial C_{Ti}}{\partial t} \right) = \text{div}(D_{Ti} \text{grad } C_{Ti}) + \omega_{Ti} C_{Ti}, \quad (6.1)$$

где ω_{Ti} — частота ухода атомов в «ловушки», в которых подвижность атомов незначительна.

Из приведенных соотношений следует, что для частицы размером l перераспределение начинается в момент, когда скорость ее роста уменьшается до уровня

$$G_l = -D_{Ti} \left(\frac{\partial C_{Ti}}{\partial r} \right)_{r \rightarrow l}.$$

А так как коэффициенты диффузии D_{Ti} атомов разного вида могут быть разными, то каждый вид имеет собственный момент начала перераспределения.

В соотношение (6.1) входит коэффициент диффузии атомов в неравновесной частице, в которой подвижность атомов может отличаться от подвижности в стабильных кристаллах [9, 10]. В частности, в кристаллах сульфата бария в конце стадии роста коэффициенты D_{Ti} атомов бария и серы оказались одинаковыми и значительно большими, чем в равновесном кристалле, где у атомов бария при 300 К $D_{Ti} = 10^{-25}$ м²/с, а у атомов серы еще меньше. В процессе упорядочения коэффициент D_{Ti} уменьшался, но в течение длительного времени оставался на порядки большим, чем у кристаллов с равновесной структурой [11].

Это установили следующим образом. Была получена суспензия микрокристаллов BaSO_4 , сформировавшихся к концу стадии роста, в водном растворе, насыщенном по сульфату бария. В суспензию

при интенсивном перемешивании ввели радионуклиды ^{140}Ba и ^{35}S в виде катионов Ba^{2+} и анионов SO_4^{2-} , а затем определяли количества $n_i(t)$ каждого радионуклида, перешедшего в объем микрокристаллов.

Время наблюдения t не превышало времени, необходимого для проникновения радионуклидов в относительно тонкий слой, прилегающий к поверхности каждого микрокристалла, что было показано путем послойного растворения микрокристаллов. За время наблюдения свойства микрокристаллов не изменялись в заметной степени. Это было доказано сравнением функций $\varphi(X_1, t)$ их распределения по размеру X_1 и функций $n_i(t)$ до и после захвата радионуклидов, а также путем сопоставления функций $n_i(t)$ для микрокристаллов, которые «старелись» в насыщенном растворе разное время до введения радионуклидов. Стабильность функции $n_i(t)$ позволила интерпретировать ее как результат диффузии радионуклидов в полубесконечное пространство с поверхности, находящейся в изотопном равновесии с раствором, при неизменных коэффициентах диффузии. Как оказалось, экспериментальные функции $n_i(t)$ практически совпадают с решением уравнения (6.1) при $\omega_T = 0$ (рис. 6.1), если максимальное время наблюдения за переходом радионуклида в микрокристаллы остается меньшим времени релаксации структуры микрокристаллов. Значения коэффициентов диффузии D_T , найденные путем сопоставления расчета и эксперимента, допускают такую интерпретацию.

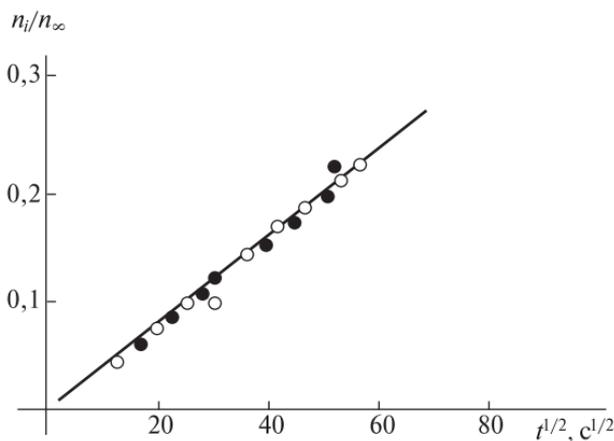


Рис. 6.1. Количество радионуклидов ^{140}Ba (○) и ^{35}S (●), перешедших из раствора в объем кристаллов BaSO_4 на стадии спонтанного упорядочения. Условия перехода: кристаллы размером $\bar{l} = 10$ мкм находились в контакте с насыщенным раствором сульфата бария, содержащим ^{140}Ba и ^{35}S , при $T = 298$ К и $\text{Re} = 10^3$. n_∞ — количество радионуклида в системе; t — время с момента введения радионуклидов в систему.

В объеме микрокристаллов в конце стадии роста имеется множество катионных и анионных вакансий, часть которых объединены в нейтральные ассоциаты из одной катионной и одной анионной вакансии (диполоны). Имеются и более сложные ассоциаты вплоть до микроскопических пор, но их относительно мало и они не дают заметного вклада в коэффициенты диффузии в периферийной области микрокристаллов. Вследствие этого коэффициент D_{Ti} можно представить в виде

$$D_{Ti} = \frac{1}{2} [\omega_{1i} W_{1i} a_{1i}^2 + \omega_{2i} W_{2i} a_{2i}^2], \quad (6.2)$$

где ω_{1i} или ω_{2i} — частоты перескока ионов Ba^{2+} или SO_4^{2-} , оказавшихся рядом с одиночной вакансией или диполоном, в соседнее узловое положение в кристаллической решетке; W_{1i} и W_{2i} — доли узловых положений, приходящихся на одиночные вакансии и диполоны; a_{1i} и a_{2i} — длины скачков при перемещении в соседнюю вакансию и диполон.

Частоты ω_{1i} у ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , как известно, существенно различаются. Доли W_{1i} у катионных ($i = 1$) и анионных ($i = 2$) вакансий одинаковы, если микрокристаллы электронейтральны, т. е. $W_{11} = W_{12}$. Длины же трансляционных перемещений a_{1i} и a_{2i} , хотя и различаются, но соизмеримы. Поэтому из соотношения (6.2) следует, что если диполонов в кристалле мало и они не вносят заметного вклада в диффузию, то значения D_{Ti} для катионов и анионов должны различаться в той мере, в какой разнятся частоты ω_{1i} , т. е. весьма существенно. Если же, напротив, $W_2 \gg W_{1i}$, то значения D_{Ti} должны быть близки, что действительно наблюдается. Совпадение значений D_{Ti} катионов и анионов дает возможность принять, что в периферийной области микрокристаллов сульфата бария в конце стадии роста при 298 К выполняется соотношение

$$\omega_{2i} W_{2i} a_{2i}^2 = 10^{-16} \text{ м}^2 / \text{с},$$

которое указывает на высокую концентрацию диполонов в микрокристаллах. Уменьшение коэффициента D_{Ti} по мере «старения» микрокристаллов свидетельствует о том, что в процессе старения диполоны исчезают. Исчезновение диполонов происходит относительно медленно. Оно не связано с наличием «ловушек» в объеме микрокристаллов, на что указывает тот факт, что эксперимент согласуется с расчетом только при $\omega_{Ti} = 0$. Поэтому следует принять, что диполоны исчезают на поверхности микрокристаллов, где они заполняются ионами бария и сульфата, поступающими из раствора. Так как рас-

твор насыщен, то такое поступление, способное уменьшить концентрацию сульфата бария в растворе, оказывается замедленным.

Из изложенного следует, что упорядочение микрокристаллов BaSO_4 происходит по следующему механизму: катионные и анионные вакансии, в избытке оставленные в объеме микрокристаллов при их росте, преимущественно объединяются в диполы, а диполы мигрируют по объему микрокристаллов, достигают их поверхности и там исчезают в результате перехода в них ионов из раствора. При этом микрокристаллы в некоторой мере растворяются, чтобы восполнить убыль ионов в растворе и поддержать его насыщенность, а плотность микрокристаллов увеличивается.

Данные о сульфате бария отражают один из маршрутов упорядочения микрокристаллов веществ постоянного состава. Обнаружены также другие маршруты [5, 12, 13]. Во многих системах упорядочение проявляется в выбросе примесного вещества в раствор. Например, на стадии роста кристаллы сульфата калия захватывают церий с образованием твердых растворов, а на стадии упорядочения выбрасывают его, освобождаясь от неравновесно захваченных атомов (рис. 6.2). При этом поток атомов церия из раствора в кристаллы оказывается соизмеримым с противотоком из кристаллов в момент, когда раствор еще в достаточной мере пересыщен и кристаллы продолжают расти, хотя скорость их роста невелика [12].

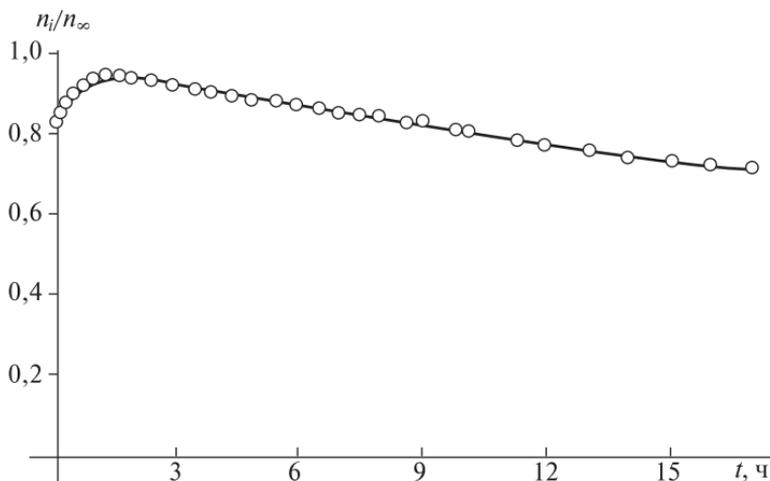


Рис. 6.2. Изменение количества n_i церия, захваченного кристаллами K_2SO_4 на стадии роста, во времени.

Условия захвата: исходное пересыщение раствора $\xi_0 = 0,5$, $T = 298$ К, $\text{Re} = 10^3$. n_∞ — количество церия в системе.

Масштабный эффект

Характерной особенностью диффузионного перераспределения при образовании твердых растворов является зависимость интенсивности перераспределения от размера частиц (масштабный эффект перераспределения). Эта зависимость обусловлена тем, что неравновесно захваченные атомы значительно быстрее достигают поверхности мелкой частицы, чем крупной, вследствие чего интенсивность перераспределения зависит от функции распределения $\varphi(l, t)$ частиц по размерам.

Это можно показать на примере коллектива сфероидных частиц, в объеме которых в начале перераспределения находятся атомы данного вида в количестве

$$n_i(0) = \int_0^{\infty} \varphi(l, t) \int_0^l 4\pi C_{Ti} r^2 dr dl, \quad (6.3)$$

где n_i — число атомов в твердом растворе в пересчете на единицу объема. Если при этом коэффициент диффузии D_{Ti} в объеме всех частиц одинаков, то согласно уравнению (6.1)

$$\frac{\partial C_{Ti}}{\partial t} = D_{Ti} \left(\frac{\partial^2 C_{Ti}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ti}}{\partial r} \right). \quad (6.4)$$

Из соотношений (6.3) и (6.4) следует, что переход от монодисперсного коллектива ($\varphi(l, 0) = N_0 \delta(l)$) к полидисперсному коллективу с теми же числом N_0 и средним размером частиц приводит к ускорению перераспределения при малых временах и замедлению процесса при больших временах наблюдения [14]. При этом если распределение частиц по размерам близко к нормальному, то эффект ускорения значительно больше, чем при логарифмически нормальном. Таким образом, эффект полидисперсности сначала положительный, а потом отрицательный. За положительный эффект несут ответственность частицы, размер которых меньше среднего. Их объем быстрее вовлекается в перераспределение, чем у частиц среднего размера. За отрицательный эффект ответственны крупные частицы, глубинные участки которых вовлекаются в процесс медленнее. На рис. 6.3 приведены результаты решения уравнения (6.4) при начальном условии

$$C_{Ti}(l, 0) = C_{T0}$$

и квазиравновесном состоянии поверхности каждой частицы, где $C_{Ti}(l, t) \equiv C_{TS} = \rho_{Ti}$.

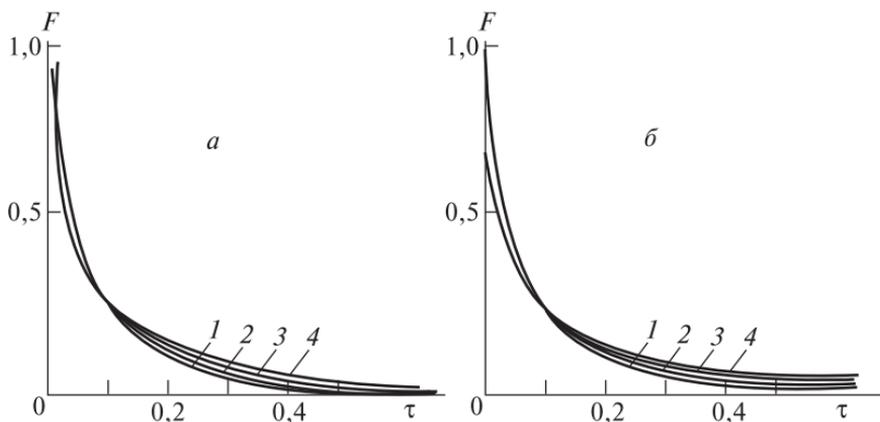


Рис. 6.3. Кинетика перераспределения примеси между кристаллами и раствором при разном распределении кристаллов по размерам: *а* — нормальное распределение, *б* — логарифмически нормальное распределение. Коэффициент вариации K_V равен: 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4).

Результаты представлены в виде степени реализации перераспределения вещества

$$F = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0) - \rho_{Ti}V}$$

при разных безразмерных временах

$$\tau = D_{Ti}t/\bar{l}^2$$

для моодисперсного коллектива, для коллектива с нормальным распределением частиц по размеру

$$\varphi(l,0) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(l-\bar{l})^2}{2\sigma^2}\right]$$

и для частиц, распределенных в соответствии с логарифмически нормальной функцией

$$\varphi(l,0) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{\{\ln(l/\bar{l}\eta)\}^2}{2\sigma^2}\right].$$

Здесь $n_i(0)$ — исходное количество захваченного вещества,

$V = \frac{4}{3}\pi \int_0^\infty l^3 \varphi(l,0) dl$ — объем частиц, σ и η — параметры распределения

по размерам.

Обычно распределение частиц по размеру в конце стадии роста близко к одной из указанных функций $\varphi(l,0)$, так что данные на рис. 6.3 характеризуют роль полидисперсности в целом. Эти данные иллюстрируют масштаб положительного и отрицательного эффекта полидисперсности.

Обобщение результатов расчетов показало, что если временем перераспределения считать период $\tau_{0,95}$, за который степень перераспределения вещества достигает значения $F = 0,95$, то можно принять, что при нормальном распределении с коэффициентом вариации $K_V = \sigma/\bar{l} < 0,4$ процесс завершается за время

$$\tau_{0,95} = 0,2310 + 0,6813K_V - 0,6126K_V^2. \quad (6.5)$$

При логарифмически нормальном распределении с параметрами $\eta = 0,5/\bar{X}_1$ и $K_V < 0,4$ процесс завершается за время

$$\tau_{0,95} = 0,3564 + 0,116K_V + 0,2381K_V^2. \quad (6.6)$$

Из формул (6.5) и (6.6) следует, что при логарифмически нормальном распределении процесс длится намного дольше, чем при нормальном распределении. Роль функции $\varphi(X_1,0)$ возрастает, если временем завершения процесса считать период $\tau_{0,99}$, за который система приблизится к равновесию на 99%. В этом случае при нормальном распределении

$$\tau_{0,99} = 0,3317 + 2,1767K_V - 2,333K_V^2, \quad (6.7)$$

при логарифмически нормальном

$$\tau_{0,99} = 0,4064 + 0,2881K_V - 1,38K_V^2. \quad (6.8)$$

Соотношения (6.7)–(6.8) дают значения, которые отклоняются от точного расчета не более чем на 3%. Эти соотношения описывают процесс в кристаллах с малой дефектностью ($\omega_T \rightarrow 0$) при относительно малом количестве неравновесно захваченных атомов, при котором они не могут выделиться в самостоятельную фазу внутри частиц. При нарушении данных условий перераспределение осложняется накоплением избыточных атомов на отдельных участках объема частицы.

Перераспределение в объеме частиц

Неравновесно захваченные атомы могут накапливаться вблизи скоплений вакансий и дислокаций, на границах блоков, в трехмерных включениях в объеме частиц и на других дефектах структуры

частиц [15, 16]. Это соответственно снижает концентрацию C_{Ti} на участках между дефектами. Для такого накопления нужно время порядка $\tau_g = d^2/D_{Ti}$, где d — среднее расстояние между дефектами. Кроме того, если захвачено больше примесных атомов, чем необходимо для насыщения объема частиц, то в объеме могут зарождаться и расти частицы примеси, для чего требуется время, соизмеримое со временем ожидания образования зародышей. Однако если

$$\tau_g \ll \tau_s, \tau_{0,95}, \quad (6.9)$$

то решающую роль в перераспределении играет накопление примеси дефектными участками. Если

$$\tau_s \ll \tau_g, \tau_{0,95}, \quad (6.10)$$

то основной вклад в перераспределение вносят вновь формирующиеся частицы примеси.

Если же

$$\tau_{0,95} \ll \tau_s, \tau_g, \quad (6.11)$$

то примесь перераспределяется через поверхность частиц.

Соотношения (6.9)–(6.11) характеризуют предельные режимы перераспределения, каждый из которых часто реализуется на практике. Условие (6.11) выполняется, например, на стадии упорядочения кристаллов твердого раствора сульфатов бария и стронция, выделившихся из водного раствора умеренного пересыщения ($\xi = 10^3$) и распределенных по размеру в соответствии с нормальным распределением при $K_V = 0,3$ [17]. Опыты показали, что если в раствор на стадии упорядочения ввести радионуклид $^{89}\text{Sr}^{2+}$ и периодически определять, сколько его перешло в объем кристаллов и как он распределен по их объему (используя метод послойного растворения кристаллов с радиометрическим анализом каждого растворенного слоя), то можно выявить следующую картину [18].

В начале стадии упорядочения ионы стронция-89 имеют высокую трансляционную подвижность в объеме кристаллов. При 300 К эта подвижность соответствует коэффициенту диффузии стронция

$$D_{Ti} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}.$$

При данном значении коэффициента диффузии и приведенных выше значениях \bar{l} и K_V безразмерное время перераспределения неравновесно захваченного стронция равно $\tau_{0,95} = 0,42$. В течение ста-

дии упорядочения коэффициент диффузии стронция уменьшается. В каждом кристалле появляется градиент подвижности стронция, т. е. $\text{grad}D_{\text{Tl}}$. Это проявляется в том, что радиостронций медленно проникает через периферийную часть кристалла и значительно быстрее мигрирует в его «сердцевине». Найти $\text{grad}D_{\text{Tl}}$ позволяет функция $C_{\text{Tl}}(r,t)$, определенная методом послойного растворения [18]. Так как стронций диффундирует в кристаллах BaSO_4 по вакансионному механизму, то градиент коэффициента диффузии указывает на наличие в объеме кристаллов градиента концентрации вакансий и их ассоциатов, например диполонов. Расчеты показали, что экспериментально найденный градиент коэффициента диффузии стронция согласуется с моделью, предлагающей линейную связь коэффициента D_{Tl} с концентрацией диполонов, которые диффундируют из объема кристаллов к их поверхности, где ликвидируются.

Режим упорядочения, при котором выполняется условие (6.9), реализуется при старении кристаллов гипса в водном растворе при 293 К [19]; как оказалось, в определенных условиях кристаллизации гипса на стадии роста формируются пластинчатые кристаллы, рентгеновская дифрактограмма которых почти не отличается от дифрактограммы совершенных кристаллов гипса. Уже через 10 мин после образования кристаллов их состав, размер и форма стабилизируются и далее не изменяются в течение 30 ч. В интервале от 10 мин до 30 ч пикнометрическая плотность кристаллов неизменна и равна $\rho = 2,22 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$, что значительно меньше плотности кристаллов гипса ($2,32 \text{ г/см}^3$). Их состав отвечает формуле



При «мягком» травлении кристаллов выявляется, что они состоят из пластинчатых блоков, распределение которых по толщине близко к логарифмически нормальному при средней толщине $\bar{l} = 180 \pm 10 \text{ нм}$ (рис. 6.4). При этом значительная часть атомов кальция (30–50%) имеет на два порядка большую подвижность, чем остальные атомы, что проявляется в скорости изотопного обмена кристаллов с раствором по ^{45}Ca . Доля подвижных атомов в исследованном интервале времени уменьшается (рис. 6.5). Концентрация вакантных узловых положений в одной из подрешеток в интервале времени до 40 ч возрастает, а затем уменьшается (рис. 6.6), что установлено методом позитронной дефектоскопии. Приведенные данные свидетельствуют о следующих процессах в объеме кристаллов гипса. При росте кристаллов в их водной подрешетке остается множество вакантных узловых положений, что

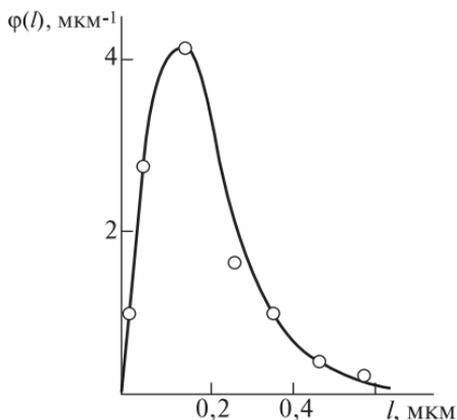


Рис. 6.4. Распределение блоков в кристаллах гипса по размеру в конце стадии роста. Кристаллы формировались в условиях изотермической кристаллизации при «залповом» создании пересыщения, $T = 300$ К, $\xi_0 = 5,0$, $Re = 10^3$.

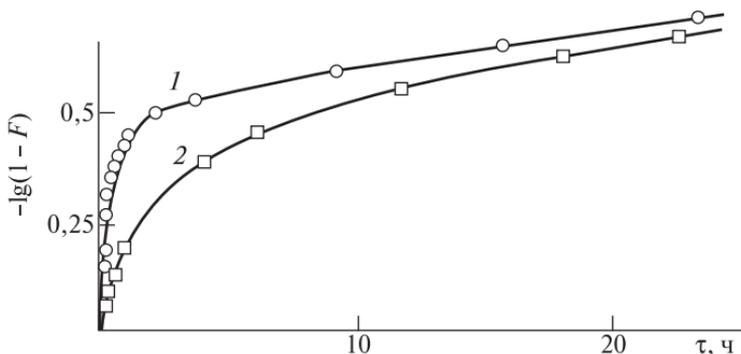


Рис. 6.5. Кинетика изотопного обмена кристаллов гипса с маточным раствором по ^{45}Ca на стадии спонтанного упорядочения. ^{45}Ca был введен через 4 (1) и 31 ч (2) после получения кристаллов. Условия обмена: $V_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ м³, $m = 0,2$ г, $T = 300$ К, $Re = 8,7 \cdot 10^3$, F — доля атомов Са, принявших участие в обмене за время τ , τ — период времени от момента введения ^{45}Ca в систему до момента определения доли F .

подтверждают позитронная дефектоскопия и пикнометрия. Вакансий остается так много, что макросостав растущих кристаллов существенно отличается от равновесного ($n = 1,86$). На стадии упорядочения молекулы воды уходят с участков, прилегающих к границам блоков, заполняя вакансии в объеме блоков. Этот процесс эквивалентен

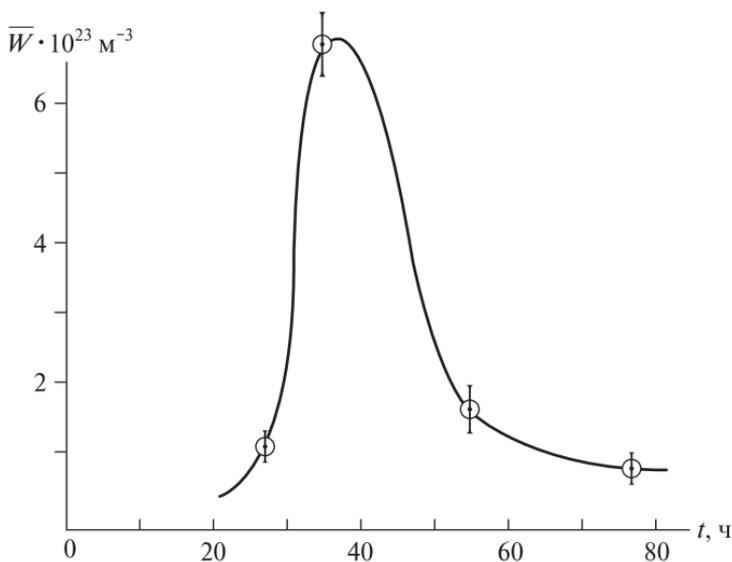


Рис. 6.6. Изменение средней концентрации \bar{W} вакансий в объеме кристаллов гипса на стадиях роста и спонтанного упорядочения. t — время от момента создания пересыщения до момента определения концентрации вакансий.

диффузии вакансий из объема блоков к их границам. Накопление вакансий вблизи границ блоков приводит к тому, что подвижность приграничных атомов кальция возрастает и вероятность их участия в изотопном обмене с раствором увеличивается. Судя по данным о кинетике изотопного обмена (см. рис. 6.5), атомы кальция, имеющие повышенную подвижность, локализованы на участках с достаточно четкими границами. Это проявляется в двухстадийности обмена с резким различием скоростей обмена на первой и второй стадиях.

Поскольку обмен связан с диффузией атомов ^{45}Ca , для объяснения наблюдаемых скоростей обмена нужно принять, что коэффициент диффузии $^{45}\text{Ca}^{2+}$ на первой стадии равен $D_{T1} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, а на второй — $D_{T2} = 8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$.

Такое различие коэффициентов диффузии указывает на резкое разграничение участков с высокой и низкой подвижностью атомов Са. По-видимому, вакансии, приходящие к границам блоков, не ликвидируются, а накапливаются, формируя межблочный слой с существенным дефицитом по воде и высоким коэффициентом D_{T1} . Судя по тому, что количество атомов Са с высокой подвижностью составляет 30–50% от общего количества атомов кальция в кристаллах, а размер

блоков таких, как на рис. 6.4, 6.7, толщина межблочного слоя приблизительно 20 нм. В начале процесса данный слой утолщается за счет присоединения вакансий, диффундирующих из объема блоков, и разрыхляется, что проявляется в увеличении концентрации вакансий в кристаллах, измеренной методом позитронной дефектоскопии. В дальнейшем количество атомов Са в межблочном слое уменьшается, что проявляется в снижении числа подвижных атомов Са (рис. 6.5). Число вакансий в слоях также уменьшается (рис. 6.6), что указывает на постепенную ликвидацию всей системы межблочных слоев. Слои, являясь неравновесной структурой, со временем исчезают полностью, и состав кристаллов становится типичным для совершенных кристаллов гипса. Но происходит это медленно.

Таким образом, упорядочение состава исследованных кристаллов гипса протекает многостадийно, а именно, через формирование промежуточных структур, обеспечивающих локализацию неравновесных структурных дефектов на некоторых участках каждого кристалла. Появление таких участков способствует приближению состава остальных участков к равновесному. Данный вывод сделан на основе косвенных указаний, но они представляются достаточными, чтобы

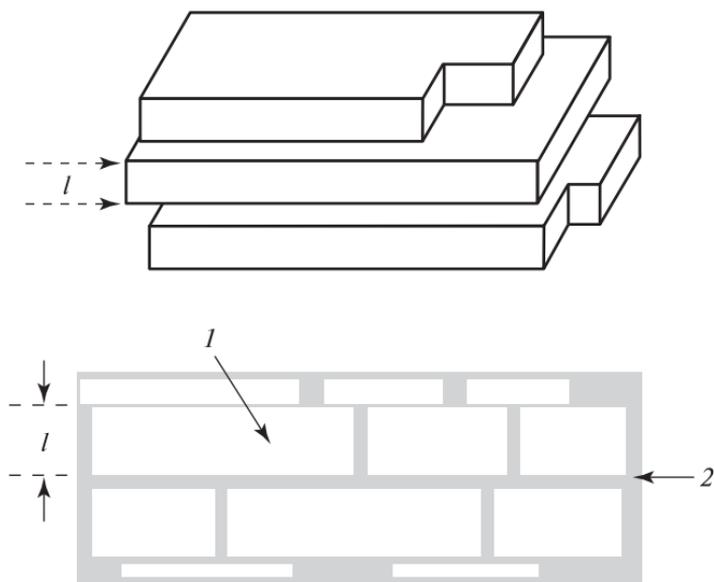


Рис. 6.7. Схема строения кристаллов гипса в конце стадии роста.
 1 — объем блока с малой подвижностью атомов Са,
 2 — межблочная область с высокой подвижностью атомов Са.

убедиться в возможности движения системы к равновесию через формирование метастабильных структур.

Примером упорядочения состава при условии (6.9) может служить распад твердого раствора фторидов кальция и гадолиния (CaF_2 и GdF_3), монокристаллы которого были получены из расплава, содержащего GdF_3 , методом Бриджмена, а затем выдерживались в воздушной среде с температурой 300 К [20]. В результате изменения температуры монокристалл оказывался пересыщенным по гадолинию, и в его объеме формировались микрокристаллы фторида гадолиния. Они вбирали в себя избыточный гадолиний, приводя состав монокристалла вне микрокристаллов к равновесию. Но формированию кристаллов GdF_3 предшествовало образование метастабильных микрочастиц, содержащих CaF_2 и GdF_3 , со структурой флюорита. Появление этих микрочастиц не изменяло рентгеновской дифрактограммы монокристалла даже тогда, когда они разрастались настолько, что их объем составлял значительную часть объема монокристалла. Микрочастицы были составлены из нанокристаллов со структурой флюорита, когерентно собранных в агломераты сложной формы. Характер упаковки нанокристаллов в агломератах был разнообразным, в результате чего они светились в электронном пучке микроскопа с разной интенсивностью и цветностью (рис. 6.8). С те-



Рис. 6.8. Электронно-микроскопический снимок со скола монокристалла состава $\text{CaF}_2 \cdot 0,2\text{GdF}_3$, который был выращен из расплава, а затем «старился» при 300 К в течение 100 ч.

Наблюдения в режиме катодolumинесценции.

1 — участок, обогащенный CaF_2 ; 2 — место скопления GdF_3 .

чением времени микрочастицы превращались в микрокристаллы фторида гадолиния, что проявлялось на рентгенограммах. Как видно, состав указанного твердого раствора приближался к равновесному через формирование метастабильной диссипативной структуры в виде микрочастиц, которые сначала «очищали» монокристалл от избыточного гадолиния, а потом уже сами приходили к равновесию.

Аналогичные данные о распаде твердых растворов достаточно многочисленны [21–23].

6.2. Морфологическое упорядочение

В конце стадии роста частицы любого вещества имеют неравномерный габитус. Поэтому на стадии упорядочения их размер и форма изменяются так, чтобы обеспечить минимальность поверхностной энергии системы. Процессы, приводящие к приближению размера и формы частиц к равновесным, можно назвать морфологическим упорядочением.

При морфологическом упорядочении изменения в состоянии каждой частицы проявляются в основном через параметры ее габитуса

$$\{X_i\} = l_1, l_2 \dots l_p,$$

где l_i — расстояние от центра массы частицы до одной из ее граней или любого участка поверхности, принятого за характеристический, p — число параметров состояния, однозначно характеризующих габитус.

Морфологическое упорядочение системы в целом проявляется в изменении функции распределения ее частиц по параметрам габитуса

$$\varphi(l_1, l_2 \dots l_p, t) = \frac{\partial_p N_l}{\partial l_1 \dots \partial l_p},$$

где N_l — число частиц, у которых все параметры габитуса остаются меньшими $\{l_i\}$ одновременно, в единице объема системы.

В начале стадии упорядочения функция распределения $\varphi(l_i, t)$ всегда широка. На рис. 6.9 приведена функция распределения микрокристаллов поваренной соли, выделившихся из перемешиваемого водного раствора при его упаривании [24]. Хотя кристаллы огранены только гранями (100) и имеют кубическую равновесную форму ($p = 3$ при $l_1 = l_2 = l_3$), в процессе роста они принимают форму прямоугольных параллелепипедов при значительных отклонениях длин ребер друг от друга у большинства кристаллов. Аналогичное по-

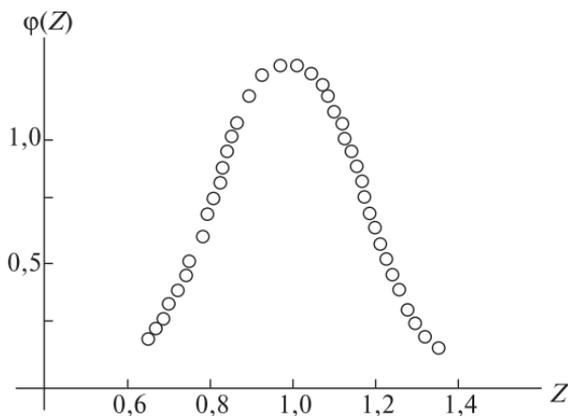


Рис. 6.9. Функция распределения кристаллов поваренной соли, выделившихся из водного раствора при его упаривании, по отношению длины их ребер.

ведение наблюдается у нитевидных нанокристаллов моногидрата фосфата европия $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделившихся из высокопересыщенных водных растворов. Морфологический анализ показал, что отношения длины к ширине у одновременно развивавшихся нанокристаллов могут различаться в два и более раза, хотя в морфологически упорядоченном коллективе частиц данное отношение у всех нанокристаллов должно быть одинаково. При этом отношение $Z = l_2/l_1$ длины к ширине остается устойчивым в течение длительного времени (рис. 6.10).

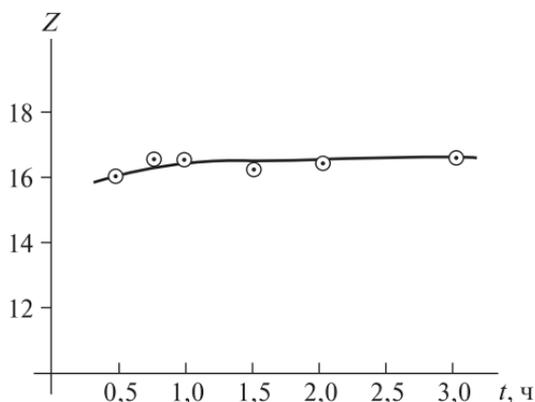


Рис. 6.10. Данные о форме кристаллов $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на стадии спонтанного упорядочения.

Кристаллы получены путем осаждения в условиях быстрого смешивания водных растворов реагентов; t — время от момента смешивания.

Эти данные согласуются со следующим представлением. Вероятности встраивания молекул в решетку на разных участках поверхности одного нанокристалла близки, а частоты ухода молекул с разных ее участков почти одинаковы. Поэтому нанокристалл вступает в процесс упорядочения как целое, и его состояние можно охарактеризовать эффективным размером l . А так как изменение размера частиц происходит с флуктуирующей скоростью, то

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[G_1 \varphi - \frac{\partial}{\partial l} (a_1 G_1) \right], \quad (6.12)$$

при

$$-\frac{dC}{dt} = 4\pi\rho_T \int_{l_0}^{l_M} G_1 l^2 \varphi(l, t) dl, \quad (6.13)$$

и

$$G_1 = (\omega_s - \nu_s) \nu_0, \quad (6.14)$$

где a_1 — характеристическая амплитуда флуктуаций размера l , l_M — максимальный размер частиц; C — концентрация фазообразующего вещества во внутренней среде, ω_s и ν_s — частоты поступления молекул на единицу поверхности и ухода с поверхности в среду.

Частота ω_s при малых скоростях укрупнения частиц, характерных для стадии упорядочения, слабо зависит от их размера. Частота же ν_s с увеличением размера существенно уменьшается, особенно у частиц малого размера. Это следует из результатов прямого измерения частот ω_s и ν_s для микрокристаллов сульфата калия и нанокристаллов флюорита [25, 26].

Измерения были сделаны следующим образом. Готовили серию суспензий кристаллов сульфата калия или флюорита в водном растворе с разной функцией $\varphi(l, t)$, причем кристаллы содержали индикаторный радионуклид ^{35}S или ^{45}Ca . В определенный момент времени $t = t_0$ раствор, в котором находилось некоторое количество радионуклида, заменяли на раствор того же состава, но свободный от радионуклида. После этого измеряли прямой поток радионуклида из кристаллов в раствор в течение времени, за которое радионуклид не успевал накопиться в растворе настолько, чтобы сделать заметным обратный его поток из раствора в кристаллы. Прямой поток определяли у кристаллов с разной функцией $\varphi(l, t)$ при разной концентрации раствора C , что дало возможность определить функцию $\nu_s(l, C)$ без произвольных допущений (рис. 6.11). Анало-

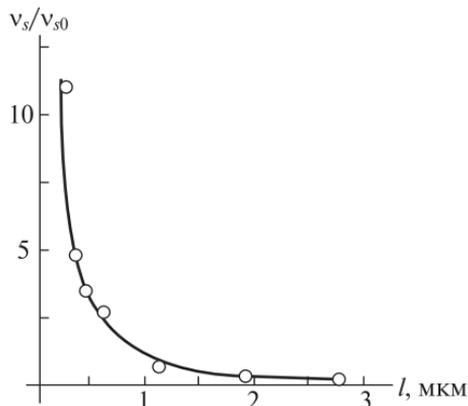


Рис. 6.11. Частоты ухода атомов серы из кристаллов сульфата калия разного размера l в раствор.

$T = 300$ К, раствор насыщен по K_2SO_4 .

гичные эксперименты с суспензией, в которой радионуклид в момент t_0 находился не в кристаллах, а в растворе, позволили определить функцию $\omega_s(l, C)$. Результаты этих определений можно представить в виде формул

$$\omega_s = v_{s0} C / L_M, \quad v_s = v_{s0} \exp \left[\frac{b_K}{a_K + l} \right], \quad (6.15)$$

где v_{s0} — частота ухода атомов серы или кальция с поверхности кристалла размером $l \gg b_K$, находящегося в контакте с его насыщенным раствором, b_K и a_K — эмпирические параметры.

Согласно соотношениям (6.14) и (6.15), при концентрации раствора, удовлетворяющей условию $\omega_s = v_s$, в суспензиях присутствовали кристаллы, которые находились в динамическом равновесии с раствором. Раствор был как бы насыщен по отношению к этим кристаллам, т. е. его концентрация была равна их индивидуальной растворимости (рис. 6.12). Размер таких кристаллов был равен

$$l_K = [b_K / (\ln C / L_M)] - a_K,$$

а их растворимость равна

$$L_K = L_M \exp \left(\frac{b_K}{a_K + l_K} \right).$$

Если раствор в момент t_0 был насыщен относительно крупных монокристаллов сульфата калия или флюорита ($C = L_M$), то

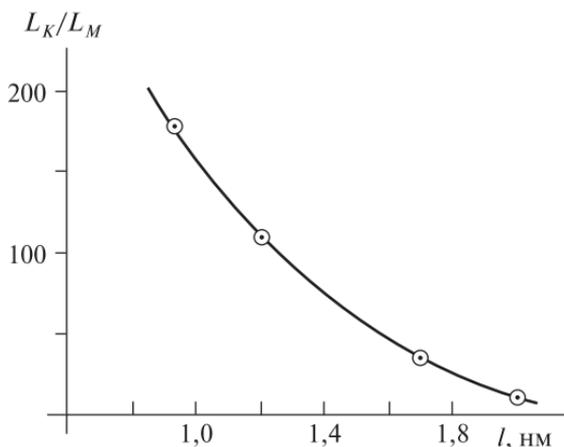


Рис. 6.12. Зависимость индивидуальной растворимости L_K кристаллов CaF_2 в водном растворе от его размера l . $T = 300 \text{ К}$

все кристаллы суспензии, размер которых не превышал нескольких микрон, оказывались в недосыщенном для себя растворе и растворялись. Вследствие этого концентрация раствора увеличивалась и в какой-то момент t_1 становилась равной растворимости наименее растворимого, крупнейшего кристалла суспензии, имеющего размер l_M . С момента t_1 часть кристаллов суспензии переставала растворяться и начинала расти. В суспензии появлялись две фракции кристаллов, разделенные размером l_K . Кристаллы мелкой фракции ($l < l_K$) растворялись, а кристаллы крупной фракции ($l > l_K$) — росли. Кристаллы крупной фракции «забирали» фазообразующее вещество из раствора, а кристаллы мелкой фракции пополняли его запасы в растворе. Рубежный размер l_K смещался сначала в сторону малых размеров, а потом изменял направление смещения и возвращался к размеру l_M . При этом средний размер \bar{l} кристаллов суспензии непрерывно увеличивался, а их число уменьшалось, что приводило к морфологическому упорядочению суспензии.

Приведенные факты указывают на то, что стадия морфологического упорядочения, которую обычно называют остальдовым созреванием [27–29], протекает следующим образом.

В закрытой системе в конце стадии роста, когда концентрация раствора еще столь велика, что он пересыщен для всех кристаллов системы, у всех кристаллов $\omega_s > v_s$ и они растут. В момент t_0 , когда концентрация C снижается до растворимости кристалла размером

l_0 , система вступает в стадию созревания, и самые мелкие кристаллы начинают растворяться. Далее концентрация раствора снижается до растворимости все более крупных частиц, которые последовательно вовлекаются в растворение. В системе формируется поток J_{\downarrow} вещества из кристаллов в раствор, который препятствует потоку J_{\uparrow} из раствора в кристаллы [30]. Поток J_{\uparrow} снижает скорость изменения концентрации C

$$-\frac{dC}{dt} = J_{\downarrow} - J_{\uparrow}$$

при

$$J_{\downarrow} = 4\pi\rho_T \left(\frac{C}{L_M}\right)^n v_0 \int_{l_K}^{l_M} v_{s0} l^2 \varphi(l, t) dl,$$

$$J_{\uparrow} = 4\pi\rho_T v_0 \int_{l_0}^{l_K} v_{s0} l^2 \varphi(l, t) \exp\left(\frac{b_K}{a_K + l}\right) dl,$$

где v_0 — объем молекулы, n — кинетический порядок роста, который у сульфата калия и флюорита равен единице, но у других веществ может быть иным. При этом рубежный размер l_K увеличивается от l_0 до l_M в соответствии с уменьшением концентрации C , а поток J_{\downarrow} вещества из раствора в кристаллы снижается, по мере того как возрастает противоток J_{\uparrow} . Распределение кристаллов по размеру претерпевает сложную эволюцию. Это показано путем решения уравнения (6.12) численными методами при соответствующих краевых условиях.

Расчеты показали, что функция $\varphi(l, t)$ при $t > t_0$ начинает смещаться в сторону больших l , одновременно расширяясь (рис. 6.13). Смещение происходит относительно быстро при $l \rightarrow b_K$, а потом замедляется при сохранении интенсивности расширения. При $t \gg t_0$, когда средний размер кристаллов существенно увеличивается, функция $\varphi(l, t)$ деформируется в сторону больших l , оставляя в области малых размеров убывающий «хвост» из мельчайших частиц. По мере приближения к равновесию, при котором

$$J_{\uparrow} \rightarrow J_{\downarrow} \text{ и } C \rightarrow L_M,$$

функция распределения все более сжимается около среднего размера, а «хвост» становится все менее значимым.

Таким образом, созревание приводит к упорядочению системы в пространстве размеров через ее временное разупорядочение. Созревание служит примером движения системы к порядку через частичную хаотизацию.

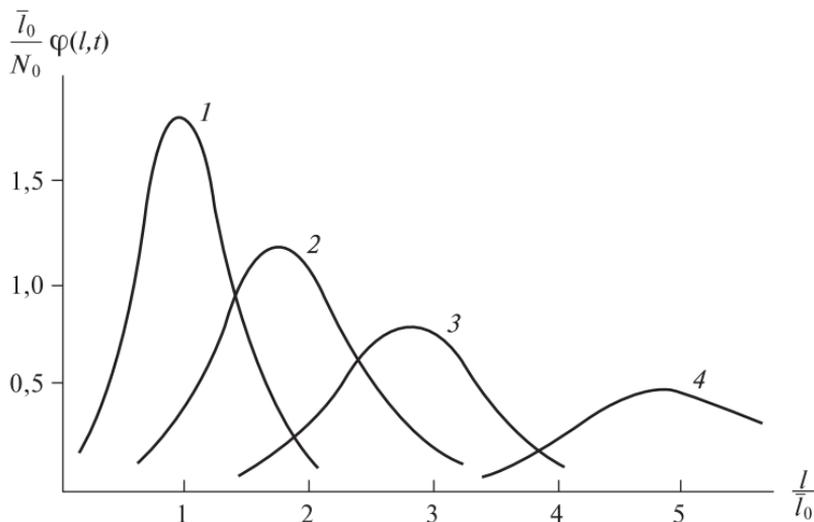


Рис. 6.13. Эволюция функции распределения кристаллов по размерам в начальной стадии оствальдова созревания.

\bar{l}_0 — средний размер кристаллов в конце стадии роста, когда функция распределения соответствует линии 1; 2, 3, 4 — функции распределения в моменты $t_2 \ll t_3 \ll t_4$ соответственно.

6.3. Ликвидация метастабильных фаз

В средах с высоким пересыщением могут одновременно формироваться несколько фаз, составленных из одних и тех же атомов. Такими фазами могут быть аморфное вещество и ряд полиморфных модификаций этого вещества, кристаллосольваты с разным числом сольватных молекул и т. д. Растворимости таких фаз различаются, так что при снятии пересыщения и соответствующем уменьшении концентрации атомов в растворе то одна, то другая фаза оказывается в недосыщенной для себя среде, начинает растворяться и исчезает. В конце концов в среде остается фаза с наименьшей растворимостью. Исчезновение фаз с повышенной растворимостью с переносом вещества из этих фаз в частицы фазы с наименьшей растворимостью можно рассматривать как форму структурного упорядочения системы, поскольку такой перенос обеспечивает локализацию максимального количества атомов в наиболее упорядоченном состоянии.

Замена более растворимой фазы на менее растворимую происходит по перекристаллизационному или твердофазному маршрутам [6, 31].

При перекристаллизационном маршруте растворение более растворимой фазы сопровождается зарождением и ростом частиц менее растворимой фазы в растворе, которые продолжают до исчезновения более растворимой фазы. При твердофазном маршруте зарождение частиц менее растворимой (дочерней) фазы локализовано на поверхности или в объеме более растворимой (материнской) фазы, где они укрупняются до полного поглощения материнских частиц [32, 33].

Перекристаллизационный маршрут

Простейший перекристаллизационный маршрут реализуется при формировании небольшого числа фаз при подводе механической энергии, достаточной для гомогенизации среды и предотвращения агломерации. Данный маршрут широко распространен, так как из множества фаз, способных к фазообразованию, обычно не более двух-трех имеют соизмеримые скорости зарождения. Например, при кристаллизации карбоната кальция, способного формировать фазы аморфного карбоната, кальцита, ватерита и арагонита, обычно преобладают кальцит и ватерит или кальцит и арагонит [34]. Частицы разных фаз не всегда в достаточной мере различаются по форме, так что приходится все частицы характеризовать только их размером l , учитывая, что каждая фаза имеет собственную функцию $\varphi(l, t)$ распределения своих частиц по размерам и собственное кинетическое уравнение

$$-\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[G_j \varphi_j - \frac{\partial}{\partial l} (D_j \varphi_j) \right] \quad (6.16)$$

при

$$\left[G_j \varphi_j - \frac{\partial}{\partial l} (D_j \varphi_j) \right]_{l \rightarrow l_0} = J_{0j} \left[\left(\frac{C}{L_{jM}} \right)^{m_j} - 1 \right] \Delta,$$

$$G_j = G_{0j} \left[\left(\frac{C}{L_{jM}} \right)^{n_j} - 1 \right], \quad D_j = a_j G_j, \quad L_{jM} = L_j \exp \left(\frac{b_{kj}}{l + a_{kj}} \right).$$

Здесь, как и ранее, J_{0j} и G_{0j} — характеристические скорости зарождения и роста частиц данной фазы, m_j и n_j — показатели чувствительности этих процессов к пересыщению, L_j — растворимость данной фазы, a_j — характеристическая амплитуда флуктуации размера частиц, a_{kj} и b_{kj} — характеристические размеры частиц данной фазы, $\Delta = 1$ при $C > L_{jM}^0$ и $\Delta = 0$ при $C < L_{jM}^0$, $L_{jM}^0 = L_j \exp[b_{kj}/(l_0 + a_{kj})]$ — растворимость зародышей.

При этом в закрытой системе

$$-\frac{dC}{dt} = 4\pi \sum_j \rho_{Tj} \int_{l_0}^{\infty} G_i l^2 \varphi_i(l, t) dl \quad \text{при} \quad C(0) = C_0, \quad (6.17)$$

где ρ_{Tj} — число молей вещества в единице объема частиц данной фазы, C_0 — исходная концентрация среды.

Из соотношений (6.16)–(6.17) следует, что если исходная среда пересыщена по всем фазам ($C_0 > L_{jM}$), то они конкурируют друг с другом за растворенное вещество. Конкурентная способность каждой фазы может быть охарактеризована временем

$$\tau_j = [J_{0j} G_{0j}^3 (0,10 + a_j / Z_j)^2]^{-1/4},$$

где Z_j — характеристическое укрупнение частиц

$$Z_j = \left(\frac{3G_{0j}}{4\pi J_{0j}} \cdot \frac{C_0}{\rho_{Ti}} \cdot \xi_0^{n_j - m_j} \right)^{1/4}.$$

Характеристическое время τ_j соизмеримо с временем, которое необходимо данной фазе, чтобы снять пересыщение среды в отсутствие других фаз. Чем меньше это время, тем более конкурентноспособна данная фаза. Если одна из фаз имеет время τ_j , на порядок меньшее, чем остальные фазы, то она полностью подавляет их развитие. В результате выделяется только данная фаза, так как она вызывает столь быстрое уменьшение пересыщения, что частицы других фаз не успевают зародиться. Только те фазы, у которых времена τ_j соизмеримы, развиваются параллельно.

При параллельном выделении нескольких фаз через некоторое время после начала процесса концентрация C уменьшается до индивидуальной растворимости зародышей наиболее растворимой фазы. В этот момент происходит изменение направления развития данной фазы от роста к растворению. При этом функция распределения частиц наиболее растворимой ($j = 1$) фазы $\varphi_1(l, t)$, которая раньше смещалась в сторону больших размеров, начинает смещаться в противоположном направлении, т. е. наблюдается реверс функции распределения. Однако заметным реверс становится значительно позже, а именно тогда, когда в растворение вовлекается значительная часть частиц этой фазы. Реверс функции $\varphi_1(l, t)$ иллюстрирует рис. 6.14, где приведены результаты решения уравнений (6.16) применительно к системе из

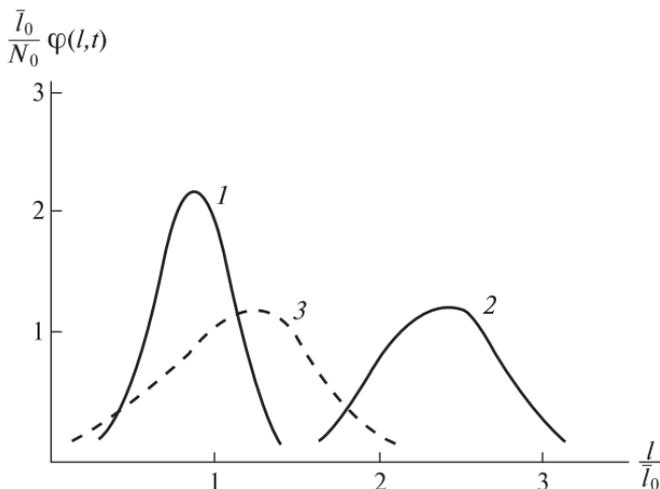


Рис. 6.14. Реверс распределения частиц метастабильной фазы в смеси частиц стабильной и метастабильной фаз.

1 — исходное распределение частиц метастабильной фазы по размеру l при среднем размере \bar{l}_0 ее частиц. *2* — распределение в момент начала растворения метастабильных частиц. *3* — распределение в момент растворения половины метастабильных частиц.

двух фаз [35]. Расчеты показали, что время начала заметного реверса соизмеримо с величиной

$$t_1 = (C_0 / \rho_{Tj})^{1/4} \tau_1 \xi_0^{-q},$$

где $q = (3n_1 + m_1)/4$.

В момент t_1 частицы всех менее растворимых фаз продолжают укрупняться. Однако каждая из фаз в какой-то момент начинает растворяться, и функция распределения ее частиц по размеру испытывает реверс. Для растворения каждой фазы требуется время, намного большее, чем t_1 . Однако если время процесса неограниченно, то реализуется последовательное исчезновение фаз все с меньшей растворимостью, до тех пор пока все вещество не сосредоточится в одной наименее растворимой фазе.

Реверс функции распределения обнаружен при кристаллизации поливанадата калия ($K_2V_6O_{14} \cdot 3H_2O$) из сернокислого водного раствора. На рис. 6.15 приведены экспериментальные данные для функции распределения наиболее растворимой формы поливанадата, подтверждающие наличие реверса. За 60 с функция продвинулась так, что максимальное значение размера частиц

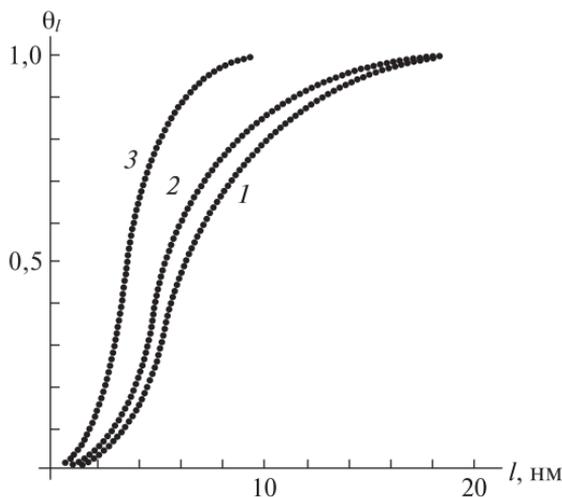


Рис. 6.15. Функции распределения частиц твердой фазы на первой стадии образования поливанадата калия в серноокислом водном растворе.

θ_l — доля частиц, у которых размер меньше l ;
интервал времени после начала процесса равен 60 (1), 120 (2) и 300 с (3).

достигло 16 нм; затем функция стала перемещаться в сторону меньших размеров.

Реверс распределения является характерным признаком перекристаллизационного маршрута замены менее устойчивой фазы более устойчивой.

Твердофазный маршрут

При твердофазном маршруте изменение структуры становится существенным, когда становится заметным зарождение частиц менее растворимой (дочерней) фазы в объеме и на поверхности материнской фазы. Структурные изменения начинаются с формирования кластеров, ближний порядок в расположении атомов и состав которых обеспечивают их повышенную устойчивость. Эти кластеры укрупняются, поглощая вещество материнских частиц до полного их исчезновения. При этом кластеры, сформировавшиеся на поверхности материнской фазы, имеют возможность расти не только вглубь материнских частиц, но и в сторону среды (рис. 6.16). Они превращаются в анизотропные микрочастицы, какая-то часть поверхности которых нарастает в среде, а остальная — в объеме материнской частицы. Такие микрочастицы наблюдали, в частности, при растворении фторapatита в смеси серной и фосфорной кислот [36]. Рост микроча-

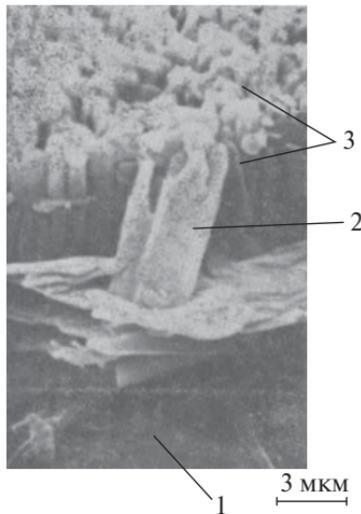


Рис. 6.16. Корка из микрокристаллов гипса на поверхности кристалла фторапатита, который длительно находился в контакте с раствором, содержащим фосфорную и серную кислоты. $T = 313 \text{ K}$, $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $38\% \text{ H}_3\text{PO}_4$, $t = 120 \text{ с}$. 1 — кристалл фторапатита, 2 — отдельный микрокристалл гипса, 3 — корка из микрокристаллов гипса.

стиц приводит к снижению концентрации фазообразующего вещества в среде. Эта концентрация рано или поздно становится меньше растворимости L_1 материнской фазы, после чего материнские частицы начинают растворяться. При этом условия укрупнения микрочастиц скачкообразно изменяются: если раньше они находились на поверхности растущих частиц, то теперь они оказались на поверхности растворяющихся частиц. Если раньше они углублялись в объем материнской фазы со скоростью, равной сумме скорости G_{11} нарастания материнских частиц и скорости G_{12} их разрастания вглубь частиц, то теперь скорость углубления оказалась равна разности скорости G_{12} и скорости растворения материнских частиц. Глубина H проникновения каждой микрочастицы в объем материнской частицы, равная

$$H = \int_{t_1}^t \left\{ G_{12} + G_{01} \left[\left(\frac{C}{L_1} \right)^n - 1 \right] \right\} dt, \quad (6.18)$$

где t_1 — момент зарождения данной микрочастицы, при $C = L_1$ начинает изменяться с иной скоростью. Из соотношения (6.18) следует, что может наступить момент t_K , когда выполняется условие

$$\lim_{t \rightarrow t_K} H = 0.$$

С момента t_K микрочастица, не будучи углубленной в материнскую частицу, окажется связанной с поверхностью значительно меньшими силами, чем раньше, и сможет оторваться от поверхности в результате теплового движения или под влиянием потока среды. В таких условиях поверхность материнской фазы превратится в «генератор» микрочастиц дочерней фазы.

Такая картина наблюдается при упорядочении структуры фосфата европия $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который формируется при быстром сливании водных растворов хлорида европия EuCl_3 и фосфорной кислоты, имеющих одинаковую концентрацию $C_0 = 4,25 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, в условиях интенсивного перемешивания при 298 К [37]. Этот фосфат через 30 с после смешивания растворов был рентгеноаморфным и состоял из сфероидных частиц размером 15–100 нм. В растворе эти частицы были собраны в неупорядоченные флоккулы, в объеме которых присутствовали плотноупакованные агрегаты, состоящие из нескольких сфероидов. В интервале $t = 30\text{--}200$ с сфероиды укрупнялись, причем скорость укрупнения почти не зависела от их размера. Одновременно с этим часть сфероидов и плотноупакованных агрегатов превращалась в ежеподобные формы (рис. 6.17). Их число со временем ро-

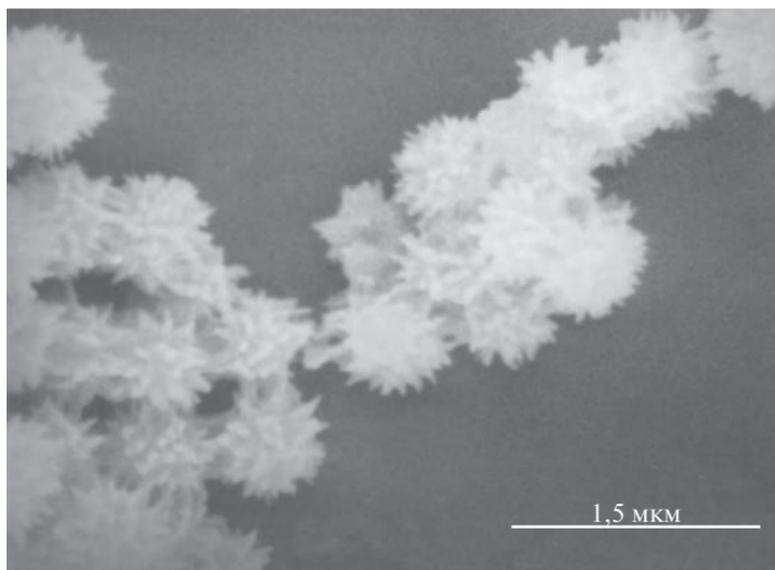


Рис. 6.17. Ежеподобные образования на ранней стадии осаждения фосфата европия из водного раствора.

сло, и к моменту $t \rightarrow 200$ с они доминировали в суспензии. Электронная микродифракция от отдельных ежеподобных образований указывала на то, что каждое из них является совокупностью кристаллов моногидрата фосфата европия ($\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и значительного количества «аморфного» вещества. С течением времени количество аморфного вещества в их объеме уменьшалось и при $t \rightarrow 2 \cdot 10^3$ с становилось незаметным. Одновременно в растворе появлялись нитевидные нанокристаллы моногидрата (рис. 6.18), которые отделялись от ежеподобных частиц. При $t \rightarrow 2 \cdot 10^4$ с ежеподобные частицы полностью исчезали и суспензия состояла исключительно из нитевидных нанокристаллов.

Из изложенного следует, что упорядочение частиц аморфного фосфата европия происходит через зарождение нанокристаллов моногидрата на поверхности сфероидов и их упорядоченных агрегатов. Частота зарождения была невелика, так что в период до $t \rightarrow 30$ с фосфат оставался полностью аморфным. Однако, если на поверхности какого-либо сфероида появлялся первый зародыш, то вокруг него быстро формировались другие зародыши, в результате чего сфероид через малое время после появления первого зародыша покрывался слоем нитевидных нанокристаллов. Они росли в сторону раствора и вглубь сфероида, превращая его в ежеподобную частицу. Формирование слоя происходило столь быстро, что при изучении суспензии в ее объеме не удавалось обнаружить час-

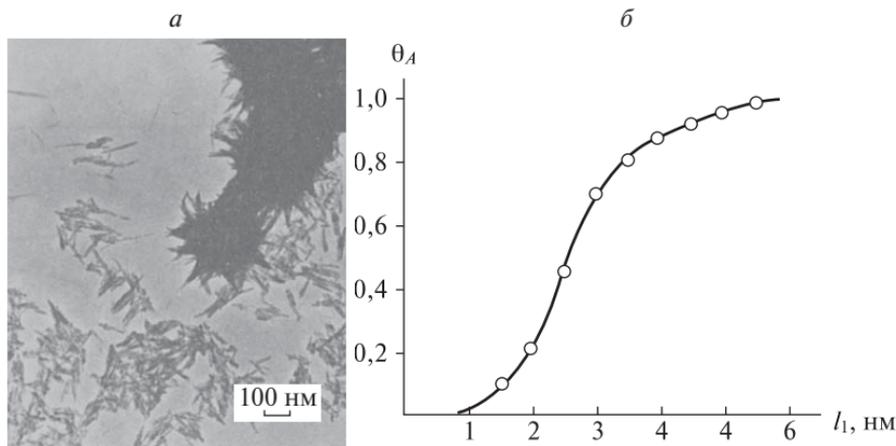


Рис. 6.18. Нитевидные кристаллы фосфата европия, на которые распались ежеподобные формы (а); функция распределения кристаллов по ширине l_1 (б); θ_A — доля кристаллов, у которых ширина меньше l_1 .

тиц, неполностью покрытых нанокристаллами. Разрастание нанокристаллов вглубь частицы происходило значительно медленнее. На это указывает микродифракция, которая свидетельствует о наличии в объеме ежеподобной частицы аморфного ядра, полностью исчезающего только при $t > 200$ с. Аморфное ядро удерживало нанокристаллы в пределах частицы. И когда оно исчезало, нанокристаллы освобождались и уходили в раствор, а частица полностью распадалась.

Как видно, превращение аморфного фосфата европия в кристаллический моногидрат в указанных условиях реализации сопровождалось его морфологическим разупорядочением.

Эстафетное упорядочение при твердофазном маршруте

Во многих системах упорядочение по твердофазному маршруту замедленно из-за малой частоты зарождения дочерней фазы. При малой частоте зарождения материнская фаза может длительно находиться в неупорядоченном состоянии, что реализуется во множестве природных и техногенных систем. В дисперсных системах роль зарождения увеличивается вследствие того, что разрастанию зародышей препятствуют границы частиц. Однако в ряде систем действует механизм распространения влияния зародыша, образовавшегося в объеме одной частицы, на объем другой частицы, если она вошла в контакт с первой [38–40]. При таком механизме фронт превращения, распространяющийся по объему первой частицы, может «перескочить» через контакт со второй частицей в объем последней. Этот механизм, который можно назвать эстафетным превращением, может привести к тому, что весь агломерат или даже флокула довергнется фазовому превращению от одного зародыша, появившегося в объеме одной из частиц агрегата. Действенность механизма эстафетного превращения в объеме агломератов подтверждают данные о превращении аморфного фосфата европия (описанного выше) в кристаллогидрат $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в слое свободно осевших флокул. Как оказалось, если описанную выше суспензию аморфного фосфата и ежеподобных частиц моногидрата в момент $t = 10^4$ с перелить в цилиндр и дать ей возможность отстояться без механических воздействий, то через $2 \cdot 10^3$ с после переливания в цилиндре сформируется непрозрачный слой частиц, достаточно четко отделенный от просветленного раствора над слоем (см. рис. 6.18). Толщина этого слоя не изменяется до момента $t \rightarrow 8 \cdot 10^3$ с, после чего слой начинает сжиматься. Одновременно с

сжатием на дне цилиндра появляется просветленный слой, который постепенно утолщается. При этом граница между просветленной и непрозрачной частями суспензии плоская и перемещается вверх в течение интервала $t = 8 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^4$ с с постоянной скоростью. Затем скорость движения границы замедляется, но к моменту $t \rightarrow 2 \cdot 10^6$ с просветленная часть суспензии распространится на весь слой частиц суспензии и она станет полностью прозрачной. Такое развитие событий трудно объяснить без привлечения эстафетного механизма превращения. Эстафетное превращение проявляется в наличии четкой границы между просветленными и непрозрачными слоями. Граница — это результат того, что нитевидные нанокристаллы вызывают превращение всех аморфных частиц, с которыми они находятся в контакте, а те в свою очередь приводят к превращению своих соседей и так далее до формирования и распространения фронта превращения.

6.4. Общность и специфичность видов спонтанного упорядочения

Приведенные выше данные иллюстрируют тот факт, что свойства веществ на стадии упорядочения могут кардинально измениться. В результате упорядочения состава и структуры частиц из системы могут исчезать целые фазы, как в случае фосфата европия и поливанадата калия (см. рис. 6.15, 6.17), и появляться новые вещества, как в случае распада твердого раствора флюорита и фторида гадолиния (см. рис. 6.8). Концентрация вакансий в объеме кристаллов может уменьшаться на много порядков, превращая их из активных частиц с высокой подвижностью атомов в «мертвые» образования, как в случае сульфата бария и гипса (см. рис. 6.1, 6.6). Размер частиц может возрастать по величине на порядки, как в случае сульфата калия [12]. Содержание примесей в объеме частиц может существенно изменяться, как в случае захвата церия кристаллами сульфата калия (см. рис. 6.2).

Стадийное упорядочение

На стадии упорядочения различные свойства частиц изменяются с разной интенсивностью, в результате чего могут реализоваться режимы, в которых свойства частиц последовательно изменяются одно за другим.

Как следует из предыдущего обсуждения, для ликвидации неравновесных вакансий частицам требуется время, соизмеримое с величиной

$$\tau_{WR} = \bar{l}_B^2 / (\omega_{li} a_{li}^2),$$

где \bar{l}_B — средний размер частиц при стоке вакансий на поверхность частицы или расстояние между стоками вакансий в объеме частицы.

Перераспределение примеси, образующей твердый раствор замещения, может завершиться за время порядка

$$\tau_{IR} = \bar{l}_B^{-2} / D_{Ti} = \tau_{MR} / \bar{W}_{10},$$

где \bar{W}_{10} — доля вакантных узлов в кристаллической решетке, усредненная по всем частицам, в момент, когда расстояние между стоками равно \bar{l}_B .

Для ликвидации неравновесных граней необходимо время около

$$\tau_{SR} = \bar{l}_B / [v_0 (v_{si} - v_{sj})],$$

где v_{si} и v_{sj} — частоты ухода молекул с граней, ответственных за неравновесный габитус ($v_{si} > v_{sj}$). Оствальдово созревание приводит к переходу массы всех частиц в одну частицу за время, соизмеримое с величиной

$$\tau_{0R} = (M_0 / \rho_{Ti})^{1/3} / (v_0 v_{si}) = \tau_{SR} N_0^{1/3} (1 - v_{sj} / v_{si})$$

где M_0 — количество вещества в частицах, участвующих в созревании, N_0 — число частиц в конце стадии роста.

Из данных соотношений следует, что при обычных значениях $\bar{W}_{10} \ll 1$ структурное упорядочение кристаллов двухэтапно. На первом этапе кристаллы ликвидируют свободные неравновесные вакансии, а на втором выбрасывают неравновесно захваченную примесь. Подвижность вакансий в объеме кристаллов значительно больше, чем атомов примеси, так что они не успевают существенно перераспределиться за время τ_{WR} .

Это наблюдается, в частности, при упорядочении твердых растворов сульфатов бария и стронция. В этом случае вакансии, уходящие из кристаллов в виде диполонов, имеют сравнительно малое время τ_{WR} .

Морфологическое упорядочение при обычных условиях $N_0 \gg 1$ и $v_{sj} > v_{si}$ также двухэтапно. На первом этапе длительностью τ_{SR} кристаллы по форме приближаются к равновесной огранке, а на втором этапе кристаллы с равновесной огранкой укрупняются. Это замечено при старении гидроксипатита в нагретом водном растворе,

где исходные пластинчатые нанокристаллы с неупорядоченными боковыми гранями при 350 К за время $\tau_{SR} \approx 10^6$ с становятся прямоугольными параллелепипедами, хотя их заметное укрупнение при той же температуре происходит за время $\tau_{OR} \gg 10^8$ с. Аналогичное явление наблюдалось при старении агломератов из нанокристаллов сульфата бария, которые принимают форму гексагональной призмы за время $\tau_{SR} \approx 10^5$ с при $\tau \ll \tau_{OR}$.

Масштабный эффект

На стадии спонтанного упорядочения крупные кристаллы более разупорядочены, чем мелкие. Крупные кристаллы содержат больше вакансий и неравновесно захваченной примеси, а их форма больше отличается от равновесной, чем у мелких. Это обусловлено зависимостью интенсивности разупорядочения от размера кристаллов. Атомам примесей и дефектам структуры, которые стремятся уйти из объема кристалла в среду, значительно проще сделать это, если размер кристалла мал. В итоге у нанокристаллов самых разных веществ редко удается обнаружить вакансию, а форма и размер у разных нанокристаллов оказывается часто близкими [41]. Однако у фосфата европия, например, после ликвидации аморфной фазы нанокристаллы имеют нитевидную форму, далекую от равновесной (см. рис. 6.18).

Волна разупорядочения

Переход вещества от состояния, характерного для конца стадии роста, к равновесному состоянию часто происходит путем разупорядочения системы. От ростовой упорядоченности к равновесному порядку система переходит через «беспорядок». При соответствующих потоках веществ и энергии в систему к концу стадии роста вещество может состоять из частиц, почти одинаковых по размеру, форме, концентрации примесей и дефектов. Такое вещество имеет узкую функцию $\phi(X_i, t)$ распределения частиц по свойствам и, следовательно, является высокоупорядоченным. Однако если размер частиц при этом мал ($l \rightarrow b_K$), а концентрация примесей и дефектов в их объеме существенно отличается от равновесной ($C_{Ti} \neq \rho_{Ti}$), то высокая упорядоченность не обеспечивает стабильности свойств вещества. При старении в объеме частиц развиваются градиенты концентрации примесей и дефектов, разные у частиц разного размера, т. е. состав частиц разупорядочивается. Функция $\phi(l, t)$ распределения частиц по размеру расширяется, даже если она в конце

стадии роста близка к дельта-функции Дирака. В результате ост-вальдова созревания более мелкие из частиц растворяются, а более крупные растут. Различие в размерах частиц увеличивается, т. е. происходит разупорядочение частиц в пространстве размеров. Со временем разупорядоченность, пройдя через максимум, при котором функция $\varphi(l,t)$ наиболее широка, ликвидируется и система приближается к равновесной упорядоченности.

Литература

1. Ostwald W. Z. Phys. Chem., 1887, **B22**, 289.
2. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations. N.Y., Wiley-Interscience Publ., 1977.
3. Koppers B. O. Molecular Theory of Evolution. Berlin, Springer-Verlag, 1983.
4. Тодес О. М., Себалло В. А., Гольцикер А. Д. Массовая кристаллизация из растворов. — Л.: Химия, 1984.
5. Мелихов И. В., Меркулова М. С. Сокристаллизация. — М.: Наука, 1975.
6. Дельмон В. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972.
7. Veretka J., Town J. W. J. Chem. Techn. Biotechnol, 1989, **44**, 19.
8. Лыков А. В. Теплообмен. — М.: Энергия, 1978.
9. Flunn C. P. Points Defects and Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1972.
10. Kolthoff I. M. J. Phys. Chem., 1936, **40**, 1027.
11. Мелихов И. В., Вукович Ж., Небылицын Б. Д. Доклады АН СССР, 1971, **199**, 1350.
12. Мелихов И. В., Бабаян С. Г. Радиохимия, 1964, **6**, 153.
13. Uelhoff W. Real Structure und Eigenschaften von Reinstoffen. Berlin, Acad. Verlag, 1967.
14. Мелихов И. В., Горбачевский А. Я. Теор. основы хим. технол., 1990, **24**, 548.
15. Cotrell A. H. Trans. Am. Soc. Metals., 1954, **46 A**, 131.
16. Архаров В. И. Атомная энергия, 1958, **4**, 380.
17. Мелихов И. В., Вукович Ж. Журн. физ. химии, 1972, **46**, 328.
18. Melikhov I.V., Vukovic G., Lazic S. Bull. Chem. Soc. Beograd, 1980, **48**, 85.
19. Мелихов И. В., Китова Е. Н., Горбачевский А. Я. и др. Журн. физ. химии, 1993, **67**, 75.
20. Карелин В. В., Орлов Ю. Н., Божевольнов В. Е., Иванов Л. Н. Вестник МГУ. Сер. 2, 1981, **22**, 63.
21. Лифшиц И. М., Слезов В. В. Журн. эксперим. теорет. физики, 1958, **35**, 479.
22. Barrett C. S., Massalski T. B. Structure of Metals. Oxford, Pergamon Press 1987.
23. Salje E. K. H. Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1993.
24. Мелихов И. В., Небылицын Б. Д. Рост кристаллов. Т. 12. Ереван. Изд-во Ереванского ун-та, 1977. С. 103.

25. Мелихов И. В., Комаров В. Ф., Козел Ю. А. Коллоидн. журн. 1991, **53**, 515.
26. Мелихов И. В., Печников В. Г. Доклады АН СССР, 1968, **179**, 381.
27. Wagner C. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 1961, **65**, 581.
28. Lifschitz J. M., Slezov V. V. Phys. Chem. Solids, 1961, **19**, 35.
29. Kahlweit M. Adv. Coll. Interface Sci., 1975, **5**, 1.
30. Мелихов И. В., Печников В. Г. Журн. физ. химии, 1968, **42**, 1085.
31. Кармышов В. Ф., Фролова Н. Г. Журн. прикл. химии, 1976, № 12, 2626.
32. Мелихов И. В., Сирота И. С., Дорожкин С. В., Горбачевский А. Я. Журн. физ. химии, 1993, **67**, 576.
33. Мелихов И. В., Рудин В. Н., Воробьева Л. И. Неорг. матер., 1988, **24**, 448.
34. Grasby S. E. Geochim. Cosmochim. Acta, 2003, **67**, 1659.
35. Мелихов И. В., Горбачевский А. Я., Вабищевич П. Н. Теор. основы хим. технол., 1994, **28**, 644.
36. Мелихов И. В., Николаев А. Л., Козловская Э. Д., Божевольнов В. Е. Неорг. матер., 1991, **27**, 1726.
37. Комаров В. Ф., Чаляян А. Г., Мелихов И. В. Журн. неорг. химии, 1996, **41**, 533.
38. Мелихов И. В., Комаров В. Ф., Кибальщиц В. Доклады АН СССР, 1981, **256**, 1406.
39. Melikhov I. V., Rudin V. N., Vorob'eva L. I. Mendeleev Commun., 1991, № 1, 33.
40. Melikhov I. V., Pamiatnikh A. J. Cryst. Growth, 1990, **102**, 885.
41. Peng X. G., Wiekham J., Alivisatos A. P. J. Amer. Chem. Soc., 1998, **120**, 5343.

Отклик твердого вещества на внешние воздействия

Любое внешнее воздействие на систему, изменяющее состояние среды, влияет на любое свойство частиц твердого вещества. При любом воздействии в какой-то мере изменяются потоки веществ и энергии из среды в частицы и соответствующие противотоки из частиц в среду, причем каждое воздействие увеличивает различие потоков и противотоков. Однако любая декомпенсация вызывает процессы, стремящиеся ее уменьшить и привести частицы к равновесию, но уже со средой, состояние которой изменено внешним воздействием. Взаимодействие потоков и противотоков обуславливает многообразие «отклика» твердых веществ на такие воздействия.

7.1. Изменчивость свойств вещества

Распределение частиц по одному из параметров состояния изменяется при воздействии в соответствии с уравнением баланса числа частиц, находящихся в данном состоянии,

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial X_i} \left[G_i \varphi - \frac{\partial}{\partial X_i} (D_i \varphi) \right] + \lambda \varphi - B, \quad (7.1)$$

где G_i и D_i — скорость направленного изменения X_i и коэффициент флуктуации скорости в любой момент τ после начала воздействия, λ — частота выхода частиц из системы, а B — интенсивность их формирования под влиянием внешнего воздействия.

Уравнение (7.1) согласуется с многочисленными экспериментами по наращиванию частиц полидисперсных веществ путем введения в систему пересыщенного раствора [1–3], по агрегированию при термических воздействиях [4], по растворению вещества после введения в систему растворителя [5], по росту монокристаллов [6, 7], по образованию продуктов топохимических реакций в результате воздействия на твердое вещество химических реагентов [8, 9]. Например, на рис. 7.1 приведены данные об отклике кристаллов алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ на замену окружающего их насыщенного раствора на пересыщенный. Как оказалось, если множество кристаллов квасцов размером около 1 мм одинаковой формы с узкой функ-

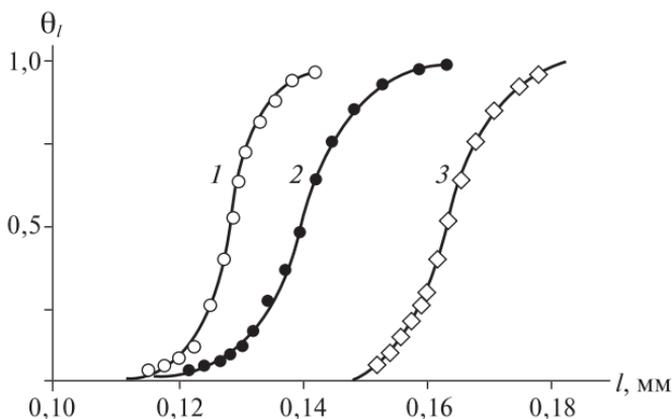


Рис. 7.1. Интегральные функции распределения кристаллов алюмокалиевых квасцов при их наращивании [2].

θ_l — доля кристаллов, размер которых меньше l . Время наращивания равно 3600 с, пересыщение раствора 0,005, $T = 303$ К.

1 — исходные кристаллы, 2 — после наращивания кристаллов, имеющих пониженную дефектность, 3 — после наращивания кристаллов с повышенной дефектностью. Непрерывные линии — результаты решения уравнения (7.1) при соответствующих краевых условиях.

цией распределения по размеру поместить при 303 К в раствор, пересыщенный по квасцам до уровня $\xi = 10^{-3} - 10^{-2}$, кристаллы начинают расти с флуктуирующей скоростью без изменения их числа, формы и состава в соответствии с формулой (7.1) при $\lambda = B = 0$ [1].

Рис. 7.2. характеризует изменение свойств водной суспензии агломератов нанокристаллов гидроксиапатита при ее термической обработке. До обработки суспензия состояла из сфероидальных агломератов. При нагревании суспензии при 350 К эти агломераты объединялись в более крупные вторичные агломераты, причем нагревание столь ускоряло укрупнение, что последнее представлялось непрерывным процессом и описывалось уравнением (7.1). На рис. 7.3 даны результаты определения локальной концентрации C_T примеси сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, которая перешла в кристаллы полуводного гипса после их помещения в слегка пересыщенный раствор сульфата кальция, содержащий сульфат европия. Концентрацию C_T определяли по интенсивности люминесценции европия, что дало возможность выявить различия в содержании европия на каждом кубическом микрометре приповерхностной области кристаллов. Как оказалось, распределение $\varphi(C_T, t)$ участков кристаллов по содержанию европия также соответствует уравнению (7.1). Эти

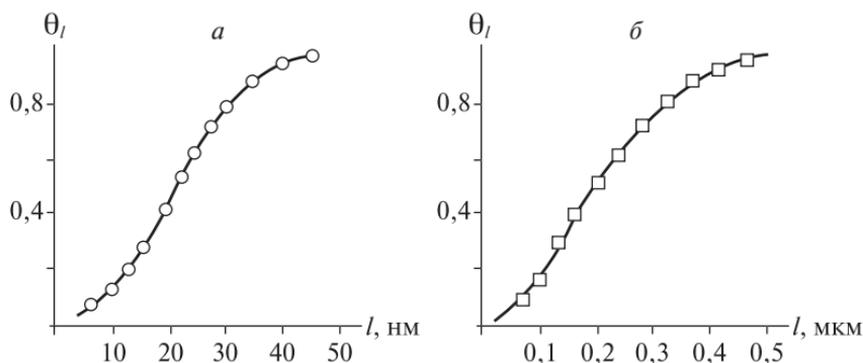


Рис. 7.2. Функция распределения частиц гидроксиапатита до и после термического воздействия на их суспензию в маточном растворе.

Условия воздействия: увеличение температуры от 300 до 360 К, слабое перемешивание при $Re = 5$.

a — До воздействия, *б* — после 100 ч нагревания.

Сплошные линии — результат решения уравнения (7.1) при $\lambda = B = 0$.

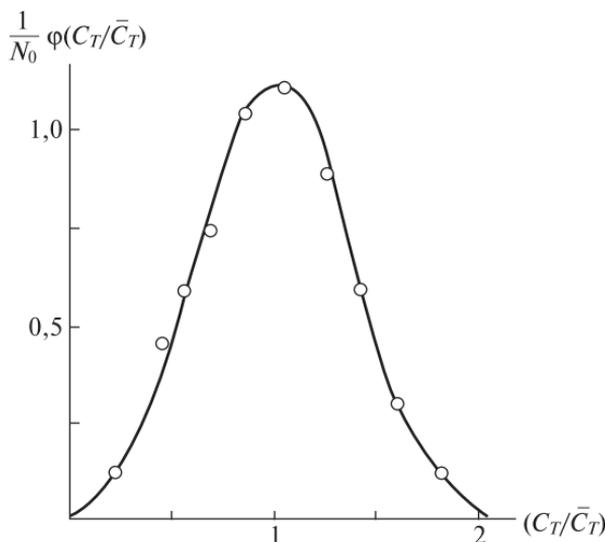


Рис. 7.3. Распределение участков кристаллов полуводного сульфата кальция по концентрации C_T европия, захваченного кристаллами при их наращивании, в результате введения в систему растворов реагентов и сульфата европия.

\bar{C}_T — средняя концентрация.

Сплошная линия — решение уравнения (7.1) при $\lambda = B = 0$.

и множество других примеров убеждают в том, что уравнение (7.1) можно рассматривать как обобщение экспериментального материала, т. е. как экспериментальный факт.

Данное уравнение указывает на то, что при воздействии на вещество существенную роль играют малые изменения состояния частиц, которые представляются как непрерывный поток частиц в пространстве свойств

$$J_i = G_i \varphi - \frac{\partial}{\partial X_i} (D_i \varphi),$$

подобный диффузионному потоку молекул в движущейся жидкости.

Дискретные изменения отражают два последних члена правой части уравнения (7.1). Никакой конкретной информации о непрерывных и дискретных изменениях состояния частиц уравнение (7.1) не содержит, если в него не введены зависимости величин G_i , D_i , λ и B от параметров $\{X_{i0}\}$ состояния частиц до воздействия и от свойств среды. Это уравнение применимо при любом не противоречащем законам сохранения виде функций

$$G_i = G_i(\bar{X}_{i0}, X_i, y_i, \tau), \quad D_i = D_i(\bar{X}_{i0}, X_i, y_i, \tau), \quad \lambda = \lambda(X_i, y_i, \varphi), \quad B = B(X_i, y_i, \varphi),$$

обобщающих конкретный экспериментальный материал.

Отклик частиц на воздействия характеризует совокупность величин $\{\bar{X}_i - \bar{X}_{i0}\}$ для всех свойств при

$$\bar{X}_i - \bar{X}_{i0} = \int_0^{\tau} dt \int_{X_{Mi}}^{X_{Ri}} G_i \varphi(X_i, t) dX_1 \dots dX_p,$$

где X_{Mi} и X_{Ri} — минимальные и максимальные разрешенные значения X_i , p — число заметно изменяющихся свойств.

7.2. Отклик на термические воздействия

Увеличение температуры среды приводит к растворению или испарению частиц, если при подъеме температуры среда становится ненасыщенной по данному веществу. Кроме того, при нагревании неравновесные дефекты структуры частиц ускоренно ликвидируются, но вместо них появляются дополнительные тепловые дефекты и изменяется форма частиц. При нагревании вещество может подвергнуться термическому разложению и претерпеть фазовые переходы, запрещенные или крайне замедленные при исходной температуре [10–14]. Вследствие данного многообразия отклик вещества на нагревание может быть неожиданным. Например, если кристал-

лический нитрид кремния $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с размером кристаллов $\bar{l}_0 = 0,1$ мкм, содержащий добавки оксидов иттрия и алюминия, таблетируют, а затем нагревают при давлении на таблетку в 50 МПа, то кристаллы нитрида в объеме таблетки изменяют форму по-разному в зависимости от темпа нагревания. При нагреве до 1880 К с темпом 200 К/мин кристаллы укрупняются почти на порядок и принимают удлиненную форму, а при темпе нагревания в 40 К/мин — укрупняются значительно меньше и сохраняют изометричную форму [14].

При нагревании кристаллов оксида алюминия до температуры ниже 500 К на воздухе они испаряются пренебрежимо медленно и испускают только молекулы воды и газов, адсорбированных на поверхности, а при выдерживании при температуре около 500 К с их поверхности уходят кластеры из атомов алюминия и кислорода, в которых атомы Al находятся как в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении, так и в окружении пятью атомами кислорода, что не свойственно оксиду алюминия [15].

При нагревании водной суспензии частиц гидроксида железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) при 423 К образуются крупные агрегаты пластинчатых нанокристаллов гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ориентированных параллельно друг другу [16], а при 350 К такие агрегаты не образуются и т. д.

Многообразие маршрутов термической стимуляции обусловлено тем, что распределение тепловой энергии по объему системы зависит от пространственного расположения ее стенок и способа ввода энергии в систему, а эти способы разнообразны. Однако при любом способе ввода и «геометрии» стенок термическое воздействие сводится к прогреву каждой частицы средой и соседними частицами, в результате которого ускоряются все процессы на поверхности и в объеме частиц. При любом способе ввода поток тепловой энергии в объеме частицы определяется уравнением сопряженного конвективного тепло-массопереноса в суспензии с неоднородным распределением температур в среде и в объеме каждой частицы.

При термическом воздействии каждая частица имеет собственный градиент температуры. Интенсивность поступления тепловой энергии в сфероидные частицы радиуса l в любой момент воздействия может быть представлена в виде

$$Q(\tau) = 4\pi \int_{X_{Mi}}^{X_{Ri}} q_{LS} l^2 \varphi(X_i, \tau) dX_1 \dots dX_p,$$

при

$$q_{LS} = D_{TS} C_{TS} \rho_T \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r \rightarrow l},$$

где D_{TS} — коэффициент температуропроводности частиц, C_{TS} и ρ_T — удельная теплоемкость и плотность вещества, $\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r \rightarrow l}$ — нормальная составляющая градиента температуры в объеме частицы вблизи ее поверхности. В объеме крупных частиц градиент температуры может быть велик. Тем не менее в большинстве случаев температура $T(r)$ периферийной зоны каждой частицы практически совпадает с температурой T_L среды вокруг нее, т. е.

$$\lim_{r \rightarrow l} T(r) = T_L.$$

Вследствие этого все параметры состояния частиц, изменение которых связано с температурой периферийной зоны, оказываются связанными с T_L . Такая связь может быть разнообразной, но во всех случаях ее можно представить в виде

$$G_i = \hat{G}_i \frac{kT_L}{h\nu_{0i}} \exp(-U_i/kT_L), \quad (7.2)$$

где \hat{G}_i — характеристическая скорость направленного изменения данного параметра состояния частицы, k и h — постоянные Больцмана и Планка, ν_{0i} — частотный параметр, U_i — энергия активации процессов, ответственных за изменение этого параметра.

Формула (7.2), не исключаяющая, что частотная функция ν_{0i} и энергия активации U_i могут зависеть от T_L , является обобщением экспериментальных данных [17–18].

Термостимуляция фазовых превращений

Простейший маршрут термостимуляции превращения аморфного вещества в кристаллическое или одной кристаллической модификации в другую модификацию реализуется, если удастся нагреть частицы до «рабочей» температуры за время, за которое превращение не успевает произойти. Тогда превращение происходит при практически постоянной температуре, а поток $Q(\tau)$ тепловой энергии в объем частиц обусловлен только отводом теплоты превращения.

При фазовых превращениях обычно затруднено зарождение новой фазы, а именно образование кластеров, в которых ближний

порядок в расположении атомов такой же, как в кристаллах продукта превращения [19]. Такие кластеры могут формироваться на поверхности и в объеме исходных частиц. Однако во многих системах зарождение на поверхности затруднено вследствие наличия на ней адсорбированных молекул среды или специальных стабилизирующих пленок, так что зарождение локализовано в объеме частиц [20, 21]. При этом слои адсорбированных молекул и пленки не только предотвращают поверхностное зарождение, но и препятствуют взаимодействию частиц друг с другом, в результате чего каждая частица превращается независимо от соседних частиц. В других системах поверхностное зарождение облегчено, причем если зародышевый кластер образовался вблизи контакта двух частиц, то он может разрастаться в объеме обеих частиц, а фронт превращения, распространяющийся от какого-либо зародыша, может переходить из одной частицы в другую через контакт между ними, реализуя кооперативное превращение частиц. При преобладании индивидуального превращения в системе в любой момент имеются частицы трех видов.

Состояние частиц первого вида, в которых еще не успело появиться ни одного зародыша, определяется их размером. Состояние частицы второго вида, у которой уже появился хотя бы один зародыш, кроме размера характеризует также степень η ее превращения в продукт:

$$\{X_i\} = l, \eta.$$

К третьему виду относятся частицы, полностью превращенные в продукт.

Частицы каждого вида имеют собственные функции распределения, изменяющиеся во времени в соответствии с уравнением (7.1). После прогрева до температуры T_W размер частиц первого вида перестает изменяться, и у них $G_i \rightarrow 0$ и $D_i \rightarrow 0$. Кроме того, у них $B = 0$. Поэтому после прогрева

$$-\frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} = \lambda \varphi_1 \quad \text{при} \quad \varphi_1(l, 0) = \varphi_0(l), \quad (7.3)$$

где $\varphi_1 = \varphi_1(l, \tau)$ — функция распределения частиц первого вида по размерам, $\varphi_0(l)$ — исходное распределение с поправкой на тепловое расширение.

Решение уравнения (7.3) имеет вид

$$\varphi_1(l, \tau) = \varphi_0(l) \exp(-\lambda \tau) \quad (7.4)$$

$$\text{при } \lambda = \frac{4\pi}{3} \omega_{FV} (l/\bar{l}_0)^3 + 4\pi\nu_{FS} (l/\bar{l}_0)^2,$$

где ω_{FV} и ν_{FS} — характеристические частоты появления зародышевых кластеров в объеме и на поверхности частиц, \bar{l}_0 — средний размер частиц после нагрева.

Из соотношения (7.4) следует, что из коллектива частиц, лишенных зародышей, сравнительно быстро выбывают крупные частицы размером $l > \bar{l}_0$. Мелкие частицы выбывают значительно реже. При этом средний размер лишенных зародышей частиц, равный

$$\bar{l}(\tau) = \int_0^{l_M} l \varphi_0(l) \exp(-\lambda\tau) dl,$$

где l_M — максимальный разрешенный размер частиц, со временем уменьшается до $\bar{l} \rightarrow 0$.

Функция распределения частиц второго вида

$$\varphi_2(l, \eta, \tau) = \frac{\partial^2 N_2}{\partial l \partial \eta}$$

изменяется в соответствии с уравнением

$$-\frac{\partial \varphi_2}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left[G_\eta \varphi_2 - \frac{\partial}{\partial \eta} (D_\eta \varphi_2) \right] \quad (7.5)$$

при

$$\varphi_2(l, \eta, 0) = 0, \quad \left[G_\eta \varphi_2 - \frac{\partial}{\partial \eta} (D_\eta \varphi_2) \right]_{\eta \rightarrow 0} = \lambda \varphi_1, \quad \varphi_2(l, l, \tau) = 0,$$

где G_η и D_η — скорость распространения зародыша по объему частицы и коэффициент ее флуктуаций.

При этом, если принять, что $\eta = l_2/l$, где l_2 — радиус сферы, объем которой такой же, как объем включений новой фазы в частицу радиусом l , то

$$G_\eta = \frac{kT_W}{h\nu_{0\eta}} 2\pi\omega_\eta a \eta^2 \exp^{-U_\eta/kT_W}. \quad (7.6)$$

Здесь $\nu_{0\eta}$ — частотный параметр для атомов исходных частиц, ω_η — удельная частота актов превращения, $a = \nu_0/2\pi l_2^2$ — изменение размера l_2 в элементарном акте превращения, U_η — энергия активации превращения.

Из соотношений (7.5) и (7.6) следует, что время релаксации состояния частиц второго рода соизмеримо с величиной

$$\tau_{ij} = \frac{h\nu_{0\eta}}{2\pi a \bar{l} \omega_\eta kT_W} \exp \left[\frac{U_\eta}{kT_W} \right]$$

и, следовательно, резко уменьшается с ростом рабочей температуры.

Данный анализ указывает на следующую очевидную закономерность: если частицы исходной фазы участвуют в превращении независимо друг от друга, то превращение протекает через структурное многообразие. От исходной структурной однородности система приходит к конечной структурной однородности через промежуточную неоднородность.

При кооперативном превращении структурное разнообразие проявляется меньше, что особенно заметно при фазовых переходах в насыпных слоях частиц или осадках на дне реактора, в которых каждая частица находится в молекулярном контакте хотя бы с одной соседней частицей. В этом случае фронт превращения, сформировавшийся около одного зародыша, пройдя по объему материнской частицы, перемещается на соседние частицы через молекулярные контакты и создает зону превращения, которая может включать множество исходных частиц. Если же прохождение фронта через контакт приводит к прочному связыванию частиц, т. е. между ними возникает «кристаллический мост», то зона превращения развивается в агломерат продукционных частиц. Такое превращение наблюдается при нагревании порошка аморфного трикальцийфосфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [22]. Авторы работы [22] нагревали порошок, состоящий из частиц размером более 0,1 мм, которые являлись агрегатами наночастиц размером $\bar{l}_0 = 17$ нм. На это указывала удельная поверхность порошка $S_{\text{уд}} = 53$ м²/г, соответствующая данному размеру \bar{l}_0 . При нагревании порошка до рабочей температуры $T_W < 800$ К и последующем длительном выдерживании при этой температуре состав, структура и размер частиц порошка почти не изменялись. Однако при $T_W > 850$ К становилось заметным превращение аморфного трикальцийфосфата в кристаллическую модификацию $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, что было установлено рентгенографическим методом. В интервале температур $T_W = 850\text{--}920$ К после установления стационарной рабочей температуры степень превращения аморфного трикальцийфосфата в кристаллический (рис. 7.4) возрастала со временем в соответствии с формулой

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp[-B_{\alpha 1}\theta^4/(1 + B_{\alpha 2}\theta^{2,7})], \quad (7.7)$$

где $\alpha(\tau)$ — объемная доля трикальцийфосфата, перешедшего в кристаллическое состояние, $B_{\alpha 1} = 0,86 \pm 0,01$, $B_{\alpha 2} = 0,23 \pm 0,01$; $\theta = \tau/\tau_{0,5}$, $\tau_{0,5}$ — время, за которое доля $\alpha(\tau)$ достигает 0,5:

$$\tau_{0,5} = A_{\alpha} \exp(U_{\alpha}/RT).$$

Здесь $A_{\alpha} = (3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-15}$ с, $U_{\alpha} = 297$ кДж/моль.

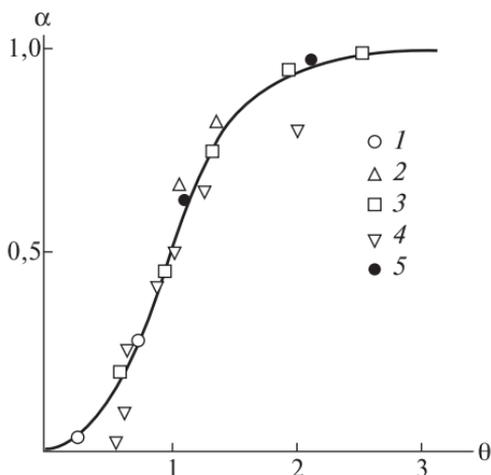


Рис. 7.4. Изменение степени превращения аморфного трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при нагревании насыпного слоя аморфных частиц в газовой атмосфере [22].
Температура: 913 (1), 895 (2), 885 (3), 873 (4), 858 К (5).
Непрерывная линия — расчет по формуле (7.7)

По мере увеличения $\alpha(\tau)$ удельная поверхность порошка уменьшалась до $18 \text{ м}^2/\text{г}$, а дифрактограмма все более приближалась к типичной для крупных кристаллов $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Изложенное выше указывает на следующую картину превращения аморфного трикальцийфосфата в кристаллический. В исходных частицах трикальцийфосфата сравнительно редко формируются зародышевые кластеры, которые затем укрупняются. Они не успевают заметно укрупниться до прогрева частиц до рабочей температуры, так что их укрупнение происходит при постоянной температуре T_w . Фронт превращения, сформировавшийся вокруг кластера, распространяется на несколько десятков исходных наночастиц, расположенных вблизи кластера. При этом наночастицы, оказавшиеся на фронте, превращаются в нанокристаллы, которые ориентируются и срастаются друг с другом в агломерат, и их поверхность становится недоступной для определения. Проявляется это в снижении удельной поверхности порошка от 53 до $18 \text{ м}^2/\text{г}$. Конечная удельная поверхность соответствует размеру агломератов в конце процесса $\bar{l}_k \approx 50 \text{ нм}$. Данный размер в три раза больше размера исходных частиц, так что в состав отдельных агломератов входят десятки и сотни исходных наночастиц. Укруп-

нение агломератов — непрерывный процесс, который описывается уравнением (7.1) при D_i , λ и B равных нулю и краевых условиях

$$[G_l \varphi]_{l \rightarrow 0} = J_0 [1 - \alpha(\tau)] \exp[-U_J/RT],$$

$$\varphi(l, 0) = 0, \quad \varphi(\infty, \tau) = 0,$$

$$G_l = G_0 [1 - \alpha(\tau)] \exp(-U_l/RT),$$

$$\tau_{0,5} = 1,36 (J_0 G_0^3)^{-1/4} \exp\left(\frac{U_J + 3U_l}{4RT}\right),$$

где J_0 и G_0 — характеристические частота образования зародышевых кластеров и скорость разрастания агломератов, U_J и U_l — энергии активации зарождения и разрастания.

Действительно, решение уравнения (7.1) при данных условиях приводит к аппроксимирующей формуле

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp[-0,856\theta^4/(1 + 0,226\theta^{2,7})], \quad (7.8)$$

которая практически совпадает с соотношением (7.7) при

$$U_\alpha = \frac{1}{4} (U_J + 3U_l).$$

Рассмотренный пример подчеркивает роль кооперативного взаимодействия частиц в отклике системы на изменение температуры. Переход фронта превращения с частицы на частицу не только практически исключает влияние частиц второго вида на процесс, но и выравнивает колебания скорости движения фронта, приводя к малому коэффициенту флуктуации D_i . Как видно, кооперативное взаимодействие частиц является сильнодействующим упорядочивающим фактором.

Другим примером роли кооперативного взаимодействия является кристаллизация капель расплава, находящихся в его насыщенном водном растворе [23]. В этом случае кристалл, зародившийся в одной из капель, продолжает расти, после того как он «закристаллизовал» материнскую каплю, так как окружающий каплю раствор пересыщен относительно кристаллического вещества. Разрастаясь, кристалл достигает ближайшей соседней капли, закристаллизовывает ее и т. д. (рис. 7.5).

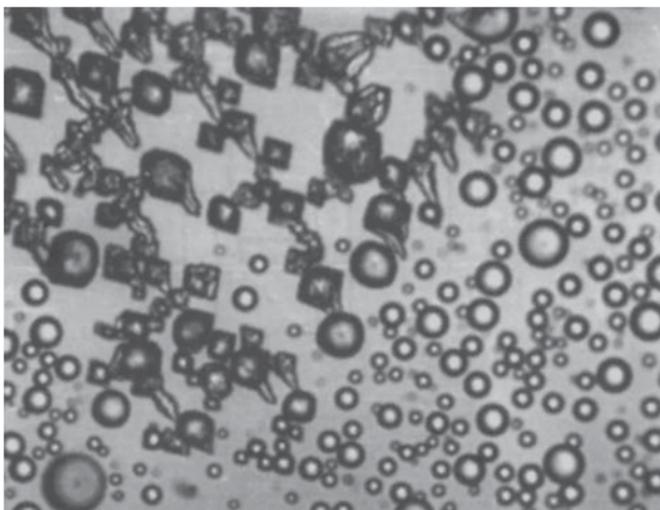


Рис. 7.5. Эстафетная кристаллизация капель расплава *n*-броманилина, находящихся в водной среде [23].

Изменение объема частиц

Если при нагревании частицы не изменяют состав и структуру, то они испытывают только тепловое расширение. Если же состав и структура частиц изменяются, то их отклик на нагревание может быть разным. Например, при нагревании только что выделенного из водного раствора и высушенного на воздухе гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ частицы сжимаются так, что объем каждой из них уменьшается на 20–30% [24]. Это проявляется в смещении функции $\varphi(V, \tau)$ распределения воздушно-сухих частиц по объему V во время нагревания от 300 до 400 К. Исходные частицы гидроксиапатита имели размер $l = 1\text{--}10$ мкм и состояли из микрочастиц размером 20–100 нм, пространство между которыми было заполнено водой. Ее не удавалось удалить сушкой на воздухе без нагревания, но при нагреве вода уходила из частиц и частицы уплотнялись.

На рис. 7.6 приведены данные об изменении объема гелевого полимерного тела, погруженного в водный раствор фурацилина, при нагревании тела акустическим полем. Тело состояло из полиакриламидных глобул, т. е. из клубков длинноцепочечных молекул полиакриламида, «пропитанных» водным раствором фурацилина. Полимерные цепи содержали множество полярных групп, удерживающих молекулы воды. При относительно низких температурах гидратирование молекул реализовалось в полной мере, в результате

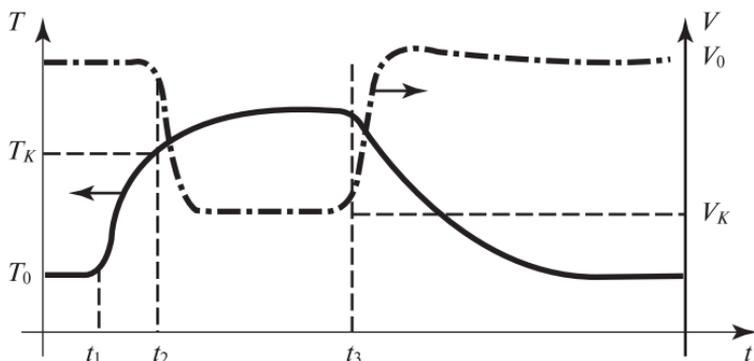


Рис. 7.6. Схема отклика гелевого тела на действие акустического поля [27].

T_0 и V_0 — исходные температура тела и его объем, t_1 — момент наложения поля, t_2 — момент, когда температура тела достигает T_K , t_3 — момент отключения поля, V_K — объем тела после перехода.

чего цепи имели возможность в некоторой мере распрямиться с увеличением расстояний между ними. При повышении температуры связь полярных групп с водой ослаблялась и возрастала вероятность скручивания и сближения цепей. Вероятность сближения цепей резко возрастала при повышении температуры до значения $T = T_K$, которое интерпретировалось как температура перехода глобул в новую структурную модификацию [25–27]. При $T \rightarrow T_K$ тело сжималось и из его объема выбрасывался раствор фурацилина, который пропитывал глобулы. При охлаждении тела его объем восстанавливался до исходного, а при последующем нагревании вновь уменьшался, и так многократно. Если тело нагревали акустическим полем, то подъем температуры реализовали за короткое время, в результате чего тело превращалось в триггер-объект с дистанционным включением: при наложении поля объект сжимался, а после отключения — расширялся.

При этом триггерно менялись все свойства тела, связанные с его объемом. Например, если в объеме тела к полиакриламидным цепям были «пришиты» молекулы белка трипсина, являющиеся катализатором гидролиза полипептидов и углеводов, то тело становилось триггер-катализатором [28]. Его каталитическая активность при $T < T_K$ была значительно меньше, чем при $T > T_K$, причем переход от низкой активности к высокой происходил быстро, если исходная температура тела была близка к T_K (рис. 7.7). При приближении к температуре T_K , когда цепи сближались, они деформировали молекулы трипсина и их активность изменялась. Если в объем тела были введены микро-

кристаллы фурацилина, а на поверхности тела сформирована «корка» из монокристаллов сульфата бария, то тело превращалось в триггер-источник фурацилина. При $T < T_K$ микрокристаллы фурацилина, растворяясь в воде внутри тела, делали тело насыщенным по фурацилину, а корка препятствовала его уходу из тела. Когда же на тело налагали акустическое поле и его температура поднималась до T_K , тело сжималось и в корке появлялись разрывы, по которым насыщенный раствор выбрасывался из тела. После отключения источника акустического поля, когда температура тела снижалась до $T < T_K$, тело расширялось, всасывая воду из окружающей среды, части корки становились на прежние места и разрывы между ними ликвидировались, после чего микрокристаллы фурацилина, растворяясь, вновь насыщали воду внутри тела, подготавливая его к следующему выбросу. При этом изменение объема тела при прохождении через температуру T_K , а следовательно, и количество фурацилина в каждом выбросе удавалось варьировать, изменяя степень сжатости цепей в объеме тела путем варьирования условий полимеризации.

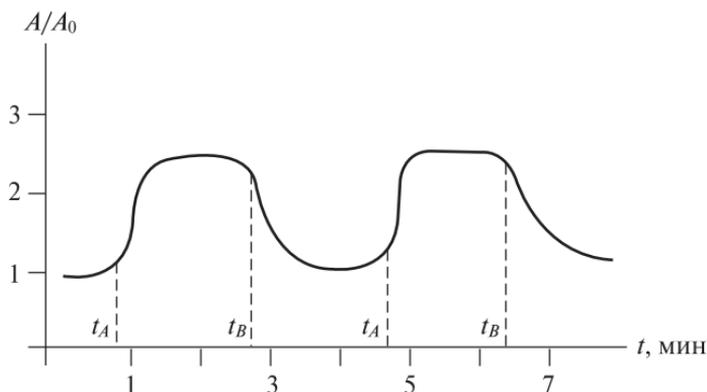


Рис. 7.7. Каталитическая активность трипсина в гелевом теле в триггерном режиме. A_0 и A — исходная и текущая активности, t_A — моменты наложения поля, t_B — моменты отключения поля.

Термостимулированное испарение вещества

Большинство природных и все техногенные вещества при их использовании испаряются. Скорости испарения разных веществ различаются по величине на 20 порядков и, как правило, резко возрастают при увеличении температуры [29–33]. Чтобы испарить при комнатной температуре, например, миллиметровый кристалл серебра, требуется время, соизмеримое с возрастом нашей Вселенной, а

кристаллы газовых гидратов при той же температуре испаряются за часы. При испарении вещества его частицы находятся в конкурирующем взаимодействии: испарение каждой частицы приводит к увеличению концентрации данного вещества в паре, а это препятствует испарению соседних частиц. Поэтому испарение наиболее интенсивно в системах, где частицы удалены друг от друга, например в турбулентных газовых потоках или «кипящих слоях». Менее интенсивно испарение в неподвижных слоях частиц, но в этом случае морфология испаряющихся частиц более разнообразна. В обоих случаях для испарения характерны следующие закономерности.

1. Скорость испарения веществ возрастает с увеличением температуры среды. При этом выполняется соотношение

$$J_{SV} = \Omega_{SV} \cdot n_{AS} \exp\left(-\frac{U_{SV}}{RT}\right) - \alpha_{VS} \cdot P / (2\pi m_0 k T)^{1/2}, \quad (7.9)$$

где J_{SV} — число молекул, уходящих с единицы поверхности данной частицы в единицу времени при температуре T , Ω_{SV} — вероятность ухода молекулы в единицу времени, n_{AS} — число молекул на единице поверхности, способных уйти в пар, U_{SV} — энергия активации испарения, α_{VS} — коэффициент, характеризующий вероятность прилипания молекулы к поверхности при единичном столкновении и отклонение свойств пара от идеального газа, P — давление пара, окружающего частицу, m_0 — масса молекулы вещества.

Многочисленные эксперименты указывают на то, что величины

$$\Omega_{SV}/\alpha_{VS} \quad \text{и} \quad U_{SV}$$

зависят от температуры не так сильно, чтобы в достаточно широких интервалах температуры их нельзя было считать мало изменяющимися величинами. Об этом свидетельствуют, например, данные о зависимости давления насыщенного пара P_E многих веществ от температуры [33], удовлетворяющие условию

$$P_E = P_{E0} \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT_0}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right], \quad (7.10)$$

где P_{E0} — давление насыщенного пара при реперной температуре T_0 , ΔH — энтальпия сублимации вещества.

Формула (7.10) соответствует соотношению (7.9), если величина

$$\Omega_{SV}(2\pi m_0 k T)^{1/2} / \alpha_{VS}$$

незначительно изменяется с ростом температуры, а $\Delta H = \beta_{SV} U_{SV}$, где β_{SV} — коэффициент, не зависящий от T . В этом случае при $P = P_E$, когда $J_{SV} = 0$, формулы (7.9) и (7.10) совпадают. Из изложенного следует, что

$$J_{SV} = n_{AS}(1 - P/P_E) \exp(-\beta_{SV}\Delta H/RT).$$

Энтальпия сублимации у веществ разной природы изменяется в широких пределах, указывая на разнообразный отклик веществ на подвод тепловой энергии в систему.

2. При неизменной температуре полидисперсное вещество испаряется медленнее монодисперсного вещества с тем же средним размером частиц.

У полидисперсного вещества всегда имеются частицы, размер которых превышает средний. У таких частиц удельная поверхность меньше, чем у более мелких, так что вклад крупных частиц в скорость испарения вещества уступает вкладу мелких. А так как доля крупных частиц зависит от функции $\phi(l, t)$ распределения частиц по размеру, то скорость испарения оказывается зависящей от вида этой функции. В частности, это проявляется при испарении крупных кристаллов, образующих пористый слой, в потоке нагретого газа (рис. 7.8) [34]. В таком слое кристаллы уменьшают свой размер со скоростью

$$G_i = -\nu_0 J_{SV},$$

неодинаковой на разном удалении X_1 от плоскости ввода газа в слой. Вблизи плоскости ввода кристаллы испаряются быстрее, так как там газ не содержит молекул данного вещества. По мере удаления от плоскости ввода концентрация таких молекул в объеме пор и, соответственно, локальное парциальное давление P в порах уменьшается. На некотором же расстоянии X_{1N} от ввода газ в порах оказывается насыщенным по данному веществу. При этом расстояние X_{1N} зависит от вида функции $\phi_0(l, 0)$ распределения кристаллов, составляющих слой, в момент начала подачи газа в слой. Расстояние X_{1N} минимально у монодисперсного вещества, у которого исходное распределение близко к дельта-функции, но быстро увеличивается по мере возрастания дисперсии распределения, причем при логарифмически нормальном распределении в большей мере, чем при гамма-распределении. Как видно, монодисперсное вещество может насытить газ своими парами значительно быстрее, чем поли-

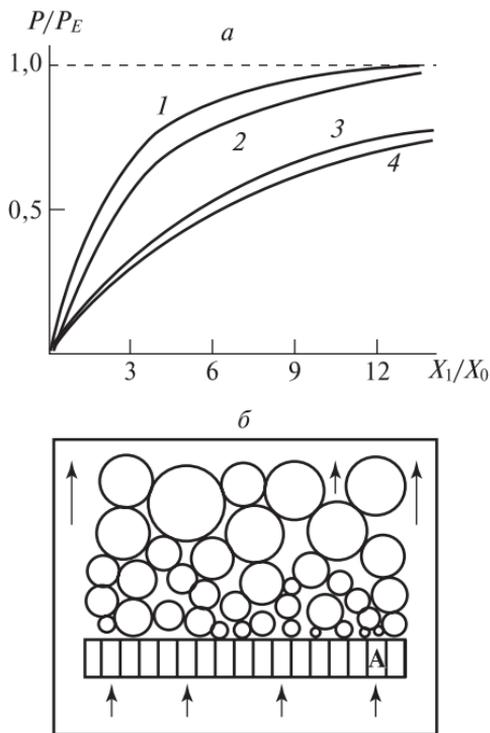


Рис. 7.8. Локальное парциальное давление P пара фазообразующего вещества (a) в порах насыпного слоя, куда подается нагретый газ, вызывающий испарение кристаллов слоя (b).

$X_0 = \frac{\nu \bar{l}_0 C_T}{3\rho G_0}$ — характерная толщина слоя (ν — средняя скалярная

скорость движения газа в порах, \bar{l}_0 — средний размер кристаллов до начала испарения, G_0 — характерная скорость уменьшения размера кристаллов в результате испарения); C_T — концентрация вещества в насыщенном паре, ρ_T — плотность кристаллов, A — пористая мембрана.

Распределение кристаллов по размерам:

1 — монодисперсное вещество, 2 и 3 — гамма-распределение с параметром $\gamma = 0,7$ (2) и $0,3$ (3); 4 — логарифмически нормальное распределение с $\gamma = 0,3$.

дисперсное вещество с таким же средним размером частиц, особенно если частицы полидисперсного вещества имеют логарифмически нормальное распределение по размерам. Монодисперсное вещество полностью испарится значительно быстрее, чем полидисперсное вещество с той же массой и средним размером частиц.

7.3. Механические воздействия

Любое твердое тело, кроме специально стабилизируемых объектов, находится под непрерывным механическим воздействием. Тела, контактирующие с атмосферой, подвергаются нагружению при столкновениях с твердыми частицами аэрозолей, при электрических разрядах, колебаниях температуры среды и т. д. Соприкосновение твердых тел сопряжено с воздействиями разной силы от слегка деформирующих до дробящих тела на фрагменты [35, 36].

Мерой механического воздействия среды на тела является сила

$$\vec{F}_M(\tau) = \int_s \vec{J}_M(S, \tau) dS,$$

где $\vec{J}_M(S, \tau)$ — поток импульса, передаваемый молекулами среды молекулам тела через участок поверхности dS в пересчете на единицу площади.

Эта сила зависит от скоростей движения молекул среды и тел, соприкасающихся с данным телом, так что определяющими условиями механического нагружения являются температура и скорость направленного перемещения молекул среды в пространстве, а также число, размер и скорость движения тел, соседних с данным [37].

Удары молекул среды и соседних тел заставляют молекулы данного тела направленно смещаться относительно положения, которое они занимали до наложения силы $\vec{F}_M(\tau)$. При этом волна смещения распространяется от места наложения силы и в случае незакрепленного тела приводит к смещению тела как целого почти без изменения взаимного расположения атомов в его объеме, т. е. без изменения размера и формы тела. Если же смещению тела как целого препятствуют соседние тела, закрепляющие тело, то величина смещения убывает по мере удаления от места приложения силы, так что форма и размер тела изменяются, т. е. тело деформируется [38].

При относительно малой силе \vec{F}_M деформация тела не сопровождается появлением структурных дефектов. При этом по мере продвижения фронта смещения возрастает сила противодействия атомов их смещению и, если сила действия среды неизменна, через некоторое время τ_{ij} противодействие полностью уравнивает ее. Это время соизмеримо со временем прохода через тело акустической волны, т. е.

$$\tau_{ij} = l/f_A,$$

где f_A — скорость движения волны.

Через время $\tau \rightarrow \tau_{ij}$ после начала механического воздействия закрепленное тело перестает деформироваться и затем сохраняет форму, соответствующую приложенной силе, до тех пор пока данная сила неизменна. Незакрепленное тело через время τ_{ij} приобретает постоянную скорость направленного движения.

При больших силах \vec{F}_M деформация тела сопровождается появлением структурных дефектов, а часто и изменением химического состава тела. Такие изменения могут привести к кардинальным переменам во всех структурно-чувствительных свойствах тела. Поэтому состояние тела в любой момент механического воздействия следует характеризовать параметрами

$$\{X_i\} = l_i, n_i, w_i,$$

где l_i — параметры габитуса, n_i и w_i — содержание атомов и структурных дефектов данного вида в объеме тела.

При воздействии на множество тел каждое тело этого множества деформируется по-своему. Обычно сила действия среды на каждое тело оказывается разной. Времена релаксации τ_{ij} у тел также различаются. Поэтому состояние множества тел полностью характеризует функция распределения

$$\varphi(X_i, \tau) = \frac{\partial^p N_M}{\partial l_i \partial n_i \partial w_p},$$

где N_M — число тел, у которых параметры состояния меньше $\{X_i\}$ одновременно, p — число параметров состояния, однозначно характеризующих механическое воздействие.

В природе и технической практике реализуется множество разных способов механического воздействия. Только в последнее десятилетие в практику вошли аппараты для равномерного сдавливания отдельного макротела при его одновременном кручении [39] и равномерного нагружения суспензий или насыпных слоев кристаллов [40]. Внедрены новые виды шаровых и струйных мельниц, установки для деформации взрывом и мощным акустическим полем [41]. Разработаны устройства для локального деформирования отдельных нанокристаллов [42] и т. д. В этих аппаратах и устройствах реализуются разнообразные режимы деформирования, среди которых типичны те, при которых обеспечивается один из трех перечисленных ниже вариантов.

1. Всестороннее нагружение всех тел, при котором давление среды на любой участок поверхности одинаково и

$$\vec{F}_M(\tau) = 0.$$

2. Направленное длительное нагружение тел, при котором реализуется интенсивное длительное воздействие на отдельные участки поверхности тел и

$$\vec{F}_M(\tau) > 0 \text{ при } \tau \gg \tau_{ij}.$$

3. Направленное кратковременное нагружение тел типа ударного воздействия в течение малого времени $\Delta\tau$. В этом случае

$$\vec{F}_M(\tau) > 0 \text{ при } \tau < \tau_{ij}.$$

Деформация при всестороннем сжатии

Если вещество попадает в среду, давление которой на его тела возрастает со временем, то тела сжимаются. Когда же сжатие достигнет определенного «критического» уровня, то в системе происходит фазовый переход, при котором образуется более плотная модификация данного вещества. Если давление изменяется в широких пределах, таких переходов может быть несколько.

В рамках доступного интервала давлений $1 < P < 10^4$ бар тела уменьшают объем несильно. У тел с плотноупакованной кристаллической структурой изменение объема обычно не превышает 20–30%. Однако некоторые их свойства существенно изменяются и при сжатии на сотые доли процента. Например, сжатие монокристаллов тербия при $T = 205\text{--}225$ К, приводящее к уменьшению размера элементарной ячейки всего на $2 \cdot 10^{-2}\%$, превращает тербий из ферромагнетика в антиферромагнетик [43, 47].

Если вещество имеет анизотропную кристаллическую решетку, то при сжатии тел изменяется их форма: тела преимущественно сжимаются в направлении, по которому межатомные расстояния больше. Это особенно заметно у веществ со слоистой кристаллической структурой, при которой коэффициенты линейной сжимаемости β_{pi} в разных направлениях могут отличаться на порядок и более. Состояние каждого тела в интервале давлений, в котором оно не изменяет состава и структуры, определяется параметрами его габитуса

$$\{X_{ij}\} = l_1, l_2, l_3.$$

При равномерном увеличении давления, при котором

$$P = P_0(1 + \chi_{MP}\tau),$$

эти параметры изменяются со скоростью

$$G_i = -\beta_{pi}\chi_{MP}P_0. \quad (7.11)$$

Здесь $\beta_{pi} = dl_i/dP$, P_0 — давление в момент τ_0 , χ_{MP} — темп увеличения давления [45, 46].

Направленное деформирование твердых тел

При направленном деформировании силу прилагают к участку поверхности тела, площадь которого ΔS соизмерима с общей площадью поверхности тела

$$\vec{F}_M = \int_{\Delta S} \vec{J}_M(S, \tau) dS,$$

причем обеспечивают длительное действие этой силы. Например, направленному деформированию подвергаются кристаллы сыпного слоя, который сдавливается поршнем (рис. 7.9). В этом случае каждый кристалл находится в контакте хотя бы с одним из соседних кристаллов, который передает ему нагрузку от поршня. В зоне контакта кристаллов происходит следующее [47, 48]. При малых давлениях поршня на слой кристаллы упруго деформируют друг друга. При превышении порога упругости в зоне контакта образуются дислокации, число и подвижность которых увеличиваются с ростом давления. Мигрируя, дислокации пересекаются друг с другом и «генерируют» вакансии. Дислокации образуют ассоциаты, часть которых превращается в микротрещины. Вакансии же мигрируют к поверхности контакта, что приводит к изменению формы кристаллов вблизи контакта. Со временем микротрещины с некоторой вероятностью

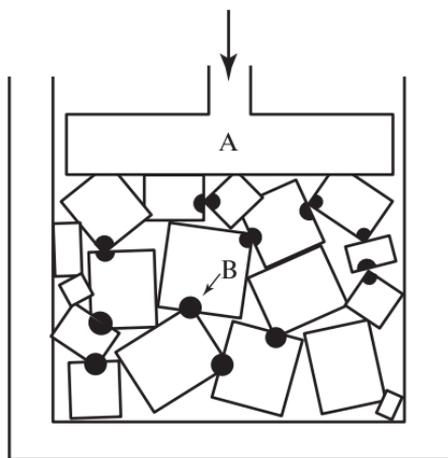


Рис. 7.9. Схема реализации направленного деформирования кристаллов сыпного слоя в области их контактов друг с другом.

A — поршень, B — зоны локальной деформации.

объединяются друг с другом, вследствие чего от зоны контакта могут отделяться фрагменты. В результате изменения формы и фрагментации расстояние между центрами массы кристаллов уменьшается, слой как целое сжимается, а размер пространства между кристаллами в объеме слоя (размер пор) становится меньше. Это показано на примере насыпного слоя нанокристаллов оксида магния, имеющих размер $l \approx 4$ нм [49]. При сдавливании слоев из агрегатов таких нанокристаллов размер пор удастся изменить в интервале, соизмеримом с размером молекул различных спиртов. При этом слои приобретают способность селективно удерживать спирты, размер молекул которых соизмерим с размером пор. Таким образом, деформация нанокристаллов в слое придает слою особые свойства.

Особые свойства приобретают также отдельные тела, подвергаемые направленному деформированию [49, 50]. Например, если металлический слиток деформировать кручением одновременно с всесторонним сжатием, то в объеме слитка развивается блочная структура, причем блоки имеют нанометровые размеры.

Направленное нагружение тела приводит к появлению градиента плотности вещества в его объеме. В момент создания такого градиента в теле начинается движение дислокаций и вакансий в сторону участков, где его плотность максимальна. Одновременно возрастает вероятность возникновения новых вакансий и дислокаций там, где плотность минимальна. Новые вакансии и дислокации также перемещаются на участки максимального сжатия. И если нагружение тела стационарно, то перемещение продолжается до тех пор, пока тело не изменит формы в соответствии с нагрузкой, что приведет его в механическое равновесие со средой. При этом в случае больших нагрузок вероятность достижения механического равновесия может оказаться малой из-за взаимодействия вакансий и дислокаций друг с другом. Так, при больших нагрузках новых вакансий образуется так много, что, объединяясь друг с другом, они образуют поры. Новые же дислокации размножаются столь интенсивно, что формируют скопления, которые превращаются в микротрещины, способные, объединяясь с порами, развиться в макротрещины, раскалывающие тело до достижения механического равновесия. Все эти процессы наблюдали *in situ* при лабораторном изучении конструкционных материалов и при диагностике состояния разнообразных конструкций [51, 52].

Вероятность реализации приведенной схемы деформации тела определяется кинетическими факторами, которые носят пороговый

характер. Так, при малых нагрузках движение вакансий и дислокаций происходит так медленно, что тотчас после наложения силы форма тела изменяется упруго, а затем сохраняет неизменность неопределенно долго. После снятия нагрузки форма тела быстро возвращается к исходной. Такое деформирование часто реализуют экспериментально, в частности при многократном одноосном растягивании монокристалла гадолиния, о деформации которого судили по обратимому изменению параметров его кристаллической решетки.

При повышенных нагрузках, при которых градиент плотности достигает первого рубежного значения

$$\text{grad} \rho_T \rightarrow \vec{\Phi}_1,$$

соответствующего пределу упругости тела, дислокации начинают перемещаться и размножаться с заметной скоростью, так что при стационарной нагрузке тело изменяет форму за относительно малое время. После снятия напряжения тело возвращается к исходной форме, но происходит это с гистерезисом, причем время возврата может быть неопределенно большим. Пока же возврат не успел осуществиться, в теле сохраняются «остаточные напряжения».

Если при нагружении градиент плотности достигает второго рубежного значения

$$\text{grad} \rho_T \rightarrow \vec{\Phi}_2,$$

то уже при малых временах нагружения в объеме тела зарождаются и растут микротрещины, так что оно раскалывается [53].

Пороговость определяет поведение тел при флуктуирующем нагружении. При нагружениях, не превышающих предела упругости, тела обратимо деформируются, возвращаясь к исходной форме после снижения нагрузки. При нагружении с превышением порога $\vec{\Phi}_1$ каждое воздействие увеличивает дефектность тела. Дефектность уменьшается после снижения нагрузки, но если предел упругости превышает часто, то такое уменьшение не может компенсировать увеличения дефектности, и дефекты накапливаются. В конце концов такое накопление приводит к разрушению тела. Примером накопления дефектов телами, подвергающимися кратковременным флуктуирующим нагрузкам, является дефектообразование при столкновениях микрокристаллов в скоростных потоках суспензий, например при движении суспензии микрокристаллов K_2SO_4 или $NaCl$ в их насыщенном растворе в аппарате с мешалкой [54–56].

Ударное нагружение при столкновениях тел

При столкновении двух тел с малой скоростью в месте их контакта имеет место упругая деформация обоих тел. При более значительных скоростях сближения сталкивающихся тел в месте их контакта образуется дефектная зона из вакансий и междоузельных атомов, окруженная ореолом дислокаций (рис. 7.10). При еще более высоких скоростях сближения за время контакта тел успевают образоваться микротрещины, которые разрастаются в макротрещины, приводящие к раскалыванию тел. При этом кинетическая энергия сталкивающихся тел переходит в теплоту и внутреннюю энергию дефектной зоны за малое время

$$\Delta\tau \sim S_0 / D_{TS},$$

где S_0 — площадь прямого контакта тел, D_{TS} — коэффициент температуропроводности вещества.

Вследствие малости интервала $\Delta\tau$ локальный поток энергии через зону контакта

$$Q \sim (M_1 + M_2)v^2 \cdot D_{TS} / (4S_0^2)$$

может оказаться весьма велик. Здесь M_1 и M_2 — массы тел, v — скалярная скорость сближения.

Как полагают [57], ударное нагружение играло большую роль на ранней стадии развития Земли, когда вероятность ее столкно-

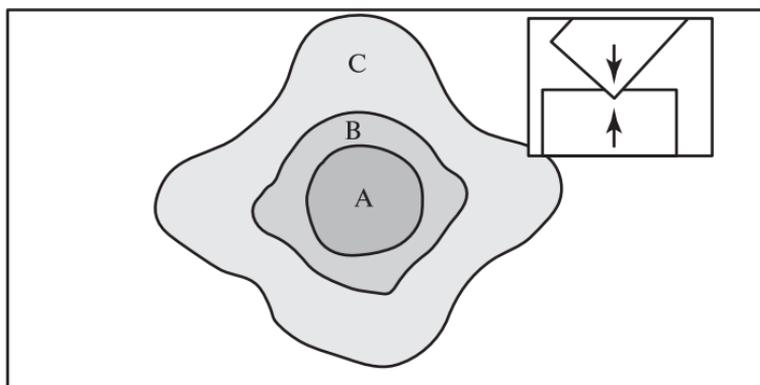


Рис. 7.10. Схема дефектной зоны в области контакта двух кристаллов, при котором вершина одного из кристаллов «вошла» в грань другого кристалла, как показано на вставке.

А — аморфизованный участок, В — зона скопления точечных дефектов, С — зона дислокаций.

вения с другими космическими телами была намного больше, чем сейчас. В таких столкновениях Земля выступала как твердый сфероид, периферийную область которого составляли сросшиеся агломераты кристаллов различных минералов [58]. Судя по остаткам кратеров, образованных на поверхности Земли болидами, при каждом столкновении с крупными телами происходили фрагментация и плавление агломератов вблизи области контакта с выбросом вещества из кратера и образованием каверны, которая затем коллапсировала [59, 60]. При этом столкновение с болидом диаметром в 10 км могло вызвать плавление веществ под контактной областью в радиусе 30–40 км [61]. Это дает основания считать, что ударные нагрузки могли в значительной мере «перемешивать» земную кору [62].

7.4. Влияние изменений в химическом составе среды

Как правило, в конце стадии роста происходят кардинальные изменения состава среды. На стадии роста среда поддерживается в условиях, характерных для синтеза вещества, а на стадии упорядочения вещество часто попадает в условия, характерные для его использования, причем переход от условий синтеза к условиям использования обычно происходит скачком. Например, при синтезах малорастворимых веществ осаждением из водных растворов осадок промывают водой. При этом до промывания вещество находится в растворе, еще сохраняющем небольшое остаточное пересыщение, и его кристаллы продолжают расти, а при промывании оказываются в недосыщенном растворе и начинают растворяться. Практически все вещества в условиях использования растворяются или испаряются, причем скорость их растворения или испарения хотя и может быть чрезвычайно малой, но всегда конечна. Кроме того, всегда в условиях использования среда содержит макро- и микрокомпоненты, которых не было при синтезе. Каждый из этих компонентов сорбируется кристаллами данного вещества, а некоторые из этих компонентов вступают с ним в топохимические реакции. Если же среда пересыщена по каким-либо примесным веществам, не способным образовывать собственные твердые тела достаточно быстро, то на поверхности кристаллов могут образоваться слои молекул примесных веществ.

Перечисленные процессы могут протекать одновременно с соизмеримыми скоростями. Поэтому реакцию каждого твердого тела на химические воздействия среды следует характеризовать изменением его пространственных координат X_1, X_2, X_3 , размеров l_i , количеств n_{lj} примесных веществ, перешедших на поверхность и в объем тела, степени χ_1 покрытия его поверхности продуктами топохимических реакций, толщинами h_{lj} слоев молекул примесных веществ на поверхности и т. д., т. е.

$$\{X_{ij}\} = X_1, X_2, X_3, l_i, n_{lj}, \chi_1, h_{lj} \dots$$

Однако часто реализуются предельные режимы отклика тел на химические воздействия, при которых изменение одного из параметров или небольшой их группы является доминирующим. Ниже приведены некоторые примеры.

Растворение вещества

При растворении тела молекулы его приповерхностного монослоя образуют связи с молекулами растворителя и уходят в раствор. Часть из них затем возвращается на поверхность, но уходит больше, чем возвращается, так что масса и размер тела уменьшаются. Скорость растворения однородного тела можно выразить формулой

$$G_{11} \equiv \frac{dl}{dt} = \frac{v_0}{4\pi l^2} (v_l - \omega_l), \quad (7.12)$$

где v_l и ω_l — частоты ухода и возврата молекул на поверхность, v_0 — объем, который занимает молекула в приповерхностном монослое.

Вероятность ухода молекулы в раствор зависит от того, сколько молекул тела находится в непосредственной близости от нее. Чтобы уйти в раствор, она должна в первую очередь разорвать связи с ближайшими молекулами тела. И чем больше молекул ее окружают, тем меньше вероятность ее ухода. Поэтому частоту v_l следует представить в виде

$$v_l = \frac{kT}{h} n_A \sum_j v_{lj} \bar{\Omega}_j \exp [-(n_{Aj} \epsilon_{Aj} + \epsilon_{0j}) z_{Aj} / kT]. \quad (7.13)$$

Здесь n_A — число молекул в приповерхностном монослое; v_{lj} — частотный параметр, который отражает особенности поведения молекул в одном из состояний в монослое; $\bar{\Omega}_j$ — усредненная по времени доля молекул, находящихся в состоянии с данным числом n_{Aj}

молекул тела в ближайшем окружении; ϵ_{Aj} — энергия связи с одной из ближайших молекул; ϵ_{0j} — энергия связи с более удаленными молекулами; z_{Aj} — коэффициенты перехода от энергии связи к энергии активации растворения.

В процессе растворения число молекул в приповерхностном монослое и соотношение числа молекул, находящихся в разных состояниях, изменяются.

В соответствии с условием (7.13), с поверхности тела в первую очередь уходят молекулы, у которых мало ближайших соседей. Однако при уходе каждой молекулы уменьшается число ближайших соседей у молекул, которые были в ее окружении до ухода. Вследствие этого растворение приобретает характер кооперативного процесса, при котором уход каждой молекулы стимулирует уход следующих молекул. При растворении совершенных кристаллов кооперативность проявляется в появлении мономолекулярных углублений на их гранях [63]. Каждое такое углубление развивается из ассоциатов из нескольких вакансий и разрастается вдоль материнской грани до тех пор, пока не достигает ее ребер. Если на гранях имеются дефекты, у которых облегчено образование ассоциатов вакансий, то около дефектов появляются ямки и другие фигуры растворения [64]. Все это отражает функция $\bar{\Omega}_j(\tau)$.

Если тело — агломерат множества кристаллов, то его поверхность неоднородна. Каждый участок поверхности имеет собственную скорость G_{11} , а тело в целом характеризуется интегральной скоростью растворения

$$G_1 = \int_0^{\infty} G_{11} Z(v_j) dv_j,$$

где $Z(v_j)$ — плотность распределения участков по частотам перехода.

На рис. 7.11 приведены данные о функции $Z(v_j)$ для поликристаллического тела из Кольского месторождения фторапатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), которое растворяли в водном растворе фосфорной кислоты. Данные получены путем прямого наблюдения за изменением рельефа поверхности тела в процессе растворения, что дало возможность определить локальную скорость растворения G_{11} на большом числе участков [65]. При размере тела около 100 мкм, концентрации кислоты в растворителе $C_M = 184,6$ моль/м³ и температуре 300 К эти данные указывают на распределение

$$Z(v_j) = Z_0 v_j^{(q-1)} \exp[-\alpha v_j^q],$$

где Z_0 и q — параметры распределения.

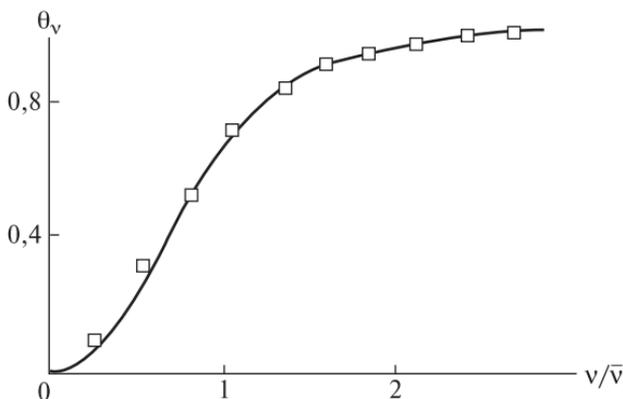


Рис. 7.11. Функция распределения участков на поверхности зерна фторапатита из Кольского месторождения по частотам перехода атомов в водный раствор фосфорной кислоты. Условия растворения: $T = 300$ К, концентрация кислоты $184,6$ моль/м³. \bar{v} — среднее значение частот перехода, θ_v — доля участков, для которых частота $< v$.

В системах, включающих множество растворяющихся тел, существенное влияние на процесс оказывает их пространственное расположение по отношению к потоку растворителя и друг к другу. Примером такого влияния может служить растворение тел, образующих насыпной пористый слой, куда снизу подается чистый растворитель. Растворитель в первую очередь растворяет тела, примыкающие к плоскости его ввода в слой. Затем в растворение вовлекаются тела, удаленные от плоскости ввода. Концентрация растворенного вещества в потоке раствора, протекающего по порам, вследствие этого повышается вплоть до его насыщения аналогично испарению кристаллов в насыпном слое (см. рис. 7.8). При длительной подаче растворителя нижние тела растворяются полностью, а верхние, оседая, занимают их место, в результате чего пористый слой утончается, если в него не вводятся дополнительные тела. При оседании тела конкурируют между собой за свободные места в пористом слое, причем выигрыш в этой конкуренции определяется случайными обстоятельствами. Поэтому траектория движения каждого тела относительно плоскости ввода представляет собой случайные блуждания на фоне направленного перемещения сверху вниз. Однако задолго до заметного утончения в порах слоя устанавливается распределение концентраций растворенного вещества, показанное на рис. 7.12 [34].

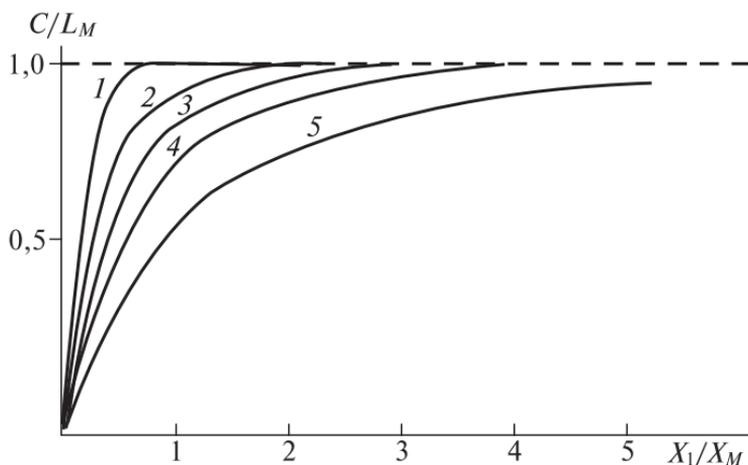


Рис. 7.12. Локальная концентрация C фазообразующего вещества в порах насыпного слоя кристаллов.

L_M — нормальная растворимость вещества, X_1 — расстояние от плоскости ввода растворителя в слой, X_M — толщина слоя монодисперсного вещества, при которой поровый раствор насыщается фазообразующим веществом при пористости 0,3. Пористость слоя: 0,3 (1); 0,4 (2); 0,5 (3); 0,6 (4); 0,7 (5).

Таким образом, пористый слой вещества «отзывается» на ввод растворителя формированием «защитного» пограничного подслоя, в котором растворитель превращается в насыщенный раствор и предотвращает его действие на остальную часть слоя. При этом время образования защитного подслоя и его толщина тем меньше, чем более упорядочен исходный слой.

Сорбция примесных веществ

Любое вещество в некоторых количествах захватывает любой компонент среды. Подтверждением этого может служить тот факт, что по мере увеличения чувствительности химического анализа все большее количество микропримесей удается обнаружить в веществах, подвергнутых самой глубокой очистке [66]. Можно сказать, что все сорбируется всем, хотя и в разных количествах.

При контакте со средой молекулы примеси попадают на поверхность частиц вещества, закрепляются там, мигрируют по поверхности, взаимодействуя друг с другом, а затем часть из них возвращается в среду, а часть уходит с поверхности в объем частиц. Молекулы, проникшие в объем частиц, мигрируют по объему, причем часть из них возвращается на поверхность, а затем уходит в среду.

Поверхность любого тела, захватывающего примесь, сорбционно неоднородна. У кристаллических тел особыми сорбционными свойствами обладают участки поверхности, прилегающие к вершинам и ребрам, места на ступенях и их изломах, выходы дислокаций и границ блоков [67, 68]. Во многих системах примеси селективно сорбируются этими структурными элементами поверхности и используются для их обнаружения. При этом если таких структурных элементов на поверхности мало, то они могут быть полностью «блокированы» примесями, присутствующими в среде в микроколичествах. Например, микроколичества хлорида свинца могут резко замедлить или даже на длительное время прекратить рост кристалла хлорида натрия в слабо пересыщенном водном растворе, так как ионы Pb^{2+} , адсорбируясь на изломах ступеней, которые являются центрами роста, блокируют их.

Кристаллы катализаторов, активными центрами которых являются ступени, вершины или ребра кристаллов, снижают активность, когда молекулы «каталитических ядов» занимают места на этих структурных элементах. При этом если активных центров мало, то для их блокирования достаточно микроколичеств каталитического яда.

Если количество примеси в среде достаточно велико, то ее молекулы покрывают всю поверхность частиц вещества, что изменяет многие его свойства. В частности, кристаллы большинства металлов при контакте с воздухом быстро покрываются монослоем атомов кислорода, что снижает скорость их испарения. У кристаллов диоксида титана после адсорбции молекул порфириновых или фталоцианиновых красителей резко увеличивается вероятность переноса электрона с поверхности в объем кристаллов при лазерном облучении [69]. У кристаллов оксидов и сульфидов ряда металлов после адсорбции длинноцепочечных органических молекул, содержащих тиоловые группы, появляется склонность к объединению в упорядоченные агломераты [70]. В таких агломератах органические молекулы закрепляются разными концами на разных кристаллах, в результате чего кристаллы связываются «молекулярными мостами».

Переход примеси на поверхность, а затем в объем тела, не делая никаких предположений о характере процесса, можно охарактеризовать балансными соотношениями

$$\frac{d\theta_{Aj}}{dt} = v_{A0} C_M (1 - \theta_{Aj}) \omega_{Aj} - \theta_{Aj} (v_{Aj} + \omega_{Sj}) + \theta_{Sj} v_{Sj} + q_{Aj}, \quad (7.14)$$

$$\frac{d\theta_{Sj}}{dt} = \theta_{Aj} \omega_{Sj} - \theta_{Sj} v_{Sj} - \theta_{Sj} \frac{D_{SS}}{h_{Sl}} \chi(l, \tau), \quad (7.15)$$

где θ_{Aj} и θ_{Sj} — доли сорбционных центров в адсорбционном слое и приповерхностном монослое на j -ом участке поверхности, занятых молекулами примеси, v_{A0} — объем адсорбированной молекулы, C_M — объемная концентрация примеси в растворе, ω_{Aj} и ω_{Sj} — вероятности перемещения молекулы примеси из среды в адсорбционный слой и из адсорбционного слоя в приповерхностный монослой в единицу времени, ν_{Aj} и ν_{Sj} — частоты десорбции и перехода примеси из приповерхностного монослоя в адсорбционный слой, D_{SS} — коэффициент диффузии примеси в объеме тела, h_S — толщина монослоя, $\chi(l, \tau)$ — функция, характеризующая распределение примеси по объему тела, q_{Aj} — скорость обмена примесью данного участка с соседними участками адсорбционного слоя.

Частоты адсорбции и десорбции обычно значительно больше частот проникновения примеси в приповерхностную область твердых тел [71], т. е.

$$\omega_{Aj}, \nu_{Aj} \gg \omega_{Sj}, \nu_{Sj}. \quad (7.16)$$

Например, при адсорбции из водных растворов ионными кристаллами некоторых веществ частоты ω_{Aj} и ν_{Aj} остаются в пределах

$$\omega_{Aj} = 10^7 - 10^9 \text{ с}^{-1}, \nu_{Aj} = 10^5 - 10^7 \text{ с}^{-1},$$

тогда как частоты проникновения ионов в приповерхностный монослой кристаллов на несколько порядков меньше [72,73].

При сорбции органических молекул частоты перехода уменьшаются, причем в тем большей степени, чем крупнее молекула. Например, при сорбции октана-1 кристаллами алюмосиликатного цеолита H-ZSM-5 при 290 К из водного раствора адсорбция происходит в три стадии [74], причем последняя (третья) стадия характеризуется частотой

$$\omega_{Aj} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

Вследствие условия (7.16) распространены системы, в которых изменение состава среды влияет только на свойства поверхности частиц вещества. В таких системах частицы приходят в адсорбционное квазиравновесие со средой задолго до заметного накопления примеси в их объеме. В частности, при сорбции красителя Понсо Ж кристаллами сульфата калия краситель накапливается кристаллами в соответствии с соотношением

$$\theta_{Aj} = \theta_{AE}[1 - \exp(-\tau/\tau_{A1})],$$

где

$$\theta_{AE} = \omega_{Aj} \nu_{A0} C_M \tau_{A1}, \quad \tau_{A1} = (\nu_{Aj} + \omega_{Aj} \nu_{A0} C_M)^{-1}.$$

Параметр τ_{A1} можно рассматривать как время адсорбционной релаксации кристаллов K_2SO_4 к увеличению концентрации примеси в среде до уровня C_M .

Кинетику проникновения примеси в объем однородного тела характеризует коэффициент диффузии D_{SS} и функция $\chi(l, t)$, которая для тела с неизменным коэффициентом диффузии хорошо известна [75]. Особенностью этой функции является ее резкая зависимость от размера тела. В коллективе тел она зависит от функции их распределения $\varphi(l, \tau)$ по размерам. При нормальном распределении примесь переходит в объем тел с такой интенсивностью, что тела при неизменной концентрации примеси в среде за время τ_S набирают 90% от того, что может перейти в их объем, причем

$$\tau_S = [0,182 + 0,255\sigma_0 - 0,190\sigma_0^2] \bar{l}^2 / D_{SS},$$

где σ_0 — отношение среднеквадратичного отклонения размеров от среднего размера \bar{l} к среднему размеру \bar{l} .

Данное время можно считать периодом сорбционной релаксации состава вещества. В реальных системах период сорбционной релаксации изменяется в широких пределах; в этом можно убедиться, сравнивая времена релаксации у веществ разной природы при стандартных условиях, например при размере частиц $\bar{l} = 1$ мм, коэффициенте вариации размера $\sigma_0 = 0,1$ и температуре среды $T = 300$ К. Время релаксации, определенное в перечисленных условиях, можно назвать стандартным периодом сорбционной релаксации, обозначив его как τ_{SR} .

Данный период у совершенных кристаллов сульфата бария, для которых характерен коэффициент диффузии $D_{SS} < 10^{-25}$ м²/с при 300 К [76],

$$\tau_{SR} > 2 \cdot 10^{18} \text{ с},$$

что больше предполагаемого возраста нашей Вселенной. Как видно, миллиметровые совершенные кристаллы барита при обычной температуре «абсолютно» сорбционно устойчивы. И если они сформировались на стадии образования первичных минералов, то до сих пор сохраняют свои реликтовые свойства. Вещества, попавшие на их поверхность позднее, не имеют возможности в заметных количествах перейти в их объем, если кристаллы сохраняют совершенство структуры. В то же время только что образованные крис-

таллы сульфата бария, имеющие разнообразные «ростовые» дефекты, при 300 К сорбируют радиостронций ^{89}Sr с коэффициентом диффузии $D_{SS} = 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ [77]. Для них период абсорбционной релаксации на девять порядков меньше

$$\tau_{SR} \approx 2 \cdot 10^9 \text{ с.}$$

У кристаллов со слоистой и цеолитной структурой, у которых при 300 К $D_{SS} = 10^{-14} - 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, времена релаксации еще меньше

$$\tau_{SR} = 10^7 - 10^9 \text{ с.}$$

Весьма мал период τ_{SR} у кристаллов органических аналогов цеолитов. Эти кристаллы состоят из кольцевидных группировок ковалентно связанных атомов (блоков). Смыкаясь друг с другом, блоки образуют каналы шириной до нескольких нанометров, по которым могут быстро мигрировать примеси. Например, у кристаллов состава $\text{C}_{72}\text{H}_{98}\text{N}_{12}\text{O}_{40}\text{Zn}_3$ с тригональной решеткой каналы имеют ширину около 1 нм. В водной среде каналы, составляющие 47% объема кристаллов, заполнены молекулами H_2O , диффузия по которым, например, хлорида натрия происходит с коэффициентом $D_{SS} = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$. Об этом можно судить по данным о скорости ионного обмена этих кристаллов с водной средой [78].

У зерен полимерных ионитов, находящихся в водной среде, коэффициент диффузии при 300 К достигает $D_{SS} = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, а у полимерных тел с дендритной структурой $D_{SS} = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. В частности, коэффициент диффузии хлорида кадмия из водной среды в объем зерен формальдегидной смолы при 300 К и рН 2 равен $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [79], а коэффициент диффузии в дендримерные тела практически такой же, как в среде. В этих случаях времена сорбционной релаксации достигают предельно малых значений

$$\tau_{SR} = 5 \cdot 10^2 - 10^4 \text{ с.}$$

Приведенные факты указывают на разнообразный сорбционный отклик твердых веществ на изменение состава среды.

В целом на повышение концентрации любого компонента среды твердые тела откликаются поэтапно. Относительно быстро они адсорбируют любой компонент среды и существенно медленнее поглощают его своим объемом. При этом время сорбционной релаксации вещества к изменению состава среды в зависимости от природы системы может варьировать в пределах десяти порядков

величины, а времена релаксации состава объема тел разной природы различаются на двадцать порядков.

Топохимические процессы

В большинстве систем среда содержит хотя бы один компонент, который может взаимодействовать с данным веществом с образованием твердого продукта. Если концентрация молекул этого компонента в среде достаточна, чтобы насытить среду продуктом, то на поверхности частиц зарождаются и растут микрокристаллы продукта. Если концентрация данного компонента поддерживается высокой неопределенно долго, то на поверхности каждой частицы образуется слой микрокристаллов продукта, который утолщается до тех пор, пока вся частица не превратится в продукт. По мере развития слоя свойства частицы изменяются. Вещество при этом теряет изначальную потребительскую ценность, так что можно говорить о том, что топохимический процесс приводит к химической деградации вещества. К химической деградации можно отнести и изменение состава вещества в результате сорбции, но сорбционное влияние на свойства веществ обычно существенно меньше, чем топохимическое.

Топохимической деградации подвержены практически все металлические и многие другие тела, контактирующие с атмосферным воздухом. На их поверхности медленно, но неуклонно формируются оксидные, фосфатные и сульфидные слои. Скорость образования таких слоев колеблется вследствие флуктуаций состава, температуры, скорости движения воздуха и интенсивности солнечной радиации. Периоды ускоренного формирования слоев чередуются с периодами замедленного их утолщения и даже утонения вследствие растворения, испарения, механического разрушения и уноса фрагментов потоком воздуха. В каких-то условиях механическое разрушение и унос доминируют над остальными процессами, в результате чего слой продукта исчезает. Но при этом топохимический процесс ускоряется, так как уже сформировавшийся слой блокирует поверхность тела, замедляя процесс, а удаление слоя эту блокировку снимает.

Важнейшая особенность топохимического процесса состоит в том, что образование продукта самостимулируется механическими напряжениями, возникающими при зарождении и росте микрокристаллов продукта в приповерхностной области реагирующего тела. При топохимическом процессе часть химической энергии

превращения «запасается» телом в виде механической энергии деформации, а это может стимулировать образование продукта.

Зональность топохимического процесса

Появление каждого микрокристалла продукта в приповерхностной области тела сопряжено с деформацией кристаллической «матрицы» вокруг микрокристалла [80]. Межатомные расстояния в объеме микрокристалла и матрицы всегда различаются, причем даже казалось бы малые различия в межатомных расстояниях приводят к большим напряжениям вокруг микрокристалла. По мере укрупнения микрокристалла напряжения нарастают и при некотором его размере разрешаются образованием дефектов. Вокруг микрокристалла образуется дефектная «оболочка», в которую облегчено поступление компонентов среды, но затруднено поступление атомов тела. Появление дефектной «оболочки» сначала способствует, а затем препятствует укрупнению микрокристалла. Вместе с тем в дефектной «оболочке», где подвижность атомов повышена, увеличена вероятность образования новых зародышей микрокристаллов, т. е. развивающийся микрокристалл способствует зарождению новых микрокристаллов вокруг себя. В результате этого вокруг микрокристалла, зародившегося первым, формируется группа микрокристаллов, вокруг которой зарождаются новые микрокристаллы. Все микрокристаллы группы растут вглубь тела, а те, которые располагаются на периферии группы, — еще и вширь. Все они образуют зону реакции, которая поглощает компоненты среды в противоположность окружающим участкам поверхности. На рис. 7.13 приведено изображение реакционной зоны, образовавшейся при

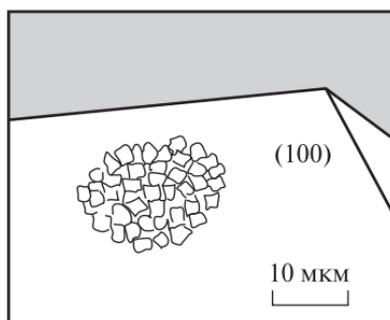


Рис. 7.13. Изображение кристалла нитрата свинца с реакционной зоной образования сульфида на его поверхности (по данным электронной микроскопии).

выдерживании кристалла нитрата свинца в атмосфере сероводорода при 300 К без перемешивания [81]. Зона состоит из микрокристаллов сульфида свинца PbS, образовавшихся по реакции



с дальнейшим сложным превращением сульфида. Зоны имеют четкие границы, разный размер и форму, приближенную к кругу. Это указывает на то, что зоны распространялись по поверхности тела с флуктуирующей скоростью. Напряжения, вызванные развитием зон, в дефектной оболочке снимались лишь частично. Накопление остаточных напряжений приводило к тому, что в окрестности зоны появлялись микротрещины и от тела отделялись фрагменты. Данные о появлении и расширении зон допускают следующую интерпретацию.

Зоны развиваются в соответствии с уравнением

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial l} \left[G_Z \varphi - \frac{\partial}{\partial l} (D_Z \varphi) \right] + \lambda_Z \varphi, \quad (7.17)$$

где $\varphi(l, \tau) = \partial N_z / \partial l$ — функция распределения зон по размеру, G_Z и D_Z — скорость направленного расширения зоны и коэффициент ее флуктуаций, λ_Z — частота удаления зон с поверхности тела вместе с фрагментами.

Скорость расширения зоны тем больше, чем чаще на ее периферии зарождаются новые микрокристаллы и чем большего размера они достигают в период активного роста в ширину. Если же зона, расширяясь, входит в контакт с соседней зоной, то часть ее периметра, которой этот контакт осуществляется, выбывает из расширения. Поэтому

$$G_Z = \omega_Z \bar{d}_0 Z_1, \quad D_Z = \frac{1}{2} \bar{d}_0 G_1, \quad Z_1 = 1 - 4\pi \int_{l_0}^{l_M} l^2 \varphi(l, \tau) dl,$$

где ω_Z — частота зарождения микрокристаллов на периферии зоны; \bar{d}_0 — средний диаметр сечения через микрокристалл, параллельного поверхности тела; Z_1 — доля периметра зоны вне контакта с соседними зонами, усредненная по всем зонам.

Хемоэрозия

Экспериментально показано, что при интенсивных топохимических процессах в газовых средах от поверхности реагирующего тела отделяются фрагменты, которые могут перемещаться в пространстве на расстояние, на порядки превышающее размер тела [82]. Тело начинает выбрасывать фрагменты вскоре после начала топохимичес-

кого процесса и завершает выброс по истечении времени, зависящего от структурных особенностей тела. «Фонтанирование» фрагментов было обнаружено при топохимической реакции образования сульфида свинца на поверхности кристаллов $Pb(NO_3)_2$, а также при топохимическом окислении паров спиртов на поверхности кристаллов перманганата калия. В первом случае крупноблочные кристаллы нитрата свинца, полученные из водного раствора и высушенные на воздухе до постоянной массы, помещали в цилиндрический реактор, заполненный воздухом (рис. 7.14). Стенки реактора были покрыты тонким слоем полимерного клея, в результате чего любая твердая частица размером $d > 5$ мкм прилипала к стенкам в точке первоначального касания, что было доказано специальными опытами. Каждый кристалл выдерживали в реакторе неопределенно долго, чтобы убе-

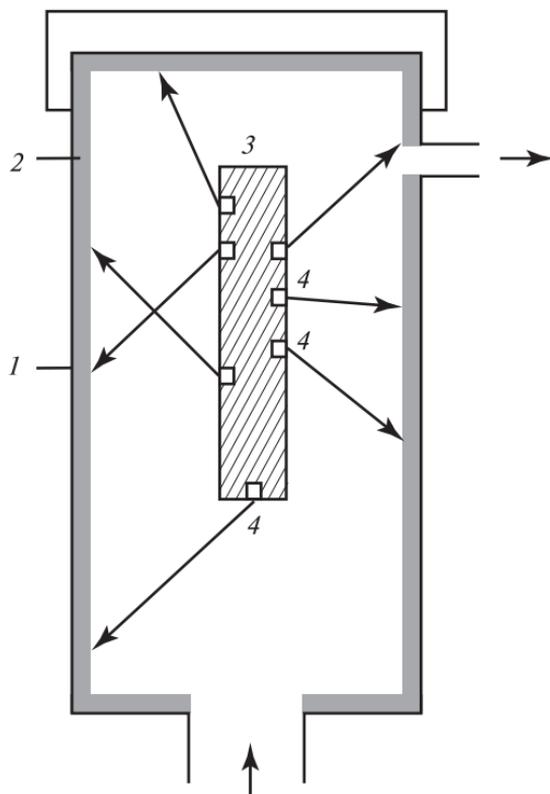


Рис. 7.14. Схема реактора для изучения хемозерозии:
 1 — герметизированный корпус, 2 — липкий вкладыш,
 3 — кристалл твердого реагента, 4 — фрагменты.

даться в отсутствии фонового вылета фрагментов. Затем из реактора вытесняли воздух сероводородом с температурой 300 К и изолировали реактор от внешней среды при той же температуре. По истечении времени из реактора вытесняли сероводород и обследовали стенки реактора методом оптической микроскопии, определяя пространственные координаты всех твердых частиц, которые удавалось обнаружить на стенках. Измерения показали, что до введения сероводорода на стенках реактора, включая его крышку и дно, не было твердых частиц размером $d > 5$ мкм. После введения сероводорода число таких частиц возрастало со временем.

Судя по их размеру, фрагментами могут быть приповерхностные участки кристалла, содержащие реакционные зоны на ранней стадии их развития. По-видимому, остаточные напряжения вокруг зон были столь велики, что при их снятии некоторые фрагменты приобретают кинетическую энергию, достаточную для преодоления силы адгезии. Отлетев от тела, фрагменты перемещаются почти прямолинейно, на что указывает распределение фрагментов по поверхности крышки при разном ее удалении от кристалла. Такая прямолинейность обусловлена тем, что часть поверхности фрагмента продолжала поглощать сероводород, а часть осталась инертной, в результате чего на фрагмент действовала хемореактивная сила, обуславливавшая его прямолинейное движение.

Приведенные примеры позволяют полагать, что выброс фрагментов с поверхности реагирующих твердых тел — распространенное явление. Его можно назвать хемоэрозией. Хемоэрозия — одна из форм диссипации энергии топохимической реакции. При любом топохимическом процессе часть химической энергии превращается в механическую в форме деформации кристаллов и их пространственного перемещения. При хемоэрозии энергия деформации превращается в кинетическую энергию вылета фрагментов.

Литература

1. Jančič S. J., Rosmalen G. V., Peeters J. P. In: Industrial Crystallization 84. (Eds S. J. Jančič, E. J. de Jong). Amsterdam, Elsevier, 1984. P. 43.
2. Randolph A. D., White E. T. Chem. Eng. Sci., 1977, **32**, 1067.
3. Tavare N.S., Garside J. Trans. Inst. Chem. Eng., 1982, **60**, 334.
4. Blesa M. A., Candal R. J. In: Crystalline Materials: Growth and Characterization. (Eds R. Rodriguez-Clemente, C. Paorici). Trans: Tech. Publications Ltd, Zürich, 1991. P. 107.
5. Мелихов И. В., Вукович Ж. Радиохимия, 1973, **15**, 476.

6. Комаров В. Ф., Северин А. В., Мелихов И. В. Кристаллография, 2000, **45**, 364.
7. Мелихов И. В., Михин Е. В., Пеклер А. М. Теор. основы хим. технол., 1973, **7**, 670.
8. Мелихов И. В., Божевольнов В. Е., Козловская Э. Д., Николаев А. Л. Журн. физ. химии, 1990, **64**, 3249.
9. Мелихов И. В., Рудин В. Н., Воробьева Л. И. Неорг. матер., 1988, **34**, 448.
10. Goritz D., Raab H., Frohlich J., Maier P. Rubber Chem. Technol., 1999, **72**, 929.
11. Chen I.-W., Rosenflanz A. Nature, 1997, **389**, 701.
12. Болдырев В. В. Реакционная способность твердых веществ. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1977.
13. Klein J., Maier W. F. Chem. Mater., 1999, **11**, 2584.
14. Shen Z., Zhao Z., Peng H., Nydren M. Nature, 2002, **417**, 266.
15. Wang J.A., Bokhimi X., Novaro O. et al. J. Mol. Catal. A: Chem. 1999, **37**, 239.
16. Niederger M., Krumeich F., Hegetschweiler K., Nesper R. Chem. Mater., 2002, **14**, 78.
17. Stiller W. Arrhenius Equation and Non-Equilibrium Kinetics. Leipzig, BSB D.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1989.
18. Weiss G.H. J. Stat. Physics, 1986, **42**, 3.
19. Auer S., Frenkel D. Nature, 2001, **409**, 1020.
20. Maya L., Kenik E. A. Langmuir, 2000, **16**, 9151.
21. Ghosh-Dastidar A., Mahuli S., Agnihotri R., Fan L.-S. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**, 447.
22. Kanazawa W., Umegaki T., Uchiyama N. J. Chem. Technol., 1982, **32**, 399.
23. Melikhov I.V., Pamiatnikh A. J. Cryst. Growth, 1990, **102**, 885.
24. Северин А. В., Комаров В. Ф. и др. Тезисы докладов конференции «Кинетика и механизм кристаллизации». Иваново, 2004. С. 54.
25. Чупов В. В., Ноа О. В., Синани В. А., Платэ Н. А. Тезисы докладов конференции «Мембраны-95». М., 1995. С. 147.
26. Лебедева Т. Л., Мальчугова О. И., Валуев Л. И., Платэ Н. А. Высокомол. соединения. А, 1992, **34**, 113.
27. Николаев А. Л., Горбачевский А. Я., Мелихов И. В. Тезисы докладов конференции «Мембраны-95». М., 1995. С. 134.
28. Николаев А. Л., Чичерин В. А., Синани В. А., Ноа О. В., Мелихов И. В., Платэ Н. А. Высокомол. соединения. А, 2001, **43**, 27.
29. Marshall A. L., Norton F. J. J. Am. Chem. Soc., 1937, **59**, 1161.
30. Piersol R. J. Phys. Rev., 1925, **23**, 785.
31. Braune H. Z. Anorg. Chem., 1920, **11**, 109.
32. Edwards I. W., Johnston H. L., Dismars W. E. J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, 2467.
33. Несмеянов Ан. Н. Давление пара химических элементов. — М.: Изд-во АН СССР. 1961.
34. Мелихов И. В., Долгоносков Б. М., Еленин Г. Г., Соснин Н. В. Теор. основы хим. технол., 1989, **23**, 101.

35. *Cassanello V., Larachi F., Legros R., Chaoki J.* J. Chem. Eng. Sci., 1999, **54**, 2545.
36. *Хайнике Г.* Трибохимия. — М.: Мир, 1987.
37. *Reynolds A. M.* Fluid Dynamics Res., 1997, **19**, 277.
38. *Hoover W. G.* Molecular Dynamics. Berlin, Springer, 1986.
39. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000.
40. *Авакумов Е. Г.* Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
41. *Констанук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В.* Успехи химии, 1998, **67**, 75.
42. *Chey S. J., Huang L., Weaver J. H.* Phys. Rev. B., Condens. Matter, 1999, **59**, 16033.
43. *Andrianov A. V., Christiakov O. D.* Phys. Rev. B, 1997, **55**, 14107.
44. *Andrianov A. V., Save'eva E.* Phys. Rev. B, 2003, **67**, 012405.
45. *Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. — Киев: Наукова думка, 1982.
46. *Landolt-Börnstein.* Zahlenwerte und Functionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe IV. Bd. 4, Berlin, Heidelberg, N.-Y., Springer-Verlag, 1980.
47. *Richards R., Li W., Decker S.* et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, **122**, 4921.
48. *Уваров Н. Ф., Болдырев В. В.* Успехи химии, 2001, **70**, 307.
49. *Pushin V. G., Stolyarov V. V., Valiev N. L.* et al. Ann. Chim. Sci. Mat., 2002, **27**, 77.
50. *Башкаев А. Я., Веттегрень В. И., Светлов В. Н.* Физика тв. тела, 2002, **44**, 1260.
51. *Микляев П. Г., Нешпор Г. С., Кудряшов В. Г.* Кинетика разрушения. — М: Металлургия, 1979.
52. *Лактин Ю. М., Арзамасов Б. Н.* Химико-термическая обработка металлов. — М.: Металлургия, 1985.
53. *Панин В. Е., Гриняев Ю. В.* Структурные уровни пластической деформации и разрушения. — Новосибирск: Наука (Сибирск. отделение), 1990.
54. *Мелихов И. В., Эвальд Г.* Радиохимия, 1968, **196**, 129.
55. *Мелихов И. В., Печников В. Г.* Журн. физ. химии, 1970, **44**, 2239.
56. *Бердоносова Д. Г., Бурлакова Е. В., Коробков В. И., Мелихов И. В.* Радиохимия, 1978, **20**, 321.
57. *Melosh H. J., Ivanov B. A.* Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1999, **27**, 385.
58. *Wedepohl K. H.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, **59**, 1217.
59. *Grieve R. A. F., Cintala M. J.* Meteoritics, 1992, **27**, 526.
60. *Pierazzo E., Vickery A. M., Melosh H. J.* Icarus, 1997, **127**, 408.
61. *Grieve R. A. F., Stoffler D., Deutsch A. J.* Geophys. Res., 1991, **96**, 22753.
62. *Mungall J. E., Ames D. E., Hanley J. J.* Nature, 2004, **429**, 546.
63. *Gevers R. J.* Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 1953, **50**, 321.
64. *Sangwal K.* Etching of Crystals, Theory, Experiment and Application. Amsterdam, Oxford, N.-Y., Tokyo, North-Holland, 1987.

65. *Божевольнов В. Е., Мелихов И. В., Николаев А. Л., Дорожкин С. В., Козловская Э. Д.* Журн. физ. химии, 1995, **68**, 425.
66. *Рябенко Е. А., Ефремов А. А., Блюм Э. Г.* Высокочистые вещества, 1987, № 3, 5.
67. *Maeda F., Watanabe Y. J.* Electron Spectrosc. Relat. Phenom., Spec. Issue V. 1998, **88–89**, 779.
68. *Jung T. A., Schlitter R. R., Gimzewcki J. K.* Nature (London), 1997, **386**, 636.
69. *Nazeerudin Md. K., Amirnasr M., Comte P. et al.* Langmuir, 2000, **16**, 8525.
70. *Connolly S., Rao S. N., Fitzmaurice D. J.* Phys. Chem., 2000, **104**, 4765.
71. *Мелихов И. В., Меркулова М. С.* Сокристаллизация. — М.: Химия, 1975.
72. *Мелихов И. В., Пенчева Ж. А., Бердоносова Д. Г.* Журн. физ. химии, 1983, **57**, 2516.
73. *Delzeit L., Powell K., Uras N., Delvlin J. P. J.* Phys. Chem. B, 1997, **101**, 2327.
74. *Stepanov A. G., Luzgin M. V., Romannikov V. N., Zamaraev K. I.* Catal. Lett., 1994, **24**, 271.
75. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1956.
76. *Мелихов И. В., Вукович Ж., Небылицын Б. Д.* Журн. физ. химии, 1972, **46**, 1952.
77. *Мелихов И. В., Вукович Ж.* Радиохимия, 1973, **15**, 469.
78. *Seo J. S., Whang D., Lee H., Jun S. I., Jeon Y. J., Kim K.* Nature (London), 2000, **404**, 982.
79. *Yang J., Volesky B. J.* Chem. Technol. Biotechnol, 1996, **66**, 355.
80. *Партон В. Э.* Механика разрушения. От теории к практике. — М.: Наука, 1990.
81. *Мелихов И. В., Симонов Е. Ф., Божевольнов В. Е.* Теор. основы хим. технол., 2002, **36**, 1.
82. *Божевольнов В. Е., Симонов Е. Ф.* Порядок, беспорядок и свойства оксидов. Труды междунар. симпозиума ОДРО-2003. 8–11 сентября 2003. Сочи, Россия. С. 45.

Формирование диссипативных структур

8.1. Скорости структурообразования и упорядочения системы

Во многих системах упорядочение происходит столь медленно, что частицы практически не изменяют свойства при длительном наблюдении за их поведением, т. е. находятся в квазистационарном состоянии. В таком состоянии находятся почти все природные и техногенные твердые вещества. Однако если внешние условия изменяются так, что в систему начинают с достаточной интенсивностью поступать вещество и энергия, то система трансформируется. Квазистационарная структура уступает место новой структуре, свойства которой зависят от интенсивности ввода вещества и энергии в систему. Эту новую структуру можно назвать диссипативной, если учесть, что она формируется на фоне диссипации части вводимой энергии и рассеяния части вводимых веществ [1, 2].

Полной количественной характеристикой структуры системы является совокупность $\{x_i\}$ параметров состояния всех составляющих ее атомов. Из этой совокупности можно выделить несколько групп параметров, например параметры состояния $\{x_{1i}\}$ всех твердых частиц, $\{x_{2i}\}$ — всех участков среды, $\{x_{3i}\}$ — атомов в объеме одной типичной частицы и $\{x_{4i}\}$ — атомов одного типичного участка среды. Параметры $\{x_{1i}\}$ и $\{x_{2i}\}$ характеризуют макроструктуру системы, а параметры $\{x_{3i}\}$ и $\{x_{4i}\}$ — микроструктуру частиц и среды. После ввода веществ и энергии каждый параметр макро- и микроструктуры системы изменяется со скоростью

$$\frac{dx_{ji}}{dt} = G_{ji} + \xi_{ji}(t), \quad j = 1, \dots, 4,$$

где G_{ji} — скорость направленного изменения параметра x_{ji} , $\xi_{ji}(t)$ — амплитуда случайного отклонения мгновенной скорости от G_{ji} .

Случайная функция $\xi_{ji}(t)$ может иметь разный вид. Однако при относительно малых потоках веществ и энергии она, по-видимому, центрированная и дельта-коррелированная в соответствии с условием

$$\int_0^{\tau_R} \xi_{ji}(t) dt \rightarrow 0,$$

где τ_R — характерное время компенсации положительных и отрицательных флуктуаций, малое по сравнению со временем заметного изменения структуры.

При этом структура описывается соотношением

$$x_{ji} = \hat{x}_{ji} + \int_0^t G_{ji} dt,$$

где \hat{x}_{ji} — один из параметров состояния системы в начале ввода веществ и энергии в систему.

Совокупность значений G_{ji} для всех параметров состояния, вовлеченных в рассмотрение, характеризует скорость формирования диссипативной структуры.

Ввод веществ и энергии может упорядочивать и разупорядочивать систему. Мера упорядоченности системы связана с функциями распределения участков системы по состояниям

$$\varphi(x_{ji}, t) = \frac{\partial^p N_j}{\partial x_{i1} \dots \partial x_{ip}},$$

где N_j — число участков в группе, у которых параметры состояния не превышают значений $\{x_{jp}\}$ одновременно, p — число параметров состояния, принятых за определяющие.

Степень разупорядоченности участков по каждому параметру состояния характеризует соответствующая дисперсия распределения, а именно

$$\sigma_{ji}^2 = \frac{1}{N_{0j}} \int_{-\infty}^{+\infty} (x_{ji} - \bar{x}_{ji})^2 \varphi(x_{ji}, t) dx_{i1} \dots dx_{ip},$$

где N_{0j} — общее число участков в j -ой группе, \bar{x}_{ji} — среднее значение данного параметра состояния.

В полностью упорядоченной системе распределение $\varphi(x_{ji}, t)$ имеет вид дельта-функции и $\sigma_{ji}^2 \rightarrow 0$. В наиболее разупорядоченной системе σ_{ji}^2 максимальна по всем параметрам состояния. Тенденцию к упорядочению характеризует коэффициент

$$Z_{ji} = 1 - \frac{\sigma_{ji}}{\bar{x}_{ji}} \bigg/ \frac{\sigma_{0i}}{\bar{x}_{0i}},$$

где σ_{0i} и \bar{x}_{0i} — корень квадратный из дисперсии и среднее значение параметра состояния в данной группе участков исходной системы.

Если система упорядочивается, то $Z_{ji} > 0$, а если разупорядочивается, то $Z_{ji} < 0$. Скорость разупорядочения системы по каж-

дому из определяющих параметров можно характеризовать величиной

$$W_{ji} = [\bar{x}_{0i} / (\sigma_{ji} G_{0i})] \frac{d\sigma_{ji}}{dt},$$

где G_{0i} — скорость направленного его изменения сразу после ввода веществ и энергии.

Основные особенности структурообразования проявляются при механических и тепловых воздействиях на суспензию достаточно крупных кристаллов вещества в его насыщенном растворе. Так, если порошок из изометричных кристаллов засыпать в реактор, схема которого приведена на рис. 8.1, а затем заполнить реактор насыщенным раствором, то на дне реактора сформируется однородный плотный пористый слой кристаллов, представляющий собой квазистационарную диссипативную структуру.

Состояние каждого кристалла в слое определяется его пространственными координатами, размером и скоростью перемещения относительно стенок реактора. Кроме того, важным оказываются расстояния от центра масс данного кристалла до центров масс бли-

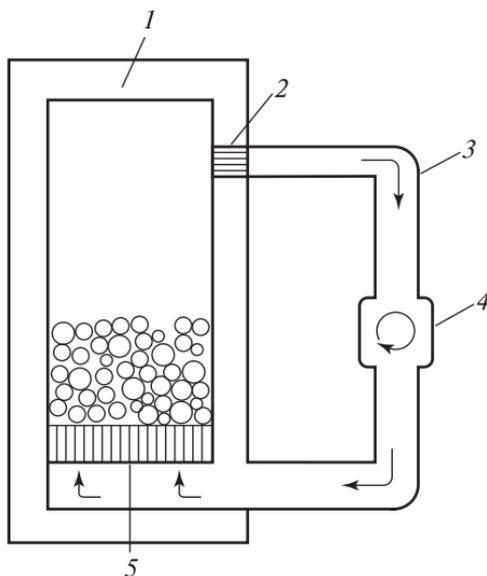


Рис. 8.1. Схема реактора с внешним циркуляционным контуром.

1 — термостатирующая «рубашка», 2 — выходной фильтр, 3 — внешний циркуляционный контур, 4 — насос, 5 — входной фильтр.

жайших соседей по слою. Эти параметры характеризуют ближний порядок в структуре слоя.

Если реактор термостатируют, а его перемешивающие устройства неподвижны, то квазистационарность слоя сохраняется долго. При этом если дисперсия распределения кристаллов по размерам велика, то внутренняя пространственная структура слоя остается слабо упорядоченной, так как в ближайшем окружении каждого кристалла равновероятно размещаются кристаллы разного размера.

Вместе с тем слой оказывается предельно упорядоченным в пространстве скоростей движения кристаллов. Кристаллы слишком крупны и стеснены в движении, чтобы заметно участвовать в броуновском движении, а слой как целое неподвижен относительно стенок реактора. Поэтому распределение кристаллов по скоростям представляется дельта-функцией, а дисперсия скоростей приближается к нулевой.

Структура слоя изменяется, когда через дно реактора в слой начинают с достаточной интенсивностью подавать поток раствора [3]. При малых скоростях потока сила его действия на кристаллы не столь велика, чтобы заставить их двигаться. Лишь когда скорость потока Ω достигает некоторого рубежного значения Ω_1 , в объеме слоя становится заметным «шевеление» кристаллов, так что в функции распределения кристаллов по скоростям появляется мода, отражающая это шевеление. При постоянном значении Ω данная мода развивается до стационарного состояния, характеризующего первую диссипативную структуру суспензии в реакторе, существующую за счет кинетической энергии потока, диссипирующей в теплоту. При этом структура слоя в пространстве размеров кристаллов остается неизменной, так как поток раствора не разрушает и не укрупняет их. При превышении скоростью потока второго рубежного значения Ω_2 поток разрушает слой. Кристаллы начинают «витать» в объеме реактора, а их распределение по расстояниям между ними претерпевает скачок от типичного для плотного пористого слоя до равномерного распределения по объему реактора (рис. 8.2).

При достижении третьей рубежной скорости Ω_3 у кристаллов появляется новое свойство: они приобретают способность к быстрому обмену молекулами с раствором. При $\Omega \rightarrow \Omega_3$ скорость сближения кристаллов при столкновениях становится достаточной для их локальной пластической деформации. В зонах контакта кристаллов накапливаются дефекты, и по периферии каждого кристалла формируется дефектный слой, который является но-

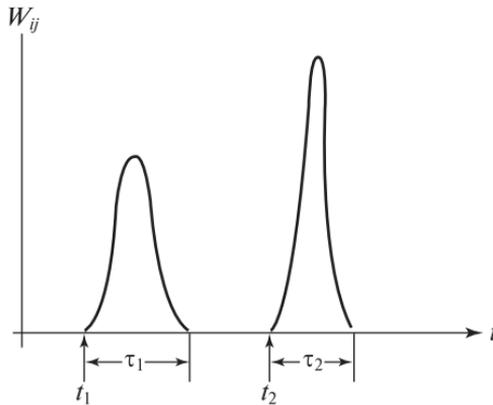


Рис. 8.2. Схема измерения коэффициента разупорядочения пространственной структуры суспензии при равномерном увеличении скорости циркуляции в реакторе. t_1 — момент, когда скорость потока достигает значения Ω_1 ; τ_1 — время релаксации пространственной структуры слоя кристаллов с превращением его в «кипящий слой»; t_2 — момент достижения скоростью потока значения Ω_2 ; τ_2 — время распределения кристаллов слоя по всему объему реактора.

вым структурным элементов кристаллов. Подвижность молекул в пределах слоя существенно больше, чем в объеме кристаллов вне слоя, что обеспечивает ускорение обмена молекулами между кристаллами и средой. Наличие слоя у кристаллов K_2SO_4 выявлено в реакторе с мешалкой по потоку из раствора в кристаллы радионуклида, введенного в раствор до начала перемешивания [4, 5]. Толщина слоя после начала перемешивания увеличивается. После прекращения перемешивания дефекты слоя «залечиваются» и слой исчезает, но может быть воспроизведен при повторном перемешивании.

Если скорость потока превышает четвертую рубежную скорость Ω_4 , то от кристаллов начинают откалываться микрокристаллы (рис. 8.3). У функции распределения частиц по размеру появляется вторая мода, в результате чего дисперсия размеров возрастает и структура системы в пространстве размеров разупорядочивается.

Из изложенного следует что в рассмотренной системе реализуется ряд диссипативных структур, сменяющих друг друга при возрастании потока механической энергии в систему. При малых потоках, удовлетворяющих условию

$$\Omega_1 < \Omega < \Omega_2,$$

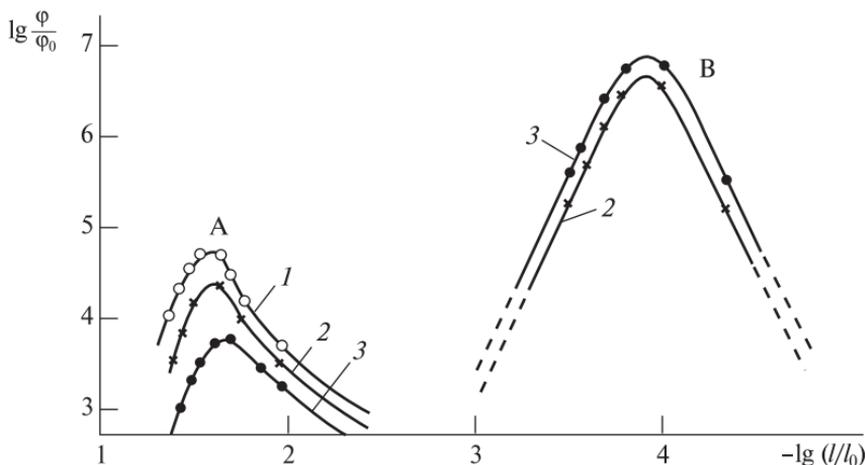


Рис. 8.3. Функция распределения частиц суспензии кристаллов K_2SO_4 в водном растворе при $T = 298$ К и разных скоростях вращения мешалки.

Время перемешивания $t = 0,5$ ч; $\varphi_0 = 10^8 \text{ м}^{-4}$, $l_0 = 10^{-2}$ м — нормирующие параметры; скорость вращения мешалки (оборот/с): 15 (1); 16,7 (2); 21,7 (3).

А — исходные кристаллы, В — фрагменты.

в системе формируется первая диссипативная структура в виде «шевелиющегося» слоя с перемещением кристаллов по его поверхности. При условии

$$\Omega_2 < \Omega < \Omega_3$$

в системе образуется вторая диссипативная структура — суспензия из кристаллов, витающих в объеме реактора без изменения их внутренних параметров состояния. При потоках же энергии, соответствующих условию

$$\Omega_3 < \Omega < \Omega_4,$$

формируется третья диссипативная структура в виде витающих кристаллов неизменного размера с активным слоем в периферийной области каждого из них.

При этом появление всех трех диссипативных структур приводит к разупорядочению системы в пространстве скоростей движения кристаллов и внутренних параметров их состояния.

Размерное разупорядочение системы можно приостановить или прекратить путем направленного сопряженного ввода в систему энергии нескольких видов. Это показано на примере суспензии

кристаллов NaCl в насыщенном водном растворе, введенной в реактор с обогреваемым внешним циркуляционным контуром (рис. 8.4.) [6]. Как оказалось, если внешний контур нагрет до температуры T_1 , основной объем поддерживается при температуре $T_0 < T_1$, а суспензия в определенном режиме циркулирует по внешнему контуру, функция распределения кристаллов по размеру $\varphi(l,t)$ в основном объеме изменяется. При этом кристаллы, попадающие во внешний контур, частично или полностью растворяются, вследствие чего концентрация растворенной соли в циркулирующей суспензии возрастает. Возвращаясь в основной объем, суспензия охлаждается до температуры T_0 и становится пересыщенной по NaCl, вследствие чего кристаллы в основном объеме растут. При соответствующем режиме циркуляции кристаллы, попавшие в нагретую часть контура, растворяются полностью, а новые кристаллы в основном объеме не образуются. Если при этом во внешний контур с примерно равной вероятностью попадают кристаллы разного размера, то функция $\varphi(l,t)$ изменяется так, как показано на рис. 8.5, а коэффициент упорядочения системы в пространстве размеров лишь несколько уменьшается в начале циркуляции, но затем поддерживается около

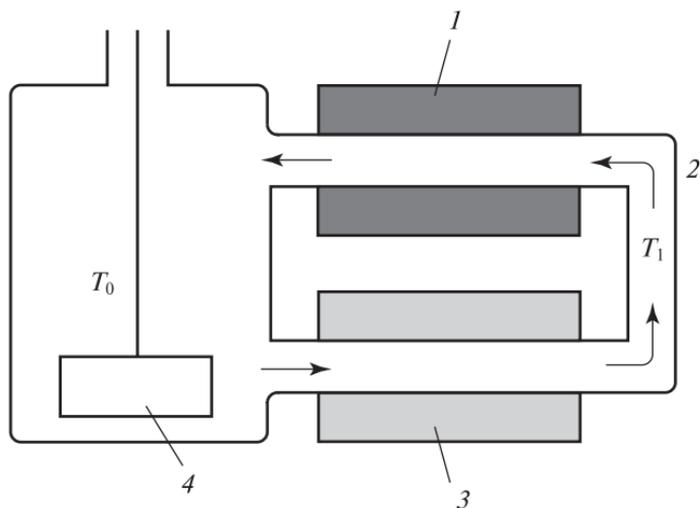


Рис. 8.4. Схема реактора с обогреваемым внешним циркуляционным контуром:

- 1 — блок охлаждения нагретой суспензии до рабочей температуры T_0 ;
 2 — внешний циркуляционный контур; 3 — нагреватель суспензии, поступающей в контур, до температуры T_1 ; 4 — мешалка, обеспечивающая циркуляцию.

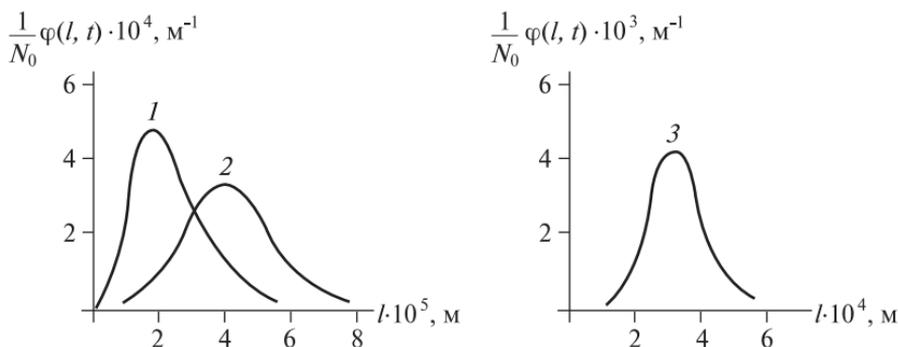


Рис. 8.5. Функции распределения кристаллов NaCl по размеру при разных временах циркуляции суспензии по обогреваемому внешнему циркуляционному контуру.

$T_0 = 298$ К, $Re = 2 \cdot 10^3$, N_0 — число кристаллов в реакторе.

1 — исходная суспензия ($t = 0$); 2 — суспензия после циркуляции в течение $t = 36$ ч; 3 — $t = 500$ ч.

постоянного значения. Если же режим циркуляции сделать таким, что во внешний контур попадут только самые мелкие из кристаллов, то функция $\varphi(l, t)$ «сожмется», а коэффициент Z_{ji} возрастет.

Это обусловлено тем, что в реактор непрерывно вводится механическая энергия посредством устройств, обеспечивающих перемешивание и циркуляцию суспензии, и поступает тепловая энергия посредством нагревателей, поддерживающих температуру теплой части внешнего контура более высокой, чем основного объема.

8.2. Гидродинамические структуры

Простейшей гидродинамической диссипативной структурой является система вихрей в потоках жидкости или газа [7, 8]. Молекулы жидкости (газа), входящие в вихрь, имеют общее свойство — скорость их направленного движения такова, что линии тока в пределах вихря оказываются замкнутыми (рис. 8.6). Вихрь в потоке выступает как квазичастица, т. е. участок жидкости, где все молекулы объединены совместным вращательным движением, скорость которого соизмерима со скоростью поступательного движения потока. Вихри появляются там, где градиенты скоростей движения столь велики, что возрастает вероятность одновременного опережающего

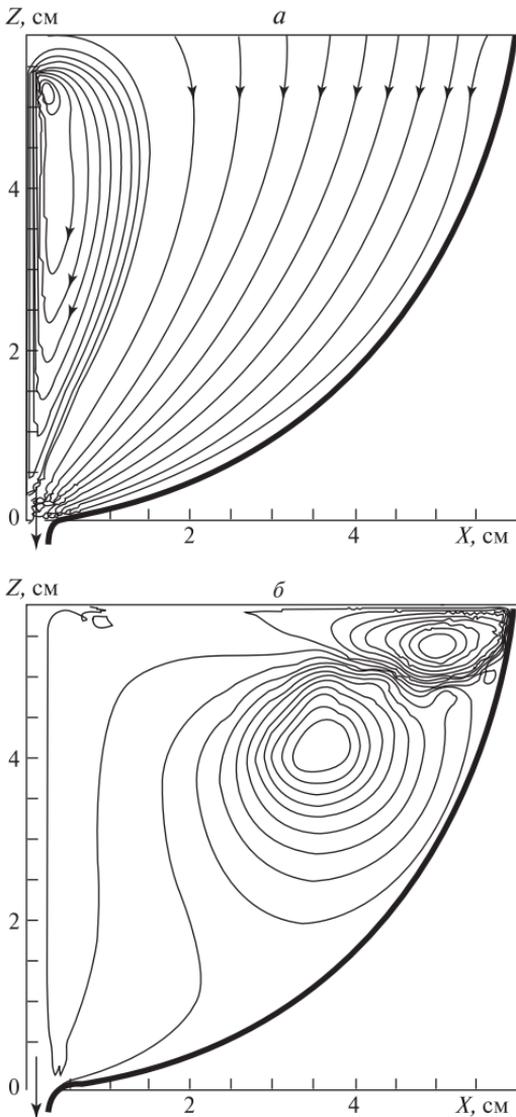


Рис. 8.6. Линии тока ньютоновской жидкости в сферическом реакторе, наполовину заполненном жидкостью, которая с малой скоростью отводится по нижнему выводу.

Расчет для реактора радиусом $5,93 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, вязкость жидкости $8,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, время отвода 120 с. Отвод по трубке с сечением $8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ при скорости $5,17 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, т. е. при $\text{Re} = 360$ (а) и с сечением $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$ при скорости $8,28 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$, т. е. $\text{Re} = 5,78 \cdot 10^3$ (б). Траектории эквидистанты, X и Z — пространственные координаты.

движения большого числа молекул относительно остальных молекул и происходит «проскальзывание» одних участков жидкости относительно других. Если жидкость несжимаема, то такое проскальзывание реализуется путем вращения участков, а если сжимаема — то путем вращения и сдвигания соседних участков. В обоих случаях вихрь — это локализованная макроскопическая флуктуация скорости, возникающая как результат сложения флуктуаций скоростей движения молекул потока. На рис. 8.6 приведены результаты расчета [9, 10] локальных скоростей в потоке несжимаемой жидкости, движение которой описывается уравнением Навье—Стокса

$$\frac{d\vec{v}_L}{dt} = \eta \Delta \vec{v}_L - \text{grad}(P/\rho_L) + \vec{g} \quad \text{при} \quad \text{div} \vec{v}_L = 0,$$

где \vec{v}_L — скорость потока, η и ρ_L — кинематическая вязкость и плотность жидкости, Δ — оператор Лапласа, P — скалярное давление, \vec{g} — ускорение свободного падения.

Эти результаты подтверждают, что вихри имеют определенную форму и сохраняют устойчивость при неизменных свойствах потока. Определенность формы вихрей подтверждает возможность рассматривать формирование гидродинамических диссипативных структур как зарождение, укрупнение и взаимодействие вихрей.

Для образования множества вихрей необходимо, чтобы в жидкости было много участков с большими градиентами скоростей, т. е. чтобы система была достаточно неоднородна. Такую неоднородность можно создать путем локализованного ввода в неподвижную жидкость струи жидкости или путем ввода в струю жидкости твердого тела. В первом случае участки с большими градиентами возникают при торможении струи силами сопротивления ее движению окружающей жидкости, а во втором — при торможении потока силами граничного трения.

Система вихрей в объеме жидкости

Один из вариантов формирования системы вихрей под влиянием струи жидкости реализуется в сферическом реакторе, из которого по выводному пути отводится струя жидкости (см. рис. 8.6) при скорости отвода, соответствующей числу Рейнольдса

$$\text{Re} = \nu R_0 / \eta < 6 \cdot 10^3, \quad (8.1)$$

где ν — модуль скорости выводимого потока, R_0 — радиус реактора.

Решение уравнений Навье—Стокса при условии (8.1) и полном торможении потока на стенках реактора показало следующее. При малых скоростях отвода жидкости, соответствующих числу Рейнольдса $Re < 100$, ее движение является безвихревым [9]. При $Re \rightarrow 100$ вблизи входа в отводящий поток зарождается сфероидный вихрь, который быстро достигает размера, не изменяющегося в дальнейшем до тех пор, пока объем жидкости в реакторе остается значительно больше объема вихря. При $Re = 100-700$ вихрь за время

$$t \rightarrow \tau_V = 5 \cdot 10^{-3} R_0^2 / \eta$$

развивается в тороид, локализованный в центральной части реактора (см. рис. 8.6). Объем этого тороида практически линейно связан со скоростью отвода жидкости из реактора, т. е.

$$V_V = 6,9 \cdot 10^{-4} (Re - A) V_0,$$

где V_V — объем вихря, после того как он сделался стационарным, $V_0 = (2\pi/3)R_0^3$ — исходный объем жидкости в реакторе, $A = 100$ — рубежное значение числа Рейнольдса, при котором начинается вихреобразование. Число $Re = A$ можно назвать порогом вихреобразования.

При $t > \tau_V$ форма и объем вихря не изменяются, если объем V_0 поддерживается постоянным. Если жидкость отводится при числе Рейнольдса $Re > 700$, то вихрь формируется более сложным образом. Он зарождается в виде сфероида и трансформируется в тороид, который, слегка уширяясь, поднимается от дна реактора к поверхности жидкости, а затем принимает грибовидную форму и рассыпается на несколько вихрей, форма которых при $Re > 2 \cdot 10^3$ теряет устойчивость. В зависимости установившегося объема вихря V_V от скорости отвода жидкости усложнение формы вихря появляется в виде излома при $Re = B = 700$. Эту величину B можно назвать порогом морфологической перестройки вихрей.

Судя по форме вихрей, состояние каждого из них следует характеризовать несколькими параметрами $\{X_{ji}\}$, число которых изменяется при переходе через порог морфологической перестройки. Однако для грубых оценок можно принять, что все параметры формы функционально связаны с объемом вихря. При $A < Re < B$ и $V_0 = (2\pi/3)R_0^3$ скорость формирования вихря равна

$$G_{ji} = V_V / \tau_V = 3,9 \cdot 10^7 R_0 \eta (Re - A).$$

Расчеты показали, что при $Re < 2 \cdot 10^3$ стационарная форма и объем вихря устойчивы к малым естественным колебаниям скорости отвода жидкости, а также ее вязкости и плотности, хотя при $Re > 2 \cdot 10^3$ эти колебания существенно искажают форму вихря. Это означает, что при $Re < 2 \cdot 10^3$ время τ_R компенсации положительных и отрицательных отклонений скорости укрупнения вихря от средней мало и удовлетворяет условию

$$\tau_R \ll \tau_V.$$

Напротив, при $Re > 2 \cdot 10^3$ это условие не выполняется, и случайные колебания скорости укрупнения становятся заметными, т. е.

$$\xi_{ji}(t) \rightarrow G_{ji} \quad (8.2).$$

Соотношение (8.2) указывает на то, что вихреобразование в рассмотренном реакторе характеризуется не только скоростью G_{ji} , но и функцией $\xi_{ji}(t)$. Чтобы найти функцию $\xi_{ji}(t)$, необходимо рассматривать множество одинаковых реакторов при условии, что из каждого реактора жидкость отводится со скоростью, подверженной заметным естественным колебаниям,

$$v_M = v_{in} + \xi_{in}(t).$$

Здесь v_M — реальная скорость отвода из данного реактора в момент t , v_{in} — заданная скорость отвода жидкости, одинаковая для всех реакторов, ξ_{in} — случайная функция, отражающая невозможность абсолютно точного поддержания скорости v_{in} во всех реакторах в любой момент времени.

Вследствие условия (8.2) в системе из множества одинаковых реакторов функция распределения вихрей по объему V_V в каждом реакторе изменяется по-разному.

Система вихрей у поверхности твердого тела

Если на поверхности макротела, обтекаемого жидкостью, имеются выступы, то каждый из них может стать генератором вихрей, если скорость потока соответствует числу Рейнольдса

$$Re = \frac{v l_1}{\eta} > 10^3,$$

где v — скалярная скорость потока вдали от тела, l_1 — высота выступа.

В данном случае, как показали расчеты [10], тотчас после набегания струи на тело около выступа формируются фронтальный и тыльный вихри. Тыльный вихрь со временем вытягивается и разрывается на два или несколько вихрей, каждый из которых достигает стационарного объема и занимает определенное положение позади выступа (рис. 8.7). При еще большей скорости потока вихри начинают двигаться вдоль потока, образуя цепь вихрей типа дорожки Кармана.

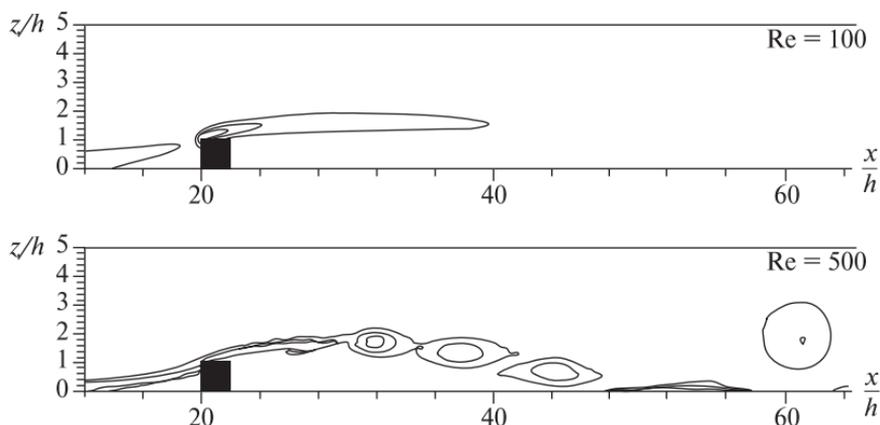


Рис. 8.7. Вихреобразование около выступа на поверхности макротела. Показаны контуры стационарных вихрей. x и z — пространственные координаты, h — высота выступа.

8.3. Диссипативные структуры при росте кристаллов

При росте кристаллов на их поверхности возникают диссипативные структуры, отражающие поведение двумерных кластеров. Двумерные кластеры зарождаются на гранях каждого кристалла, разрастаются вдоль поверхности, сливаются друг с другом и замуровываются в объеме кристалла вновь образующимися кластерами. В результате этого рельеф поверхности кристалла усложняется. При больших скоростях роста на гранях появляются выросты, которые могут развиваться в дендритную структуру [11]. Если в среде присутствуют значительные количества примесей, захватываемых кристаллом, то в объеме кристалла могут возникнуть зональные и секториальные структуры, которые также можно отнести к диссипативным.

Поверхностные структуры единичного кристалла

На поверхности совершенного кристалла, находящегося в насыщенной среде, зародыши двумерных кластеров образуются и распадаются с одинаковой частотой, а те из них, которым удалось укрупниться, то увеличивают размер, то полностью разрушаются, реализуя динамическое равновесие между поверхностью и средой. Число и размер кластеров на равновесной поверхности характеризует ее естественную шероховатость. В момент создания пересыщения равновесие нарушается. Кластеры начинают зарождаться чаще, чем разрушаться, а случайные укрупнения начинают преобладать над случайным уменьшением их размера. Кристалл приобретает скорость роста G , которую можно представить в виде

$$G = \omega_N h \bar{q} = (\omega_{N1} - \omega_{N2}) h \bar{q},$$

где ω_N — число зародышей, которые появились на единице поверхности в единицу времени и включились в процесс роста, h и \bar{q} — средние толщина и площадь кластеров, которые замуравываются в объеме кристалла, ω_{N1} и ω_{N2} — частоты образования и распада зародышей при данном пересыщении среды.

При малых пересыщениях частота ω_N появления растущих зародышей столь мала, что каждый из них разрастается на значительную площадь до его соприкосновения с соседними кластерами. На гранях с незначительной естественной шероховатостью один зародыш может разрастись на всю грань за время, значительно меньшее времени ожидания следующего зародыша. В таких условиях рост представляется импульсным процессом с сохранением «гладкого» рельефа поверхности в интервалах между импульсами [12]. Рельеф поверхности становится неупорядоченным кратковременно только в период разрастания кластеров. Данную импульсность можно рассматривать как пространственно-временную структуру, обусловленную потоком вещества из объема среды в грань.

Если на грани имеются активные центры зарождения, где вероятность образования кластеров значительно больше, чем на других участках, то около таких центров формируются эшелоны ступеней [13]. Такие эшелоны устойчивы только в определенном интервале пересыщений среды. При перенесении кристалла в насыщенный раствор они исчезают, что удалось наблюдать на кристалле гидроксипатита.

В результате флуктуаций некоторые из кластеров, зародившихся позже, «догоняют» те, которые появились ранее. Ступени по краям кластеров объединяются, и формируется система микровыступов, на каждом из которых происходит автономное зарождение новых кластеров. На рис. 8.8 изображены микрокристаллы сульфата бария, выросшие в перемешиваемом водном растворе при 298 К и пересыщении $\xi = 10^2 - 10^3$. Как видно, на гранях (010) кристаллов уже через 20 с после создания пересыщения появляются микровыступы, которые делают поверхность этих граней волнообразной. Грани (100) при этом остаются плоскими, так как на них частота зарождения кластеров существенно меньше и там их слишком мало, чтобы они могли образовывать микровыступы. В дальнейшем микровыступы на гранях (010) разрастаются в квазидвумерные дендриты, ветви которых «сплетаются» и срастаются в плотную структуру. На гранях (100) микровыступы появляются значительно позже в местах выхода дислокаций и в дендриты не превращаются. Различие в поведении граней (100) и (010) кристаллов BaSO_4 обусловлено исключительно различием в частотах зарождения, так как свойства среды вблизи этих граней в указанных условиях практически неразличимы.

Ситуация осложняется, когда интенсивность ввода вещества в систему повышается настолько, что скорость разрастания кластеров становится зависящей от интенсивности диффузии вещества из объема среды к кристаллу и вдоль его поверхности. Кластеры начинают конкурировать друг с другом за вещество, поступающее из среды. Возрастает и роль флуктуаций.

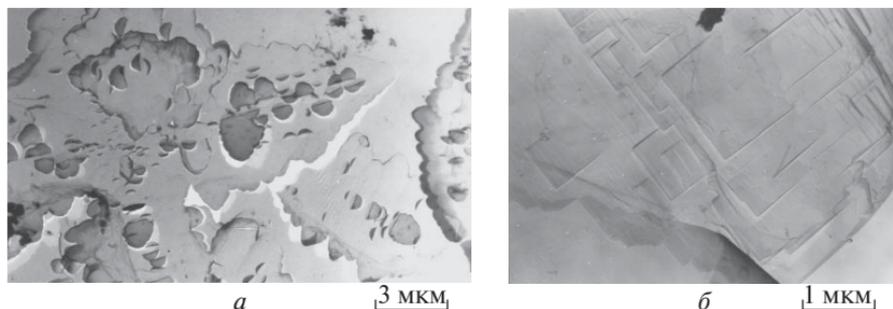


Рис. 8.8. Кристаллы BaSO_4 , образовавшиеся при изотермической кристаллизации из водного раствора с исходным пересыщением при 298 К: *a* — квазидвумерные дендриты в конце стадии роста ($\xi_0 = 10^3$); *б* — рельеф грани (100) двумерного дендрита после наращивания в маточном растворе ($\xi_0 = 5 \cdot 10^2$).

При таких условиях участки, приближенные к ребру, на которое набегают потоки, снабжаются веществом лучше, чем остальные, и потому около ребра формируется холмик. Однако за холмиком условия движения раствора становятся менее благоприятными для роста. Там образуется подобие застойной зоны, в которую вещество поступает с меньшей интенсивностью и где градиент концентрации растворенного вещества меньше. В результате противоборства диффузионной стимуляции и гидродинамических ограничений на градиент концентрации на поверхности возникает квазипериодическая микроструктура (см. рис. 8.8).

При больших скоростях роста усиливается роль примесей в развитии кластеров. При малых скоростях роста примеси, которые не поглощаются кристаллом, успевают вытесняться в объем среды. Но при высоких скоростях роста отторжение происходит не полностью. Примеси накапливаются в адсорбционном слое кластерами и в приповерхностной области среды, что влияет на зарождение и разрастание кластеров.

На рис. 8.9 приведено изображение поверхности монокристалла флюорита CaF_2 , полученного путем вытягивания из тигля,

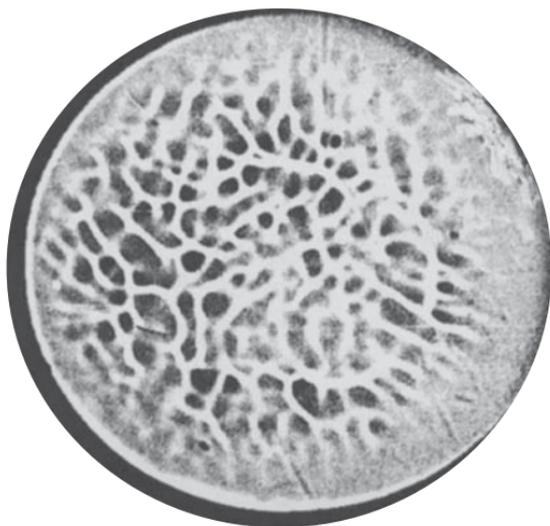


Рис. 8.9. Ячеистая структура на поверхности монокристалла флюорита, выросшего из расплава, содержащего примесь EuF_3 . Авторадиограмма кристалла, содержащего радионуклид Eu .

Условия роста: скорость вытягивания из тигля 25 мм/час, концентрация EuF_3 в расплаве $C_0 = 0,4$ мол. %.

который заполнен расплавом этого вещества, содержащим примесь фторида европия (EuF_3) [14, 15]. Как видно, при росте кристалла формируется ячеистая структура. Ее можно рассматривать как результат зарождения и разрастания относительно малого числа микровыростов, которые, разрастаясь тангенциально к поверхности, оттесняют европий, находящийся в расплаве вблизи поверхности. Тангенциальный рост каждого выроста прекращается тогда, когда он соприкасается с ближайшими соседями и срастается с ними. Однако при срастании примесь не успевает уйти из зоны контакта и оказывается замурованной в объеме кристалла. На рис. 8.10 приведена функция распределения микровыростов (после их объединения друг с другом) по занимаемым площадям q . Эта функция соответствует коэффициенту вариации площади ячеек

$$\sigma_{ji}/\bar{q} = 0,1,$$

где σ_{ji} — среднее квадратичное отклонение значений q от \bar{q} . Данный коэффициент указывает на высокую упорядоченность ячеистой структуры монокристалла флюорита.

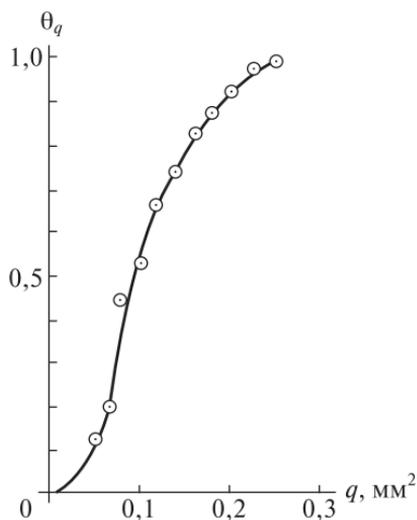


Рис. 8.10. Интегральная функция распределения ячеек по площади их выхода на поверхность монокристалла.

θ_q — доля ячеек, у которых площадь выхода на поверхность кристалла меньше q .

Примесные структуры в объеме кристалла

Маршруты развития примесных микроструктур разнообразны. Один из них реализуется при достаточно интенсивных потоках примесного вещества (микрокомпонента) и фазообразователя (макрокомпонента) из среды на поверхность совершенного монокристалла. При малых пересыщениях (переохлаждениях) среды встраивание молекул макро- и микрокомпонента в решетку монокристалла происходит синхронно при относительно малых флуктуациях частот встраивания $\xi_{ji}(t)$. При этом в стационарных условиях состояние любой молекулы микрокомпонента в кристалле в достаточной мере характеризует среднее расстояние до ближайших молекул, хотя локальная концентрация C_{MS} примеси в любой «точке» объема кристалла отличается от средней концентрации C_S под влиянием случайных факторов:

$$C_{MS} = C_S + \xi(X_{ij}).$$

Здесь $\xi(X_{ij})$ — случайная функция пространственных координат $\{X_{ij}\}$ микроучастка, где локальная концентрация равна C_{MS} .

Измерения показали, что функция $\xi(X_{ij})$ значима в широком интервале концентраций примеси. Это проявляется, например, в распределении микроучастков монокристаллов германия и кремния, медленно выращенных в стационарных условиях, по количеству захваченной ими примеси [16, 17].

При малых, но реальных скоростях роста не удастся получить кристаллы, у которых локальная концентрация примеси совпадала бы со средней. Однако флуктуации концентрации C_{MS} не столь велики, чтобы было недостаточно характеризовать кристаллы средним значением C_S . Амплитуда флуктуаций $\xi(X_{ij})$ относительно мала, особенно при достаточно большом содержании примеси в кристаллах [18]. С увеличением скорости роста амплитуда $\xi(X_{ij})$ возрастает, но одновременно с этим происходит синхронизация флуктуаций, вызванная направленностью потоков макро- и микрокомпонента в кристалл. Такая синхронизация проявляется в блочной структуре растущих кристаллов с локализацией примеси на межблочных границах. Механизм синхронизации можно представить следующим образом. Молекулы макро- и микрокомпонента встраиваются в решетку преимущественно по периферии двумерных кластеров, куда они поступают непосредственно из среды и из адсорбированного слоя. Среди примесей имеются та-

кие, которые встраиваются в решетку с малой вероятностью. Они оттесняются разрастающимися кластерами в адсорбционный слой. При конечной скорости роста уход не может реализоваться в полной мере, и примеси в каком-то количестве накапливаются на ступенях по периферии каждого кластера. Каждый кластер прекращает разрастаться вдоль поверхности, когда соприкасается с соседними кластерами, причем в зоне их соприкосновения сохраняется примесь, которая не успела уйти в среду. В результате этого вскоре после начала роста на грани формируются двумерные ячейки, разделенные зонами локализации примесей, которые видны на рис. 8.9. Если в этих зонах концентрация примеси достаточно велика, то они являются препятствием для разрастания кластеров, которые зародились на поверхности ячеек, и ячейчатая структура из двумерной превращается в трехмерную. Ячейки дают начало блокам с локализацией примесей на их границах.

Кластеры, зародившиеся на поверхности ячеек, разрастаются с флуктуирующей скоростью, так что кластеры, образовавшиеся позже, могут «догонять» те, которые появились раньше. В результате этого при больших пересыщениях ступени, которые оконтурируют кластеры, сливаются и происходит «огрубление» рельефа поверхности. Огрубление протекает неравномерно, и на поверхности появляются выросты, которые лучше снабжаются веществом, поступающим из объема среды, чем остальные участки поверхности. Они конкурируют друг с другом за вещество, в результате чего формируется система равноудаленных выростов, которые могут ветвиться. Примеси, которые отторгаются кристаллом, накапливаются в адсорбционном слое, откуда уходят в объем среды. Если кристалл растет быстро, то уход не успевает реализоваться, и концентрация примеси вблизи поверхности может возрасти настолько, что там смогут сформироваться микрокристаллы примесного вещества. Если такие микрокристаллы действительно образуются и не успевают уйти в объем среды, то они поглощаются кристаллом, в результате чего среда около поверхности освобождается от примеси. После этого кристалл растет из среды, освобожденной от примеси, до тех пор пока концентрация примеси около поверхности не поднимется до предела, при котором вновь смогут сформироваться примесные микрокристаллы [19]. В итоге нарастающий кристалл имеет слоистую диссипативную примесную структуру: он состоит из слоев, содержащих включения в виде примесных микрокристаллов, и слоев, свободных от включений.

8.4. Упорядочение системы при массовой кристаллизации

Диссипативную структуру множества кристаллов в пространстве размеров характеризует функция $\varphi(l_i, t)$ их распределения по параметрам габитуса или в простейшем случае по одному из параметров, принятому за характеристичный. Во многих системах к концу стадии роста функция $\varphi(l_i, t)$ становится квазистационарной, но сохраняет способность видоизменяться при вводе в систему веществ и энергии. Изменения, привнесенные в данное распределение стационарными внешними воздействиями, можно отнести к диссипативным структурам.

Простейшая диссипативная структура может сформироваться в реакторе с внешним циркуляционным контуром, схема которого приведена на рис. 8.4. Если такой реактор заполнить суспензией кристаллов фазообразователя в его насыщенном растворе, а затем обеспечить циркуляцию суспензии по внешнему контуру, нагревая входную часть контура и охлаждая выходную его часть, то в реакторе произойдет следующее. Кристаллы, попавшие в циркуляционный контур, будут растворяться. В результате этого раствор на выходе из контура станет пересыщенным, а его возврат в основной объем реактора создаст пересыщение в основной части суспензии, так что кристаллы, не попавшие в контур, начнут укрупняться (см. рис. 8.5). При соответствующем режиме циркуляции часть кристаллов, попавших в контур, растворится полностью, в результате чего количество кристаллов в реакторе уменьшится. Вследствие уменьшения числа кристаллов их способность снижать пересыщение раствора в основном объеме реактора понизится. Пересыщение начнет увеличиваться и через некоторое время достигнет границы метастабильности раствора. После этого в реакторе начнут зарождаться и расти новые кристаллы, пересыщение раствора начнет снижаться, а средний размер кристаллов — уменьшаться. У функции распределения кристаллов по размеру появится вторая мода в области малых размеров. Кристаллы, образующие вторую моду, будут укрупняться, а их число — уменьшаться аналогично исходным кристаллам. И так многократно, так что процесс станет периодическим, а его характеристики будут такими же, как у процессов, приводящих к образованию диссипативных структур.

Аналогичные периодические процессы часто наблюдаются в реакторе непрерывного действия [19, 20]. В такой реактор непрерывно подают растворы реагентов, взаимодействующих с образованием кристаллов фазообразующего вещества, и выводят суспензию. При этом могут наблюдаться колебания концентрации раствора и массы кристаллов в объеме реактора. Вещество, которое вводится в реактор, в основном поглощается кристаллами, находящимися в реакторе, что замедляет зарождение новых кристаллов. Но так как кристаллы выводятся из реактора, то через некоторое время их число уменьшается настолько, что они уже не могут обеспечить поглощение большей части поступающего вещества и концентрация C раствора в реакторе начинает заметно расти. При увеличении концентрации до границы метастабильности скорость зарождения стремительно нарастает. В реакторе появляется «облако» новых кристаллов, рост которых приводит к уменьшению пересыщения раствора. В соответствии с этим уменьшается скорость зарождения, и доминирующим процессом становится укрупнение кристаллов. Со временем число кристаллов в реакторе вновь уменьшается, так как они выводятся из реактора, и пересыщение в реакторе опять возрастает. И так многократно.

Причиной данной периодичности является совмещение потоков вещества и механической энергии в реактор. Поток вещества поддерживает пересыщение раствора, на изменение которого по-разному реагируют зарождение и рост кристаллов, что является важным условием развития периодичности. Поток же механической энергии обеспечивает вынос кристаллов из реактора. Совмещение этих потоков, каждый из которых действует «инерционно», приводит к колебаниям свойств.

По-видимому, колебания свойств суспензии — широко распространенное явление, хотя во многих системах для его выявления необходимы длительные наблюдения и высокоточные измерения.

Примером «пространственных колебаний» свойств суспензий могут служить кольца Лизеганга [21, 22]. На рис. 8.11 приведена фотография полиакриламидного гидрогеля, в объеме которого сформировался гетит (FeOOH). Образование частиц гидроксида происходило в условиях, при которых в трубчатый реактор, заполненный гидрогелем, с одной стороны диффундировал FeCl_3 , а с другой — NaOH . В средней части реактора создавалась зона пере-

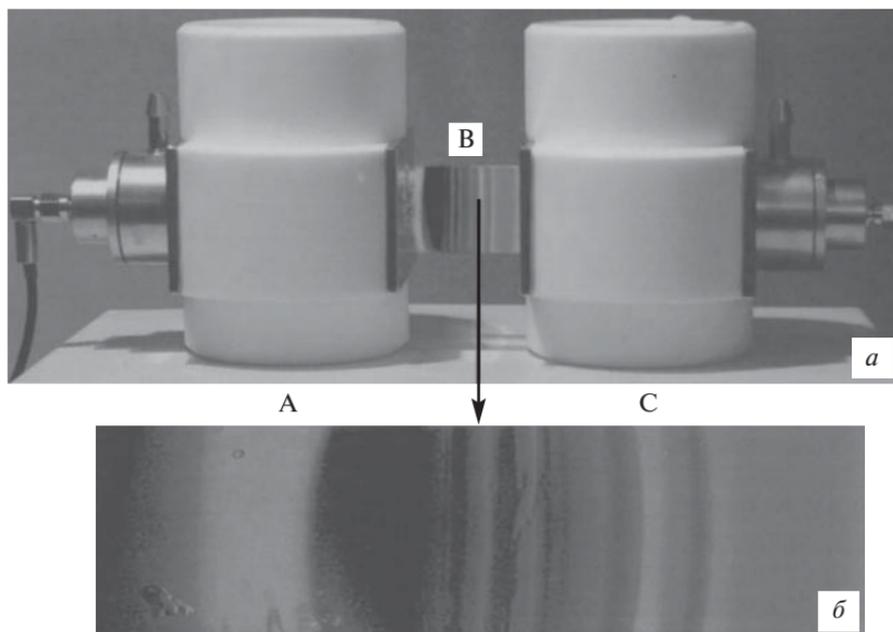


Рис. 8.11. Реактор для получения диссипативной структуры в гидрогелях (а).

А — емкость для раствора первого реагента, В — реакционный объем, заполненный гидрогелем, С — емкость для второго реагента.
Диссипативная структура гетита (б).

сыщения по $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в которой сформировался слой гетита. Наночастицы гетита снижали пересыщение в зоне до уровня, при котором их зарождение и рост практически прекращались. При этом зона оставалась проницаемой для диффундирующих реагентов, что приводило к образованию недалеко от первого слоя двух дополнительных слоев. Затем около каждого дополнительного слоя формировалось еще по одному слою и т. д.

В данном случае пространственная периодическая структура — следствие одновременного влияния на процесс диффузии и фазообразования. На первом этапе в системе преобладала диффузия. Но когда она приводила к увеличению пересыщения в центральной зоне до границы метастабильности, в процесс включалось фазообразование, приводящее к ликвидации пересыщения. Диффузия вновь создавала зоны пересыщения. Но такое удавалось сделать только вне первой зоны, где любые попытки поднять пересыщение пресекались ростом ранее образовавшихся частиц.

Как видно, кольца Лизеганга являются примером диалектического единства и борьбы противоположностей, приводящих к периодическим диссипативным структурам.

8.5. Топохимические и адсорбционные структуры на поверхности инородных тел

Инородные тела сопутствуют любому фазообразованию. В любой системе они выполняют роль стенок, отделяющих систему от внешней среды, и находятся в среде в виде примесных частиц. Кроме того, твердые тела часто специально вводят в систему с целью локализовать фазообразующее вещество на их поверхности. Как оказалось, широко распространены системы, в которых зарождение частиц фазообразующего вещества на поверхности твердых тел происходит на много порядков быстрее, чем в объеме среды, в результате чего структурирование оказывается поверхностно-локализованным [23–25]. Маршруты такого структурирования разнообразны, но каждый из них в той или иной мере включает следующие элементарные процессы.

Твердое тело адсорбирует молекулы среды. Они перемещаются вдоль поверхности тела, реагируют друг с другом и объединяются в двумерные кластеры. Эти кластеры укрупняются, превращаясь в поверхностные частицы, которые могут быть выброшены в среду или останутся на поверхности.

К топохимическим диссипативным структурам можно отнести упорядоченные полимерные пленки на поверхности монокристаллов NaCl, кремниевых, оксидных, углеродных и других подложек [26, 27]. Такие пленки, используя блок-сополимеризацию, удается получать, например, в форме наночастиц сферической или цилиндрической формы, сросшихся в гексагональную укладку с высокой степенью совершенства укладки [28].

При введении сферических кристаллов фторапатита в водный раствор фосфорной и серной кислот на поверхности кристаллов часто образуется корка из сросшихся микрокристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [29]. Корка образуется вследствие того, что кристаллы фторапатита частично растворяются в кислоте, в результате она становится пересыщенной по гипсу, что приводит к зарождению, росту и срастанию микрокристаллов гипса в агломерационную корку на их поверхности.

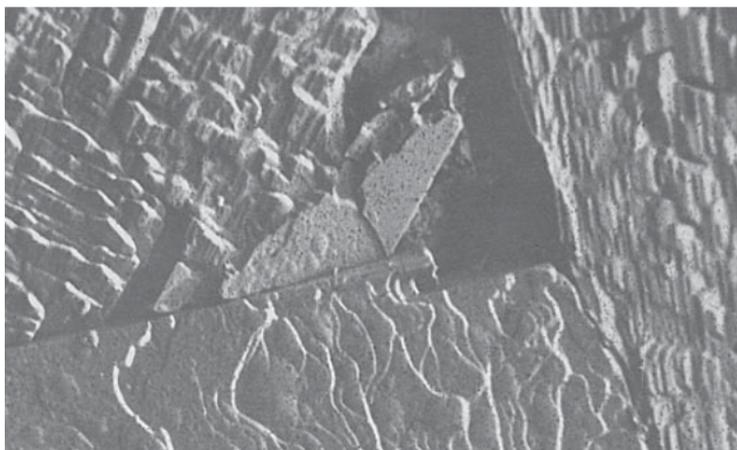


Рис. 8.12. Рельеф поверхности поликристалла фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ после контакта с концентрированным раствором винной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в течение 180 с при 333 К. Видна диссипативная структура растворения.

Фигуры растворения в случае действия винной кислоты показаны на рис. 8.12. Если после образования корки растворение продолжается, то фторапатит из-под корки уходит, и кристалл, покрытый коркой, превращается в агломерат в форме шарового слоя, внутренность которого заполнена кислотой. Если этот агломерат отмыть от кислоты и высушить, то получается полое образование. Внутреннюю полость таких образований можно заполнить жидкостью, не смешивающейся с водой, а затем поместить их в водный раствор, пересыщенный по другому фазообразующему веществу. Тогда на поверхности шарового слоя сможет сформироваться агломерационный слой этого вещества, что делает агломерат многослойным.

Примером слоистой структуры, сформировавшейся на капле жидкости, может быть шаровой слой гидроксида на капле водного раствора хлорного железа, которая была экспонирована в парах аммиака. При экспонировании капля поглощала аммиак, и раствор в капле становился щелочным. Вследствие этого в капле формировались частицы гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые при достаточно высокой концентрации хлорного железа и аммиака срастались друг с другом в жесткую пористую агломерационную структуру в виде шарового слоя [30]. Форма данного слоя обусловлена тем, что вследствие относительно медленной диффузии аммиака в каплю образование гидроксида оказывается локализованным вблизи поверхности капли.

8.6. Адгезионные структуры

Адгезионные диссипативные структуры возникают в результате слипания и срастания твердых частиц в движущихся средах. При слипании частиц размер каждой частицы изменяется незначительно, так что их распределение по размерам в среде и в агрегатах практически одинаково, т. е. структура суспензии в пространстве размеров не изменяется. Изменяется лишь состояние системы в евклидовом пространстве. Это изменение приводит к диссипативным структурам, если сила действия среды и вес слипшихся частиц обеспечивают коллективные крупномасштабные флуктуации параметров их состояния [31–33]. Например, волнообразный «барханный» рельеф на пологом дне при входе в воду песчаного морского пляжа формируется при достаточно интенсивном возвратно-поступательном движении воды. В этом случае при перемещении частиц по поверхности слоя случайным образом возникают кластеры, в которых частицы благоприятно ориентированы относительно друг друга. Эти кластеры образуют возвышения над поверхностью слоя. Каждое такое возвышение «тормозит» частицы, которые вода гонит по поверхности слоя. Они стремятся разрастись, но по мере разрастания увеличивается вероятность «срыва» частиц с возвышения и «скатывания» их в сторону, противоположную направлению потока воды. Поток стремится «искривить» поверхность слоя, перемещая частицы на его поверхности в направлении потока, но по мере искривления усиливается тенденция к движению частиц против потока. Наложение конкуренции потока и противотока на случайное возникновение возвышений приводит к волнообразному рельефу слоя.

Если слой составлен из кристаллов разных веществ, то движение кристаллов по поверхности слоя может привести к его расслаиванию на подслои разных веществ. Это было установлено [33] при высыпании смеси кристаллов оксида кремния SiO_2 и сахарозы примерно одинакового размера в пустой реактор, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда, по его стенкам с образованием слоя в виде горки на дне реактора (рис. 8.13).

При таком вводе кристаллов в реактор их движение по поверхности слоя обусловлено силой веса, которая по-разному действует на кристаллы оксида кремния и сахарозы, имеющих различную плотность. Кроме того, у этих кристаллов различаются силы притяжения к ближайшим соседям по слою. Чтобы перемещаться по поверхности слоя, кристаллам приходится преодолевать силу со-

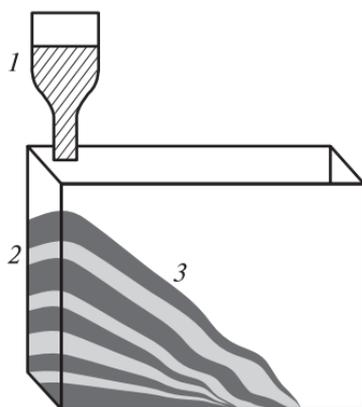


Рис. 8.13. Схема эксперимента по изучению расслаивания смеси кристаллов двух веществ [33].

1 — сосуд с гомогенизированной смесью, 2 — сосуд, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда, 3 — горка кристаллов после всыпания смеси в сосуд.

противления их движению, которая зависит от силы притяжения. При этом даже малые различия сил притяжения при многократных преодолениях приводят к значительному суммарному эффекту. На поверхности слоя движущиеся кристаллы флуктуационно образуют скопления кристаллов одного вида. При этом к скоплениям кристаллов оксида чаще присоединяются кристаллы оксида, чем сахарозы. В результате этого флуктуационные скопления оксида разрастаются в подслой, оттесняя кристаллы сахарозы, которые формируют собственный подслой, так что горка имеет высокоорганизованную периодическую структуру в пространстве локальных концентраций кристаллов разного вида.

Данная структура является следствием конкуренции между потоками кристаллов двух видов за место в горке при условии, что поток механической энергии движения кристаллов способствует развитию случайных скоплений кристаллов одного из видов. Подобная конкуренция параллельных процессов на флуктуирующем фоне имеет место при формировании «барханного» рельефа поверхности слоя, что подчеркивает общность механизма появления периодических структур под влиянием потока механической энергии.

В движущихся суспензиях первичных кристаллов в пересыщенных средах часто образуются упорядоченные агломераты с закономерным взаимным расположением кристаллов. Если форма пер-

вичных кристаллов приближается к кубу или сфероиду, то в упорядоченном агломерате их укладка близка к плотнейшей [34, 35]. Если же первичные кристаллы имеют пластинчатую или нитевидную форму, то помимо плотнейшей укладки в объеме агломератов формируются фигуры типа «карточного домика» или полиэдрических «колец» [36]. Каждый из таких агломератов является диссипативной структурой, если он формируется в результате отбора наиболее устойчивых конфигураций агрегатов путем разрушения менее устойчивых потоком суспензии.

При агломерации в кипящей суспензии сфероидных частиц гидроксиапатита в водной среде исходные частицы объединяются в сфероидные агломераты. При этом функция $\psi(l,t)$ распределения агломератов по размеру смещается в сторону крупных агломератов до тех пор, пока не установится стационарное состояние. Достаточно быстрое смещение функции распределения наблюдается только при кипении суспензии, причем скорость смещения зависит от формы реактора и геометрии устройств, поддерживающих кипение суспензии. Как оказалось, эта скорость максимальна в плоскостонных реакторах с нагреваемым дном. При такой форме реактора в суспензии создается гидродинамическая обстановка, при которой частицы «витают» в объеме реактора и время от времени попадают на дно реактора. В период витания частицы слипаются в агрегаты произвольной формы. При попадании на дно часть агрегатов разрушается, причем с наибольшей вероятностью разрушаются те из них, форма которых максимально отличается от сфероидной. Сохраняются агрегаты с максимально плотной упаковкой кристаллов в их объеме. При длительном кипячении скорости образования и разрушения агломератов становятся близкими, и функция $\psi(l,t)$ их распределения по размеру стабилизируется.

Литература

1. Nicolis G., Prigogine I. Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations. N.Y., John Wiley and Sons, 1977.
2. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. — М.: Мир, 1979
3. Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А. Процессы в стационарном слое. — М.: Наука, 1985.
4. Мелихов И. В., Печников В. Г. Журн. физ. химии, 1970, **44**, 22.
5. Мелихов И. В., Печников В. Г. Доклады АН СССР, 1971, **199**, 1350.
6. Мелихов И. В., Бердоносова Д. Г. Радиохимия, 1971, **13**, 329.

7. *Majda A. J., Bertozzi A. L.* Vorticity and Incompressible Flow. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 2002.
8. *Дьяконов С. Г., Лаптев А. Г.* Теор. основы хим. технол., 1998, **32**, 229.
9. *Мелихов И. В., Макогон Ю. Ф., Горбачевский А. Я., Чурбанов А. Г., Холдик А.* Теор. основы хим. технол., 1999, **33**, 150.
10. *Кутепов А. М., Мелихов И. В., Горбачевский А. Я., Чурбанов А. Г.* Теор. основы хим. технол., 2000, **314**, 591.
11. *Gao P., Wang Z. L.* J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 12653.
12. *Kaishev R., Budevski E.* Contemp. Phys., 1967, **8**, 489.
13. *Мелихов И. В., Вукович Ж.* Теор. основы хим. технол., 1972, **6**, 163.
14. *Алешин В. И., Божевольнов В. Е., Иванов Л. Н., Карелин В. В.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1986, **50**, 571.
15. *Божевольнов В. Е., Иванов Л. Н., Орлов Ю. Н., Карелин В. В.* Вестник МГУ, 1979, **20**, 51.
16. *Божевольнов В. Е., Бердоносова Д. Г., Туркина Т. М., Иванов Л. Н., Николаев А. Л., Сапарин Г. В.* Применение люминесценции в геологии. Тезисы докл. Екатеринбург, 1991.
17. *Бердоносова Д. Г., Божевольнов В. Е., Иванов Л. Н., Обыден С. К., Сапарин Г. В., Кулешова О. В., Висков М. В.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1989, **53**, 389.
18. *Melikhov I. V., Saparin G. V., Bozhevovnov V. E., Obyden S. K., Kulechova O. V.* Scanning, 1991, **13**, 358.
19. *Трейвус Е. В., Новикова Л. Г.* Кристаллография, 1978, **23**, 976.
20. *Гладышев Г. П.* Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. — М.: Наука, 1988.
21. *Flicker M., Ros J. J.* Chem. Phys., 1974, **60**, 3458.
22. *Шемякин Ф. М., Михалев М. Ф.* Физико-химические периодические процессы. — М.: Изд-во АН СССР, 1938.
23. *Vollhardt D.* Adv. Colloid Interface Sci., 1999, **79**, 19.
24. *Zhang T., Marchant R. E. J.* Colloid Interface Sci., 1996, **177**, 419.
25. *Tan S., Ghazali A., Levy J. C. S.* Surf. Sci., 1997, **392**, 163.
26. *Bates F. S., Fredrickson G. H.* Annu. Rev. Phys. Chem., 1990, **41**, 525.
27. *Klok H.A., Lecommandoux S.* Adv. Mater., 2001, **13**, 1217.
28. *Krausch G., Magerle R.* Adv. Mater., 2002, **14**, 1579.
29. *Мелихов И. В., Божевольнов В. Е., Козловская Э. Д., Николаев А. Л.* Журн. физ. химии, 1990, **64**, 3249.
30. *Бердоносое С. С., Бузин О. И., Богданов А. Г., Мелихов И. В.* Вестник МГУ, 1998, **39**, 134.
31. *Koch D. L., Shagfeh E. S. G. J.* Fluid. Mech., 1999, **11**, 23.
32. *Brenner M. P.* Phys. Fluids, 1999, **11**, 754.
33. *Максе Н. А., Havlin S., King P. R., Stanley H. E.* Nature (London), 1997, **386**, 379.
34. *Мелихов И. В., Михеев Н. Б., Каменская А. Н.* и др. Коллоидн. журн., 1997, **59**, 774.
35. *Мелихов И. В., Комаров В. Ф., Козел Ю. А.* Коллоидн. журн., 1991, **53**, 515.
36. *Мелихов И. В., Келебеев А. С.* Кристаллография, 1979, **24**, 410.

Теоретические модели эволюционного процесса

Многочисленные экспериментальные факты о поведении конкретных систем, часть которых обсуждалась выше, позволяют сформулировать основы теоретического описания эволюционного процесса. Теоретическое описание на современном уровне рассмотрения — это совокупность кинетических уравнений, связывающих скорость изменения параметров состояния тел с условиями их пребывания в среде, и решений этих уравнений.

9.1. Экспериментальные основы теоретического описания

Как известно, эксперименты, поставленные в казалось бы идентичных условиях, дают различающиеся результаты. Химические синтезы, проведенные в одном реакторе при казалось бы неизменном режиме его работы, приводят к разным выходам и качеству продуктов [1]. При фазообразовании в «полностью» гомогенизированной среде в одних и тех же условиях образуются частицы, свойства которых отличаются на порядки величины, о чем неоднократно упоминалось выше. Природные процессы, протекающие в периодически изменяющихся условиях, в каждом периоде времени реализуются своеобразно. Все это позволяет утверждать, что все природные и техногенные системы переменны, а протекающие в них процессы носят детерминированно-стохастический характер.

Точные измерения убеждают в том, что скорости всех исследованных процессов флуктуируют во времени, в чем проявляется их стохастический характер. При этом амплитуда и длительность флуктуации могут достигать макроскопического масштаба, но не могут превысить пределов, при которых на фоне флуктуации перестает проявляться направленное, детерминированное изменение свойств системы.

Переменность систем приводит к тому, что состояние каждой из них не может быть достаточно точно описано на основе данных о средних характеристиках ее тел. Для точного описания необходимо иметь результаты определения функции распределения $\varphi(X_i, t)$

множества тел системы по параметрам их состояния. На это указывают многочисленные примеры систем, приведенные выше. Таким образом, основой теоретического описания реальных систем следует считать кинетическое уравнение для скорости изменения функции распределения.

Из эксперимента следует, что для полного описания системы в функцию распределения $\varphi(X_i, t)$ следует включить параметры состояния каждого атома системы. Именно атомы являются «элементарными телами», из которых составлены рассматриваемые здесь системы. Это подтверждают прямые наблюдения за отдельными атомами в атомно-силовом, туннельном и автоионном микроскопах.

Однако уже при $n > 100$, представляя распределение $\varphi(X_i, t)$ в виде непрерывной функции, отражающей усредненное состояние множества атомов каждой частицы, можно описать результаты опыта с достаточной точностью. Это предопределяет возможность использования иерархического подхода к описанию фазообразования.

При таком подходе систему представляют как трехуровневую иерархию состояний [2–4]. Первый уровень (микроуровень) составляют коллективы атомов, при описании поведения которых учитывается различие в состоянии каждого атома. Каждый такой коллектив характеризуется функцией распределения его атомов по состояниям. Второй уровень (мезоуровень) составляют коллективы атомов, каждый из которых характеризуется средними параметрами состояния его атомов. Рассмотрение мезоуровня сводится к описанию функции распределения этих коллективов по усредненным параметрам состояния. К коллективам мезоуровня относятся атомы нано- и микрочастиц, а также участков среды, которые можно характеризовать температурой и концентрацией компонентов. Описание мезоуровня предполагает, что его коллективы локализованы на малых участках системы и характеризуют ее локальное состояние. Третий уровень (макроуровень) включает все участки мезоуровня данной системы. Таким образом, при иерархическом подходе в рассмотрение вводятся функции распределения трех видов, а именно: распределения атомов по параметрам их состояния на микроуровне, локального распределения частиц по параметрам их состояния на мезоуровне и распределения участков системы на макроуровне. Каждый уровень характеризуется собственными кинетическими уравнениями, причем уравнения каждо-

го уровня включают характеристики ближайшего к нему более низкого уровня.

Эксперименты указывают на то, что свойства частиц вещества изменяются в основном вследствие процессов, описанных в предыдущих главах. Эти процессы реализуются без нарушения условия сохранения энергии, причем каждый элементарный процесс реализуется через конкуренцию между факторами, определяющими приток веществ и энергии в среду и их отток в твердую фазу. Флуктуации скорости процессов не сопровождаются флуктуациями энергии системы. Несмотря на случайный характер флуктуаций, их наложение друг на друга приводит к закономерному изменению функции распределения при сохранении энергии системы в любой момент процесса. Флуктуации случайны, но плотность их распределения по амплитудам и длительности детерминирована.

Как показано выше, для фазообразования характерна многостадийность. При образовании самых разных веществ процессы начинаются с зарождения и молекулярного роста частиц, а затем значительно медленнее образуются агломераты первого, второго и последующих поколений и т. д. Этот экспериментальный факт дает возможность представить множество частиц вещества как совокупность ряда подмножеств, характеризуя каждое из них собственным набором параметров состояния $\{X_i\}$ и собственной функцией $\varphi(X_i, t)$. Эти подмножества проявляются в виде индивидуальных пиков в суммарной функции распределения частиц по размерам [5].

Из изложенного следует, что при описании фазообразования необходимо формулировать уравнения для вкладов в изменение функций $\varphi(X_i, t)$ процессов на всех трех иерархических уровнях с учетом флуктуаций скоростей процессов на каждом уровне, не приводящих к флуктуациям энергии системы. При этом описание процессов микроуровня должно учитывать их дискретность, а рассмотрение остальных уровней может быть построено на использовании непрерывных функций (континуальные модели). Кроме того, все модели должны отражать тот факт, что при фазообразовании каждый элементарный процесс является результатом сложения потоков и противотоков веществ и энергии на любом участке внутренней среды.

Перечисленные требования отражены в теоретических моделях эволюционного процесса, приведенных ниже.

9.2. Макрокинетическая модель переноса при фазообразовании

Как уже отмечалось, фазообразование обычно протекает в неоднородной системе. Чтобы его вызвать, нужно ввести в систему вещества и энергию, сделав среду пересыщенной, а такой ввод приводит к появлению градиентов концентрации C_j , температуры T и давления P в системе. В неоднородной системе состояние каждого ее микроучастка следует охарактеризовать помимо параметров C_j , T и P локальной функцией распределения $\varphi(X_i, t)$ частиц, находящихся на данном участке, по состояниям. При этом можно принять, что пространственные координаты центров массы всех частиц участка одинаковы и совпадают с координатами участка, а различаются частицы только массой, скоростью движения и внутренними параметрами состояния. При этом объем V_S каждой частицы и объемная концентрация частиц определяют долю ε_S объема данного участка, занимаемого твердой фазой:

$$\varepsilon_S = 1 - \varepsilon_L = \int_{X_0}^{X_M} V_S \varphi(X_i, t) dX_i \dots dX_p,$$

где ε_L — доля объема, занимаемого средой.

Тогда условие баланса числа частиц, находящихся на данном участке в состоянии $\{X_j\}$, имеет вид

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \operatorname{div} [\vec{v}_S \varphi - (D_{BS} + D_{TS}) \operatorname{grad} \varphi] - \chi_S, \quad (9.1)$$

где \vec{v}_S — скорость направленного движения, усредненная по всем частицам участка, D_{BS} и D_{TS} — коэффициенты диффузии, обусловленные броуновским движением и флуктуациями потока среды, χ_S — интенсивность перехода частиц участка в состояние $\{X_j\}$ из других состояний (источник частиц в данном состоянии).

Концентрация C_j любого вещества, присутствующего в системе, изменяется со временем в соответствии с соотношением

$$-\frac{\partial}{\partial t} (C_j \cdot \varepsilon_L) = \operatorname{div} \{[\vec{v}_L C_j - (D_{ML} + D_{TL}) \operatorname{grad} C_j] \varepsilon_L\} + J_j \quad (9.2)$$

при

$$J_j = 4\pi \int_{X_0}^{X_M} l^2 (K_j G C_j + J_{Dj}) \varphi(X_i, t) dX_i \dots dX_p + J_{Lj}.$$

Здесь \vec{v}_L — скорость направленного движения среды, D_{ML} и D_{TL} — коэффициенты диффузии, обусловленные молекулярным движе-

нием и флуктуациями потока среды, J_j — сток вещества в твердую фазу данного участка, l — размер частицы, K_j — коэффициент захвата данного вещества частицей, которая укрупняется со скоростью G , J_{Dj} — диффузионный поток молекул из среды в объем частицы, J_{Lj} — сток за счет химической реакции в среде.

Изменение температуры определяется уравнением теплопереноса

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div}(\bar{v}_L T - \lambda_L \operatorname{grad} T) + \sum_j Q_j + q / (C_L \rho_L) \quad (9.3)$$

при

$$Q_j = \left[J_j H_{Sj} + \frac{\partial C_j}{\partial t} H_{Lj} \right] / (C_L \rho_L).$$

Здесь λ_L — коэффициент температуропроводности суспензии, q — тепловыделение за счет внутреннего трения в суспензии, H_{Sj} и H_{Lj} — удельные теплоты фазообразования и смешения данного вещества с другими компонентами среды, C_L и ρ_L — удельная теплоемкость и плотность суспензии.

Уравнения (9.1)–(9.3) являются условиями материального и энергетического баланса. Они применимы в любой системе независимо от того, какова связь входящих в них величин со свойствами среды. Данные уравнения не требуют экспериментальной проверки, но нуждаются в расшифровке скоростей \bar{v}_L и \bar{v}_S , источника χ_S и стоков J_j .

Если среда является ньютоновской жидкостью, а $\varepsilon_S \ll 1$, то скорость движения среды определяется уравнением Навье—Стокса

$$\rho_L \frac{d\bar{v}_L}{dt} = -\operatorname{grad} P + \eta \operatorname{div} \operatorname{grad} \bar{v}_L + \rho_L \bar{g}_0, \quad (9.4)$$

где ρ_L и η — плотность и кинематическая вязкость среды, \bar{g}_0 — ускорение свободного падения.

Скорость движения частиц определяется соотношением

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{v}_S}{dt} = \frac{d\bar{v}_L}{dt} + (1-Z)\bar{g}_0 + \alpha_p Z (\eta/l^2) (1+1,3\varepsilon_S)^{1/3} (\bar{v}_L - \bar{v}_S) + \\ + \frac{1}{2} Z \frac{d}{dt} (\bar{v}_L - \bar{v}_S), \end{aligned} \quad (9.5)$$

где $Z = \rho_L/\rho_S$, ρ_S — плотность частиц, α_p — коэффициент, зависящий от формы частиц.

Уравнения (9.1)–(9.5) неоднократно успешно использовались для описания движения потоков теплоты, жидкости и частиц, так что их можно считать вполне соответствующими экспериментам [6–10]. Для решения данных уравнений разработано специальное компьютерное обеспечение [10, 11].

Источник χ_S и стоки J_j определяются мезокинетическими моделями.

Если частицы вещества АВ формируются при вводе в систему растворов реагентов А и В, причем молекулы реагентов образуют в среде молекулы АВ, переходящие в объем частиц с потерей подвижности, то

$$J_{Dj} = 0, \quad J_{LA} = J_{LB} = \beta_A C_A C_B - \gamma_{AB} C_{AB}, \quad J_{LAB} = -J_{LA}, \quad (9.6)$$

где β_A и γ_{AB} — константы скоростей образования и распада молекул продукта АВ, C_A , C_B и C_{AB} — концентрация реагента А ($j = A$), реагента В ($j = B$) и продукта ($j = AB$) на данном участке.

Кроме того,

$$K_A = K_B = 0, \quad K_{AB} = 1, \quad G = \omega(C_{AB} - L)v_0/L. \quad (9.7)$$

Здесь ω — частота переходов молекул АВ в объем частицы в пересчете на единицу поверхности, v_0 — объем, который занимает молекула АВ внутри частицы, L — концентрация АВ в среде, насыщенной по отношению к данной частице.

При этом, если состояние каждой частицы однозначно характеризуется ее размером и температурой, то

$$\omega = \omega_0 \exp\left[\frac{E_{AB}}{RT_0}\left(\frac{T - T_0}{T}\right)\right], \quad L = L_{AB} \exp\left[\frac{l_R T_0}{(l_0 + l)T}\right], \quad (9.8)$$

где ω_0 — частота переходов при реперной температуре T_0 ; E_{AB} — энергия активации перехода; L_{AB} — нормальная растворимость продукта при температуре T ; l_R и l_0 — характеристические размеры частиц, определяющие интервал размеров, в котором индивидуальная растворимость частиц заметно отличается от нормальной растворимости вещества.

Величины β_A , γ_{AB} , ω_0 , E_{AB} , l_0 и l_R являются параметрами данной модели. Их необходимо рассчитывать на основе микрокинетических моделей.

Согласно уравнениям (9.1)–(9.8), маршруты фазообразования могут быть самыми различными. Изменяя состояние стенок системы, состояние среды и режимы ввода веществ и энергии, мож-

но сделать процесс монотонным, колебательным или хаотическим. Решение уравнений (9.1)–(9.5) при соответствующих краевых условиях позволяет объяснить все экспериментальные данные о фазообразовании на уровне оценок. На это указывают многочисленные факты успешного использования частных случаев данных уравнений для объяснения опытных данных [12–16].

9.3. Мезокинетические модели

В мезокинетических моделях каждый участок системы считается пространственно однородным, и всем частицам участка приписываются пространственные координаты данного участка. Учитывается, что фазообразующее вещество на данном участке находится в виде молекул, молекулярных кластеров, твердых тел разного размера и агломератов различной размерности. Каждый из перечисленных видов частиц имеет собственную функцию $\varphi_j(X_i, t)$ распределения по состояниям $\{X_i\}$, причем набор параметров состояния, однозначно характеризующих каждый вид, разный. Коллектив молекул характеризуется скоростями и импульсами, а также параметрами внутреннего состояния. Кластеры и твердые тела, кроме того, характеризуются числом составляющих их атомов. Кластеры, содержащие одинаковое число n атомов, меньшее некоторого рубежного значения n_K , выделяются в самостоятельный вид. Кластеры, у которых число атомов превышает n_K , рассматриваются как частицы одного вида, различающиеся размером, т. е. как тела полидисперсного фазообразующего вещества. При этом значения n_K варьируются от единиц до тысяч в зависимости от требований к точности моделирования. Аналогично, агломераты из разного числа m тел считаются принадлежащими к разным видам, если это число не превышает рубежного значения m_K . При $m > m_K$ агломераты относятся к одному виду — к частицам полидисперсного гранулята.

В моделях учитывается, что поведение частиц всех видов во многом определяется их столкновениями друг с другом, причем основное влияние на частицы оказывают парные столкновения. При этом столкновения малых тел с крупными рассматриваются как потоки вещества и импульсов из среды на поверхность крупных частиц, а столкновение тел соизмеримого размера рассматривается как скачок в свойства сталкивающихся тел.

Все это отражается в уравнениях, которые используются при моделировании.

Основное уравнение баланса

В коллективе частиц любого вида функция $\varphi_j(X_i, t)$ отражает непрерывные и дискретные изменения состояния частиц. К непрерывным изменениям можно отнести результаты столкновений данной частицы с частицами значительно меньшей массы, а также результаты перераспределения энергии между атомами внутри частицы. К дискретным изменениям относятся результаты столкновений тел соизмеримой массы, а также скачки свойств частиц вследствие резких колебаний в свойствах среды. Если дискретные изменения происходят не слишком часто, так что время между ними существенно больше времени релаксации частицы к дискретному изменению, то

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = J_{\varphi_j} + J_{Dj}, \quad (9.9)$$

где J_{φ_j} и J_{Dj} — вклады непрерывно и дискретно действующих факторов в скорость изменения функции распределения частиц данного вида по состояниям.

При $J_{\varphi_j} \gg J_{Dj}$ функция распределения отражает процессы, не связанные с столкновениями.

Влияние случайных факторов приводит к тому, что каждая частица данного вида, находящаяся в момент t_1 в состоянии $\{X_{i1}\}$, имеет конечную вероятность $\omega_j(X_{i1}, t_1 | X_{i2}, t_2)$ перейти в состояние $\{X_{i2}\}$ к моменту t_2 в интервале X_i от $\{X_{0i}\}$ до $\{X_{Mi}\}$, разрешенных законами сохранения. При этом

$$\int_{X_{0i}}^{X_{Mi}} \omega_j(X_{i1}, t_1 | X_{i2}, t_2) dX_{i2} \dots dX_{ip} = 1$$

(p — число параметров).

Далее подробнее рассмотрено поведение частиц, состояние которых характеризует один параметр, т. е. $\{X_i\} = X$. В этом случае

$$\varphi_j(X_2, t_2) = \int_{X_0}^{X_M} \omega_j(X_1, t_1 | X_2, t_2) \varphi_j(X_1, t_1) dX_1, \quad (9.10)$$

где функции распределения удовлетворяют соотношениям

$$\varepsilon_j(t_1) = \int_{X_0}^{X_M} v(X_1, t_1) \varphi_j(X_1, t_1) dX_1, \quad \varepsilon_j(t_2) = \int_{X_0}^{X_M} v(X_2, t_2) \varphi_j(X_2, t_2) dX_2. \quad (9.11)$$

Здесь $\varepsilon_j(t_1)$ и $\varepsilon_j(t_2)$ — доли объема участка, занятого частицами данного вида в моменты t_1 и t_2 , $v(X_1, t_1)$ и $v(X_2, t_2)$ — объемы отдельных частиц.

Если объем $v(X_2, t_2)$ представить в виде ряда

$$v(X_2, t_2) = v(X_1, t_1) + \sum_{q=1}^{\infty} \frac{1}{q!} \frac{\partial^q v}{\partial X^q} (X_2 - X_1)^q,$$

то скорость изменения объема частиц будет определяться соотношением

$$\frac{d\varepsilon_j}{dt} = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \left[\frac{\varepsilon_j(t_2) - \varepsilon_j(t_1)}{(t_2 - t_1)} \right] = \sum_{q=1}^{\infty} \int_{X_0}^{X_M} \frac{\partial^q v}{\partial X^q} \varphi_j(X_1, t_1) G_q dX_1, \quad (9.12)$$

где

$$G_q = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \int_{X_0}^{X_M} \frac{(X_2 - X_1)^q}{q(t_2 - t_1)} \omega(X_1, t_1 | X_2, t_2) dX_2.$$

Интегрируя уравнение (9.12) по частям при условиях

$$v(X_0, t) = 0, \quad \varphi_j(X_M, t) = 0$$

и учитывая, что при $t_2 \rightarrow t_1$ теряет смысл нумерация параметра X ,

$$\text{но} \quad \frac{d\varepsilon_j}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{X_0}^{X_M} v \varphi(X, t) dX,$$

$$\text{получим} \quad \int_{X_0}^{X_M} v \frac{\partial \varphi_j}{\partial t} dX = \sum_{q=1}^{\infty} (-1)^q \int_{X_0}^{X_M} v \frac{\partial^q (G_q \varphi_j)}{\partial X^q} dX.$$

Из этого соотношения следует, что

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = \sum_{q=1}^{\infty} (-1)^q \frac{\partial^q (G_q \varphi_j)}{\partial X^q}. \quad (9.13)$$

Если состояние каждой частицы характеризуется несколькими параметрами, то, повторив приведенный выше вывод, можно получить соотношение

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = - \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial X_i} \left\{ G_{1i} \varphi_j - \sum_{j=1}^p \frac{\partial}{\partial X_j} \left[G_{2i} \varphi_j - \sum_{k=1}^p \frac{\partial}{\partial X_k} (G_{3i} \varphi_j - \dots) \right] \right\}. \quad (9.14)$$

Соотношения (9.13) и (9.14) можно считать основными уравнениями непрерывной составляющей эволюционного процесса. Они выведены, например, в работах [17, 19] безотносительно к конкретным процессам. Здесь вывод повторен применительно к фазообра-

зованию, чтобы подчеркнуть общность данных уравнений. Частными их случаями являются уравнения Лиувилля, Больцмана, Власова, Фоккера—Планка и ряд других широко используемых соотношений.

Уравнения (9.9) и (9.14) дают возможность описать источник χ_S частиц в состоянии $\{X_j\}$, входящий в основное уравнение баланса (9.1) макрокинетической модели. Данный источник обусловлен как непрерывными, так и дискретными изменениями состояния частиц, так что для частиц j -го вида он определяется формулой

$$\chi_S = J_{Dj} - \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial X_i} \left\{ G_{1i} \varphi_j - \sum_{j=1}^p \frac{\partial}{\partial X_j} (G_{2i} \varphi_j - \dots) \right\}.$$

Частные случаи уравнения баланса

Если концентрация частиц в объеме системы столь мала, что за время наблюдения они не сталкиваются друг с другом в заметном количестве, а развиваются независимо друг от друга при малых флуктуациях скорости изменения параметров их состояния, т. е. при

$$G_{1i} \bar{X}_i^2 \gg G_{2i} \bar{X}_i \gg G_{3i},$$

то соотношение (9.14) принимает вид уравнения Лиувилля для свободного движения тел в пространстве свойств [20]:

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} + \sum_{i=1}^p G_{1i} \frac{\partial \varphi_j}{\partial X_i} = 0.$$

Если столкновения частиц несущественны, но частицы заметно влияют друг на друга в результате дальнего действия, то скорость G_{1i} становится зависимой от $\varphi_j(X_i, t)$. Если эта зависимость такова, что

$$\frac{\partial G_{1i}}{\partial X_i} = f_{ij} \frac{\partial \ln \varphi_j}{\partial G_{1i}},$$

то соотношение (9.14) принимает вид уравнения Власова [21]:

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} + \sum_{i=1}^p \left(G_{1i} \frac{\partial \varphi_j}{\partial X_i} + f_{ij} \frac{\partial \varphi_j}{\partial G_{ij}} \right) = 0.$$

Здесь f_{ij} — усредненная сила действия частиц друг на друга, а $\partial \ln \varphi_j / \partial G_{1i}$ — фактор чувствительности распределения частиц по состояниям к изменению скорости G_{1i} .

При детерминированном поведении частиц между столкновениями уравнение (9.14) приближается к уравнению Больцмана [22]

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} + \sum_i G_{1i} \frac{\partial \varphi_j}{\partial X_i} = J[\varphi_j, \varphi_j],$$

где $J[\varphi_j, \varphi_j]$ — фактор, учитывающий парные столкновения частиц.

При малой роли столкновений и при условии

$$G_{1i} \bar{X}_i \approx G_{2i} \gg G_{3i} \quad (9.15)$$

формула (9.14) сводится к уравнению Фоккера—Планка [17,18]

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} + \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial X_i} \left[G_{1i} \varphi_j - \sum_{K=1}^p \frac{\partial}{\partial X_K} (G_{2i} \varphi_j) \right] = 0.$$

В системе, где состояние частиц определяется одним внутренним параметром, уравнение Фоккера—Планка принимает вид

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial X} (G_1 \varphi_j) - \frac{\partial^2}{\partial X^2} (G_2 \varphi_j) = 0.$$

Если же внутренние параметры состояния частиц различаются мало, а существенно отличаются только их пространственные координаты, то при условии (9.15) уравнение (9.14) принимает форму уравнения конвективного переноса потоками среды, осложненное хаотическим движением,

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{G}_1 \varphi_j - G_2 \operatorname{grad} \varphi_j) = 0,$$

где \vec{G}_1 — скорость направленного движения частиц относительно стенок системы, G_2 — флуктуации скорости движения, характеризующие броуновскую диффузию.

Модели стадий зарождения и роста

Обычно исходят из посылки, что твердые тела могут зародиться в гомогенной среде в результате слипания двух (димеры), трех (тримеры) и более молекул в кластеры, укрупнение которых приводит к зародышам, а затем и к кристаллам. При этом частицам всех видов ($n = 1, 2, 3, \dots$) можно приписать собственные функции распределе-

ния $\varphi_n(X_i, t)$ по параметрам состояния $\{X_{ij}\}$, которые изменяются в соответствии с уравнением

$$-\frac{\partial \varphi_n}{\partial t} = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial X_i} \left\{ G_{1i} \varphi_n - \sum_j \frac{\partial}{\partial X_j} (G_{2i} \varphi_n - \dots) \right\} \right] - J, \quad (9.16)$$

при

$$J = \sum_{m=1}^{n-1} \left[\frac{1}{2} A_m^{(n-m)} \varphi_{(n-m)} \varphi_m - B_n^m \varphi_n \right] + \sum_{m>n} B_m^n \varphi_m - \varphi_n \sum_{m>0} A_n^m \varphi_m.$$

Здесь G_{1i} и G_{2i} — скорость направленного изменения одного из внутренних параметров и коэффициент ее флуктуаций, A_m^n и B_m^n — функции, характеризующие частоты слипания частиц из m и n молекул и распада частиц с образованием фрагментов из m и n молекул.

При оценочном моделировании можно принять, что все столкновения частиц являются упругими и не влияют на параметры внутреннего состояния частиц. Параметры состояния $\{X_{ij}\}$ функционально связаны с одним из них, причем флуктуации состояния частиц не слишком велики. В этом случае уравнение (9.16) можно свести к соотношению

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial X_1} (G_{11} \varphi) + \frac{\partial^2}{\partial X_1^2} (G_{21} \varphi), \quad (9.17)$$

где

$$G_{m1} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int_{X_0}^{X_m} \frac{\Delta X_1^m}{m! \Delta t} \omega dX,$$

$$m=1, 2, \quad \Delta t = t_2 - t_1, \quad \omega = \omega(X_1, t_1 | X_2, t_2), \quad \Delta X_1 = X - X_1.$$

Уравнение (9.17) подобно уравнению конвективной диффузии вещества в жидкости. Величины G_{11} и G_{21} в этом уравнении отражают представление о том, что свойства каждой частицы изменяются подобно случайным перемещениям диффундирующей молекулы в жидкости на фоне ее «сноса» потоком.

Так как при определении G_{m1} интегрирование ведется по интервалу, внутри которого находится значение X_1 , то величину G_{m1} можно представить как сумму двух интегралов

$$G_{m1} = \Phi_{m1} + \Phi_{m2}$$

при

$$\Phi_{m1} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int_{X_0}^{X_1} \frac{\Delta X_1^m}{m! \Delta t} \omega dX, \quad \Phi_{m2} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int_{X_1}^{X_m} \frac{\Delta X_1^m}{m! \Delta t} \omega dX.$$

Здесь первый интервал характеризует переходы, приводящие к уменьшению, а второй — к увеличению параметра X_1 . Эти интегралы можно представить в виде

$$\Phi_{m1} = \frac{1}{m!} \langle \Delta X_1^m \rangle W_1, \quad \Phi_{m2} = \frac{1}{m!} \langle \Delta X_1^m \rangle W_2,$$

где $W_1 = W(X_0|X_1)$ и $W_2 = W(X_1|X_M)$ — характеристические частоты переходов, приводящих к уменьшению и увеличению X_1 .

Величины G_{m1} задаются по-разному в зависимости от того, какое свойство рассматривается в качестве определяющего.

Если в качестве такого свойства выбран размер частицы, то величина G_{11} характеризует направленное укрупнение кластеров в результате сложения переходов в сторону увеличения и уменьшения X_1 , а величина G_{12} является «коэффициентом диффузии частиц в пространстве размеров». При этом если укрупнение частиц происходит по механизму нормального роста при независимом присоединении отдельных молекул и малых кластеров, то

$$G_{11} = G_{1M} + G_{1C}, \quad G_{21} = G_{2M} + G_{2C},$$

где G_{1M} и G_{1C} — скорости направленного укрупнения за счет присоединения молекул и кластеров, G_{2M} и G_{2C} — коэффициенты флуктуации этих скоростей.

Здесь

$$G_{1M} = (W_{1M} - W_{2M}) \langle \Delta X_{1M} \rangle, \quad G_{1C} = W_{1C} \langle \Delta X_{1C} \rangle - W_{2C} \langle \Delta X_{2C} \rangle,$$

где индексами $1M$ и $2M$ отмечены характеристики переходов молекул, а индексами $1C$ и $2C$ — переходов кластеров. При этом

$$\langle \Delta X_{1M} \rangle = \bar{v}_M / S_0, \quad \langle \Delta X_{1C} \rangle = \bar{v}_C / S_0, \quad \langle \Delta X_{2C} \rangle = \bar{v}_f / S_0,$$

где \bar{v}_M и \bar{v}_C — средние объемы, занимаемые молекулой и кластером в объеме частицы; S_0 — площадь поверхности частицы; \bar{v}_f — средний объем фрагментов, которые отрываются от частицы.

Объем \bar{v}_C равен

$$\bar{v}_C = \frac{1}{N_2} \int_{X_0}^{X_M} v_C \varphi(X_2, t) dX_2,$$

при

$$N_2 = \int_{X_0}^{X_M} \varphi(X_2, t) dX_2,$$

где $\varphi(X_2, t)$ — функция распределения кластеров по размеру X_2 .

Частота W_{1C} может быть представлена в виде

$$W_{1C} = W_D \cdot \frac{W_A}{W_A + W_D}. \quad (9.18)$$

при
$$W_D = Z_D X_1^2 \int_{X_0}^{X_M} (D_1 + D_2) \left(\frac{1}{X_1} + \frac{1}{X_2} \right) \varphi(X_2, t) dX_2, \quad (9.19)$$

$$W_A = \frac{kT}{\hbar} \nu_0 \int_{X_0}^{X_M} Z_A \exp(-E_A/kT) \varphi(X_2, t) dX_2, \quad (9.20)$$

$$D_{1,2} = \frac{kT}{6\pi\mu X_{1,2}} \{1 - \exp[-(\alpha_1 + \beta_1 X_{1,2}^2)]\}, \quad (9.21)$$

где Z_D — численный множитель; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии частиц размером X_1 и кластеров размером X_2 ; Z_A — частотная функция, характеризующая поведение кластеров, которые вошли в контакт с частицей, но еще не образовали с ней связь; E_A — энергия активации присоединения кластера к частице; μ — динамическая вязкость среды; α_1 и β_1 — эмпирические коэффициенты.

Соотношения (9.18) и (9.19) соответствуют результатам расчета диффузии частиц из неподвижной среды к поверхности тела, удерживающего часть диффундирующих частиц [23]. Соотношение (9.20) учитывает, что для образования связи частицы с кластером не всегда достаточно сблизиться на расстояние, соизмеримое с их размером. Часто после сближения им необходимо освободиться от сольватирующих молекул среды, ориентироваться определенным образом или даже изменить конфигурацию, а для этого требуется энергия активации E_A . Соотношение (9.21) является обобщением экспериментальных данных для ряда систем [24].

Частота W_{2C} может быть представлена в виде

$$W_{2C} = \Omega \sum_{m=2}^{n-2} \lambda_m, \quad (9.22)$$

где Ω — частота следования событий, способных вызвать отрыв молекул от частицы, λ_m — вероятность отрыва фрагмента из m молекул в результате единичного события, n — число молекул в кластере размером X_1 .

При этом если отрыв фрагмента представить как серию последовательных отрывов m молекул, то

$$\lambda_m = \prod_{i=1}^m \lambda_i \quad \text{при} \quad \lambda_i = \lambda_{i0} \exp\left[-\frac{\varepsilon_i}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \quad (9.23)$$

где λ_i и λ_{i0} — вероятности отрыва одной из молекул этой серии при температуре среды T и реперной температуре T_0 , ϵ_i — энергия отрыва данной молекулы.

Величины W_{1M} и W_{2M} вводятся в модель аналогично величинам W_{1C} и W_{2C} при условиях

$$\varphi(X_2, t) = C\delta\left(\frac{X_2}{a} - 1\right), \quad W_{2C} = \Omega\lambda_1, \quad (9.24)$$

где C — концентрация молекул в среде, $\delta((X_2/a) - 1)$ — функция Дирака, a — эффективный размер молекулы.

При условии (9.24) каждая частица при некоторой концентрации среды $C = C_1$ находится в динамическом квазиравновесии со средой. При такой концентрации $W_{1M} = W_{2M} = W_A$, так что

$$C_i = \Omega\lambda_1 / \left[\frac{kT}{h} \nu_0 Z_A \exp(-E_A/kT) \right].$$

Судя по экспериментальным данным, вероятность λ_1 зависит от размера частицы. Эту зависимость можно представить в виде экспоненты

$$\lambda_1 = \lambda_\infty \exp\left[\frac{X_A}{X_0 + X_1} \right].$$

Здесь λ_∞ — вероятность отрыва от бесконечно большой частицы; X_A и X_0 — характеристические размеры, ограничивающие область влияния масштабного фактора на поведение частиц.

Характеристический размер X_A может зависеть от X_1 . Чтобы определить этот размер, а также другие параметры молекулярного движения, входящие в мезокинетические уравнения, требуется моделировать процессы на микрокинетическом уровне.

Сами по себе мезокинетические модели не дают возможности предсказать весь ход фазообразования неисследованных веществ, но позволяют многое объяснить и что-то прогнозировать. Например, путем решения уравнения (9.17) для процесса кристаллизации вещества в закрытом реакторе, заполненном пересыщенным раствором, установлено следующее.

Если исходный раствор содержит достаточно большое количество примесных нанотел, которые способны превратиться в зародыши, а образование собственных зародышевых кластеров в растворе затруднено, то при относительно малых пересыщениях примесные нанотела полностью подавляют собственное зарождение

ние. Нанотела превращаются в зародыши, укрупняются, снижая пересыщение среды, до того как появляется собственное зарождение. В результате снижения пересыщения образование новых зародышей становится невозможным, а собственные зародыши, которые образовались ранее, растворяются. Подавив конкурентов, примесные нанотела укрупняются, так что функция $\varphi(X_1, t)$ растущих частиц, изначально узкая, постепенно расширяется. Если свойства среды таковы, что в течение всего времени фазообразования выполняются условия

$$W_{1M} = W_A, \quad G_{21} = pG_{11} \quad \text{при } p = \text{const}, \quad X_1 \gg X_A, \quad (9.25)$$

то

$$\varphi(X_1, t) = \left(N_0 / \sqrt{\pi p A} \right) \exp(-X_-^2) - \frac{1}{2p} \exp\left(\frac{X_1}{p}\right) \text{erfc}(X_+), \quad (9.26)$$

где N_0 — число примесных наночастиц в единице объема,

$$A = \int_0^t G_{11} dt, \quad X_{\pm} = (X \pm A) / \sqrt{4pA}, \quad \text{erfc}(X_+) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{X_+}^{\infty} e^{-X^2} dX.$$

При этом масса выделившегося вещества и функция $\varphi(X, t)$ изменяются во времени так, как показано на рис. 9.1 и 9.2, а время формирования вещества t_K и средний размер продукционных частиц при $t \rightarrow t_K$ оказываются близкими к величинам

$$t_K = 2B/G_0, \quad \langle X_1 \rangle = B(1 - 2\text{Pe} + 8,34\text{Pe}^2 - 17,7\text{Pe}^3 + 14\text{Pe}^4)$$

при

$$B = \left[m_{\infty} N_0 / \left(\frac{4}{3} \pi \rho_s \right) \right]^{1/3}, \quad \text{Pe} = p/B < 0,5,$$

где m и m_{∞} — текущая и конечная массы выделившегося вещества, G_0 — скорость роста при исходном пересыщении среды, ρ_s — плотность частиц.

Коэффициент вариации размера продукционных частиц равен

$$\sigma / \langle X_1 \rangle = \sqrt{2\text{Pe}} [1 - 1,42\text{Pe} + 1,61\text{Pe}^2 - 0,75\text{Pe}^3].$$

Приведенные формулы имеют прямое отношение к важнейшей проблеме получения веществ, близких к монодисперсным. Как видно, чтобы приблизиться к такому веществу, следует проводить синтез из слабо пересыщенных, особо чистых и гомогенизированных растворов с введением в реактор небольшого числа «затравоч-

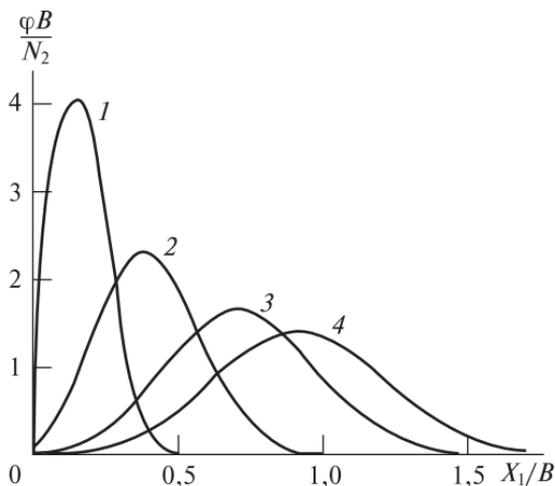


Рис. 9.1. Распределение кристаллов по размеру на разных этапах изотермического наращивания затравочных нанокристаллов при $Re = 0,05$. Функции рассчитаны для моментов t , при которых в кристаллы перешло 1% (1), 10% (2), 50% (3), и 100% (4) вещества.

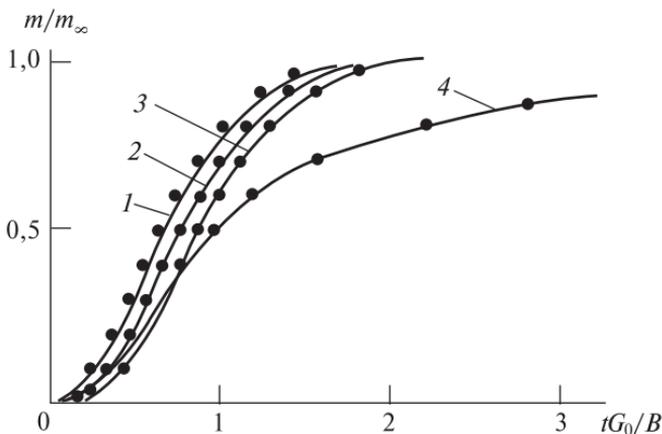


Рис. 9.2. Изменение массы твердого вещества в процессе изотермической кристаллизации: 1, 2, 3 — расчет при линейной зависимости скорости роста от пересыщения, число Re равно 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3); 4 — расчет при квадратичной зависимости скорости роста от пересыщения, $Re = 0,05$.

ных» нано- и микротел. Тогда гомогенизация среды будет способствовать снижению флуктуационного размера p , особая чистота предотвратит образование в системе неконтролируемых зародышей, а малые пересыщения сделают невозможным уширение функции распределения за счет гомогенного зарождения. Данная модель указывает также на целесообразность периодического ввода в систему новых порций слабопересыщенного раствора, что приведет к возрастанию величины m_∞ и снижению коэффициента вариации. Такой ввод приведет к сложной зависимости текущего характеристического размера A от времени, но не повлияет на вид функции $\varphi(X_1, t_K)$. Эта функция при любом режиме ввода реагентов, не нарушающих условий (9.25), описывается формулой (9.26). Все это известно экспериментаторам. Тем не менее данная модель представляется информативной, так как позволяет оценить вклад разных условий в вариации размера продукционных частиц. На рис. 9.3 и 9.4 приведены опытные данные, указывающие на соответствие данной модели эксперименту.

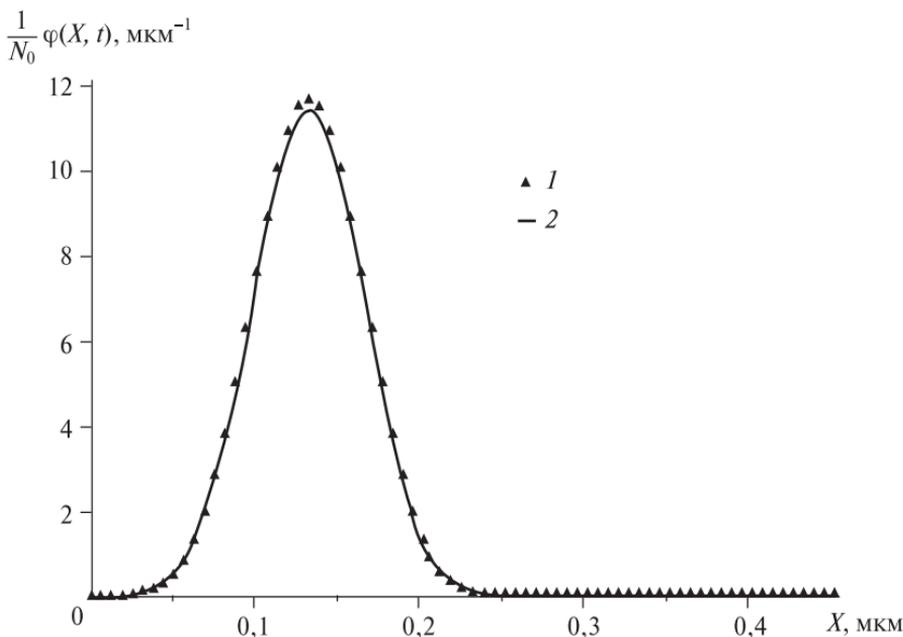


Рис. 9.3. Распределение частиц оксида алюминия по размерам в конце стадии роста. Частицы образовались в процессе гидролиза паров AlCl_3 в воздушной атмосфере.

1 — эксперимент, *2* — расчет.

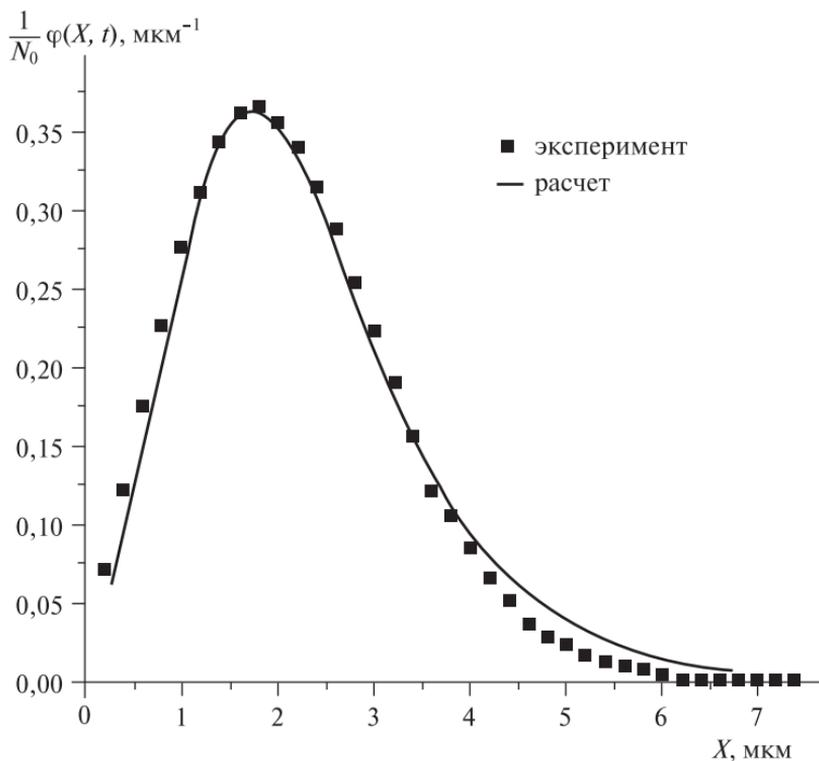


Рис. 9.4. Распределение частиц карбоната кальция по размерам в конце стадии агломерации.

Частицы образовались при вводе струи раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0,01$ моль/дм 3) в раствор Na_2CO_3 ($C = 0,01$ моль/дм 3) в акустическом поле; $T = 294$ К, $t = 300$ с.

9.4. Моделирование некоторых элементарных процессов

При моделировании элементарных процессов исходят из того, что законы сохранения массы, энергии, импульса и механического момента выполняются на любой стадии каждого процесса. Конкретные проявления законов сохранения разнообразны, что предопределяет множество моделей элементарных процессов. Ниже для примера приведены некоторые из них.

Источник точечных дефектов на поверхности растущего кристалла

Вещество, выделяющееся на поверхности растущего кристалла, упорядочивается относительно медленно. Каждый новый слой вещества тотчас после выделения содержит избыточное количество вакантных узловых положений в его кристаллической решетке. Число вакантных положений тем больше, чем быстрее растет кристалл. Если кристалл растет по механизму послойного роста, то поведение ростовых вакансий можно описать в рамках модели трехслойной приповерхностной зоны (рис. 9.5)

При медленном росте кристалла доли вакантных узловых положений на торцах ступеней (W_0), в приповерхностном монослое (W_S) и в первом глубинном слое кристалла (W_T) соответствуют равновесной разупорядоченности. При этом частота ухода молекул с

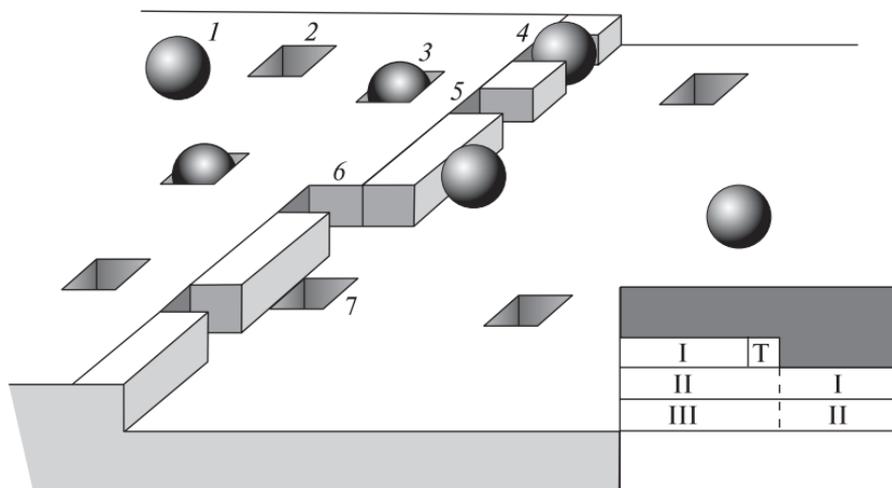


Рис. 9.5. Схема трехслойной поверхностной оболочки кристалла.

1 — примесная молекула в адсорбционном слое; 2 — вакансия приповерхностного монослоя; 3 — молекула примеси, перешедшая в приповерхностный монослой; 4 — молекула, вошедшая в цепь молекул, которая формируется на торце ступени; 5 — вакансия на торце ступени; 6 — вакансия торца ступени в контакте с концом новой цепи молекул; 7 — вакансия приповерхностного монослоя в контакте с новым монослоем.

На врезке: сечение перпендикулярно поверхности.

T — торец ступени; I — приповерхностный монослой;
II — первый глубинный монослой; III — второй глубинный монослой.

торца в среду, что эквивалентно образованию вакансии, равна частоте заполнения вакансий молекулами, поступающими из среды, а частота перехода из приповерхностного монослоя в адсорбционный слой или первый глубинный слой равны частотам обратных переходов. В таких условиях

$$(1 - W_{KE})v_{KA} = v_{AK}W_{KE},$$

$$(1 - W_{SE})(v_{SA} + v_{ST}W_{TE}) = W_{SE}(v_{AS} + v_{TS})$$

где W_{KE} , W_{SE} и W_{TE} — равновесные доли вакантных положений, v_{KA} и v_{AK} — вероятности ухода молекулы с торца в адсорбционный слой и возврата из среды на торец в единицу времени, v_{SA} и v_{ST} — частоты ухода молекулы из приповерхностного слоя в среду и перехода из этого слоя в вакансии первого глубинного слоя, v_{AS} и v_{TS} — частоты заполнения вакансий приповерхностного монослоя молекулами, поступающими из среды и из первого глубинного слоя.

При быстром росте ситуация иная. Каждая цепь молекул, сформировавшаяся на данном торце, изначально имеет долю $W(0)$ незаполненных узловых положений, превышающую равновесную,

$$W(0) = W_K\beta_K > W_{KE},$$

где W_K — доля вакансий в цепи после завершения ее формирования, β_K — вероятность сохранения вакансий данной цепью при формировании рядом с ней следующей цепи.

Далее доля W вакансий в данной цепи изменяется в течение времени $\tau \rightarrow \tau_S$, когда цепь входит в состав приповерхностного монослоя, в соответствии с уравнением

$$\frac{dW}{d\tau} = (1 - W)(v_{SA} + v_{ST}W_T) - W(v_{AS} + v_{TS}), \quad \tau = 0 \div \tau_S, \quad (9.27)$$

где W_T — доля вакантных узлов в первом глубинном слое около данной цепи.

В момент τ_S данная цепь покрывается новым слоем вещества, что скачкообразно изменяет ее состояние. Затем в течение времени от момента τ_S до $2\tau_S$ данная цепь находится в первом глубинном слое, и доля ее вакансий изменяется в соответствии с уравнением

$$\frac{dW}{d\theta} = (1 - W)v_{TS}W_S - W(v_{ST} + v_{VT}), \quad \theta = 0 \div \tau_S, \quad \tau = \tau_S \div 2\tau_S \quad (9.28)$$

где θ — время пребывания цепи в первом глубинном слое, W_S — доля вакансий в приповерхностном монослое вблизи данной цепи,

v_{VT} — вероятность перехода молекулы в вакансии данной цепи из объема кристалла в единицу времени.

При этом

$$W(0) = \beta_S W(\tau_S),$$

где β_S — вероятность сохранения вакансий цепью при ее покрытии новым слоем вещества.

В момент $\theta = \tau_S$ состояние молекул цепи вновь изменяется вследствие ее покрытия следующим слоем. Все вакансии, которые сохранились в цепи к этому моменту, оказываются «замурованными» в объеме кристалла, где их доля приближается к значению

$$W_T \rightarrow W(2\tau_S).$$

Согласно данным об изотопном обмене кристаллов разных веществ с жидкостями и газами, скорость изотопного обмена приповерхностного монослоя значительно больше скорости обмена первого глубинного слоя со средой [27]. Первый же глубинный слой обменивается намного быстрее, чем объем кристалла [28], так что

$$v_{SA} \gg v_{ST} W_T, \quad v_{AS} \gg v_{TS}, \quad v_{TS} \gg v_{VT}.$$

Вместе с тем наблюдения за поверхностью кристаллов указывают на то, что

$$W_{TE} \ll W_{SE} \ll 1.$$

В таких условиях решение уравнений (9.27) и (9.28) имеет вид

$$W_T = W_{TE} + (W_{SE} \beta_S - W_{TE}) e^{-v_{ST} \tau_S} + (W_K \beta_K - W_{SE} \beta_S) e^{-v_{VT} \tau_S}.$$

Доля W_T характеризует ростовую дефектность кристалла, растущего с постоянной скоростью $G = h_0 / \tau_S$ при толщине монослоя h_0 .

Если скорость роста столь мала, что выполняются условия

$$G \ll h_0 v_{ST}, \quad W_T = W_{TE},$$

то ростовая дефектность незначительна. В этом случае неравновесные вакансии, которые унаследовал первый глубинный слой от приповерхностного монослоя, заполняются, а приповерхностные глубинные слои за время τ_S успевают приходить в тепловое равновесие со средой. При более высокой скорости роста, когда

$$v_{ST} \ll G/h_0 \ll v_{AS} \quad \text{и} \quad W_T = W_{SE} \beta_S,$$

в тепловое равновесие приходит только приповерхностный монослой, а все, что наследуется глубинным слоем от приповерхностного монослоя, переходит в объем кристалла.

Наконец, при скорости

$$G \gg h_0 v_{AS}$$

в кристалле замуровывается все, что унаследовано приповерхностным монослоем от торцов ступеней.

Справедливость этих соотношений подтверждают данные об изотопном обмене кристаллов сульфата бария и оксалата цинка с водными растворами этих солей [28, 29].

Адсорбционный захват примеси при послойном росте кристаллов

Модель адсорбционного захвата применительно к примесному компоненту, образующему твердый раствор замещения с макрокомпонентом, такова. Каждый участок приповерхностного монослоя, закрепленный относительно центра кристалла, находится в непосредственном контакте со средой в течение периода времени

$$\tau_S = 1/\omega_K$$

от момента его отложения до момента покрытия следующим слоем молекул (см. рис. 9.5). Здесь $\omega_K = \Omega S_0$ — частота появления двумерных кластеров на рассматриваемом участке поверхности площадью S_0 . В момент покрытия данный участок скачкообразно переходит из состояния приповерхностного монослоя в состояние первого глубинного слоя. При этом его способность захватывать примесь изменяется, в результате чего кристалл стремится перераспределить примесь, накопленную им к моменту τ_S , т. е. выбросить часть примеси в среду, если оказалось, что за время τ_S участок накопил больше, чем требуется для равновесного первого глубинного слоя, или захватить дополнительное количество примеси. Вследствие этого при стационарном росте кристалла число молекул примеси в приповерхностной его области изменяется в соответствии с кинетическими уравнениями

$$\frac{dn_S}{d\tau} = \omega_{AS} \beta K_{AC} - \omega_{SA} n_S - \omega_{ST} n_S + \omega_{TS} n_T + q_S, \quad (9.29)$$

$$\frac{dn_T}{d\tau} = \omega_{ST} n_S - \omega_{TS} n_T + \omega_{VT} n_V - \omega_{TV} n_T + q_T, \quad (9.30)$$

причем $n_S = K_0 K_A C$ при $\tau = 0$ и $n_T = Z n_S$ при $\tau = \tau_S$. Здесь n_S , n_T и n_V — количества примеси в приповерхностном, первом и втором глубинных слоях в пределах данного участка; β — вероятность попадания молекул из объема среды, где концентрация данного вещества равна C , к поверхности частицы; ω_{XY} — частоты трансляционных перемещений молекул между адсорбционным ($X = Y = A$), приповерхностным ($X = Y = S$), первым ($X = Y = T$) и вторым ($X = Y = V$) глубинными монослоями, q_S и q_T — интенсивности изменения n_S и n_T в результате миграции молекул в пределах приповерхностного и первого глубинных слоев, K_0 и Z — коэффициенты захвата примеси торцами ступеней в момент $\tau = 0$ и перераспределения в момент $\tau = \tau_S$, K_A — коэффициент адсорбции.

Судя по опытным данным, широкое распространение имеют системы, у которых

$$\omega_{AS}, \omega_{SA} \gg \omega_{ST}, \quad \omega_{TS} > \omega_{TV}, \omega_{VT}. \quad (9.31)$$

Эти соотношения являются следствием того, что приповерхностный монослой и первый глубинный слой находятся под существенно более сильным воздействием среды, чем второй и последующие слои. При образовании твердых растворов замещения трансляционные перемещения молекул происходят в основном путем занятия вакантных узлов кристаллической решетки частицы. Вакансий в приповерхностном монослое значительно больше, чем в глубинных слоях, так что молекулы адсорбционного и первого глубинных слоев имеют возможность мигрировать в приповерхностный монослой значительно чаще, чем внутрь частицы. Это подтверждают, например, данные об изотопном обмене микрокристаллов оксалата цинка $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ с водным раствором при 300 К [29]. Как оказалось, если стабилизированные микрокристаллы оксалата введены в термостатированный насыщенный раствор этой соли, содержащий радионуклид ^{65}Zn , то переход последнего в микрокристаллы осуществляется в три стадии. На первой стадии радионуклид накапливается приповерхностным монослоем, приводя его в изотопное равновесие с раствором. Затем значительно медленнее в изотопный обмен вовлекается первый глубинный слой, из которого еще более медленно ^{65}Zn мигрирует в объем микрокристаллов. При этом количество радионуклида, перешедшего в микрокристаллы, равно

$$\frac{n}{n_\infty} = \sum_{j=1}^3 \Phi(1 - e^{-\omega_j t}).$$

Здесь n и n_∞ — количества радионуклида в микрокристаллах в момент t и после достижения изотопного равновесия в системе, Φ — степень обмена, соответствующая вовлечению в обмен единичного приповерхностного монослоя.

При этом

$$\omega_1 = \omega_{SA}, \quad \omega_2 = \omega_{TS} \quad \text{и} \quad \omega_3 = \omega_{VT}.$$

Высокая подвижность атомов приповерхностного слоя выявлена у нанокристаллов фосфата европия $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, погруженных в насыщенный водный раствор с температурой 300 К.

При условии (9.31) и $Z = 1$ решение кинетических уравнений (9.29) и (9.30) для интервалов $\tau_S < \omega_{VT}^{-1}$ может быть представлено формулой

$$n_T = n_{T\infty} + (n_{S\infty} - n_{T\infty})^{-\omega_{TS}\tau_S} + (K_0 K_A C - n_{S\infty})^{-\omega_{SA}\tau_S}, \quad (9.32)$$

где

$$n_{T\infty} = n_{S\infty} \omega_{ST} / \omega_{TS}, \quad n_{S\infty} = \omega_{AS} K_A C / \omega_{SA}.$$

Согласно формуле (9.32), количество примеси, захваченной растущими частицами, зависит от скорости их роста, причем эта зависимость может быть разнообразной. При $n_{S\infty} > n_{T\infty}$ по мере увеличения скорости роста и соответствующего уменьшения τ_S захват примеси увеличивается. Но если при этом $K_0 K_A C < n_{S\infty}$, то увеличение захвата сменяется его уменьшением (рис. 9.6). Если же $n_{S\infty} < n_{T\infty}$, но $K_0 K_A C > n_{S\infty}$, то происходит обратное.

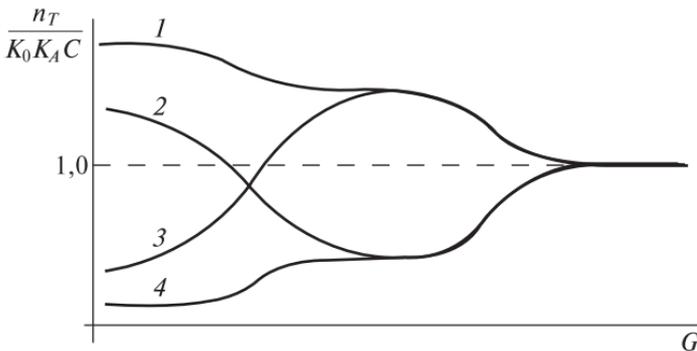


Рис. 9.6. Возможные варианты зависимости захвата примеси от скорости роста кристаллов: 1 — $n_{T\infty} > n_{S\infty} > K_0 K_A C$; 2 — $n_{T\infty} > K_0 K_A C > n_{S\infty}$; 3 — $n_{S\infty} > K_0 K_A C > n_{T\infty}$; 4 — $K_0 K_A C > n_{S\infty} > n_{T\infty}$.

Из формулы (9.32) следует, что если частица растет столь медленно, что $\omega_{TS}\tau_S \gg 1$, то она захватывает равновесное количество примеси $n_T \approx n_{T\infty}$, причем захват не зависит от того, сколько примеси находится на поверхности частицы. В этом случае любой вновь сформированный слой на поверхности частицы до его замуравывания следующим слоем успевает подойти к равновесию достаточно близко. При более быстром росте, когда $\omega_{TS}\tau_S \approx 1$, формула (9.32) принимает вид

$$n_T = n_{T\infty} + (n_{S\infty} - n_{T\infty})^{-\omega_{TS}\tau_S}.$$

Тогда количество захваченной примеси изменяется по мере ускорения роста, причем $n_T \rightarrow n_{S\infty}$. В этом случае вновь отложившийся слой, захвативший в процессе отложения примесь в количестве $n_{S\infty}$, не успевает в полной мере приблизить количество примеси к $n_{T\infty}$, и в объеме частицы сохраняется часть того, что он захватил в процессе отложения. Наконец, при скорости роста, соответствующей условию $\omega_{SA}\tau_S \approx 1$, в объем частицы переходит то, что накоплено торцами ступеней, и

$$n_T = n_{S\infty} + (K_0 K_A C - n_{S\infty})e^{-\omega_{AS}\tau_S}.$$

В данном случае при $\omega_{AS}\tau_S \ll 1$, когда $n_T \rightarrow K_A C$, происходит полный захват того, что адсорбировано торцами ступеней. Объем частицы полностью «наследует» то, что накапливают торцы.

Формула (9.32) отражает следующую закономерность: по мере ускорения послойного роста частиц их состав изменяется от характерного для равновесия объема частицы со средой (трехмерного равновесия) до состава равновесного приповерхностного монослоя (двумерное равновесие), а затем до состава цепей молекул на торцах ступеней (одномерное равновесие). При этом количество захваченной примеси изменяется от $n_{T\infty}$ до $n_{S\infty}$, а затем до $K_0 K_A C$.

В рамках данной модели коэффициент селективности захвата примеси по отношению к фазообразующему веществу в кинетическом режиме роста может быть представлен соотношением

$$D = [K_{T\infty} + (K_{S\infty} - K_{T\infty})e^{-\omega_{TS}h_0/G} + (K_0 K_A - K_{S\infty})e^{-\omega_{SA}h_0/G}] \frac{(1+\xi)L_M}{\rho_T}, \quad (9.33)$$

где $K_{T\infty} = \frac{\omega_{ST}}{\omega_{TS}} K_{S\infty}$, $K_{S\infty} = \frac{\omega_{AS}}{\omega_{SA}} K_A$ — коэффициенты распределения между средой и первым глубинным и приповерхностным слоями, ρ_T и L_M — плотность и растворимость кристаллов.

Соотношение (9.33) выявляет условия, при которых реализуются три разновидности отбора примеси в кинетическом режиме роста кристаллов.

Если кристаллы растут с большой скоростью

$$G \gg h_0 \omega_{SA},$$

то

$$D = K_0 K_A (1 + \xi) L_M / \rho_T.$$

В таких условиях отбор определяется факторами, действующими в адсорбционном слое.

В адсорбционный слой кристалла преимущественно переходят примесные молекулы, пространственное расположение атомов в которых соответствует атомному рельефу граней кристалла. Это проявляется, в частности, в секториальном захвате примеси, при котором некоторые из граней, растущих с соизмеримыми скоростями, поглощают много примеси, а другие — мало [30]. При секториальном захвате различие значений D у разных граней может достигать многих порядков за счет различия коэффициентов K_0 и K_A .

Отбор в приповерхностном монослое обусловлен тем, что молекулы конкурируют в стремлении занять вакантные узлы в двумерной решетке приповерхностного монослоя. Это в полной мере проявляется при $\omega_{SA} h_0 \ll G$, когда

$$D_{j0} = [(K_0 K_A - K_{S\infty}) e^{-\omega_{SA} h_0 / G} + K_{S\infty}] \frac{(1 + \xi) L_M}{\rho_T};$$

и коэффициент захвата изменяется по мере замедления роста от $K_0 K_A$ до $K_{S\infty}$. Данных о коэффициентах K_0 , K_A и $K_{S\infty}$ имеется немного. Однако имеющиеся сведения указывают на то, что условия отбора в пределах монослоя более жесткие, чем в адсорбционном слое.

Отбор в приповерхностной зоне значим при

$$G \rightarrow \omega_{TS} h_0,$$

когда коэффициент захвата имеет возможность приблизиться к коэффициенту распределения $K_{T\infty}$. Этот коэффициент для разных примесей может различаться на десять порядков.

Состояние молекул в первом глубинном слое мало отличается от состояния в более глубоких слоях, на что указывают многочисленные косвенные данные. Поэтому можно принять, что коэффи-

циент $K_{T\infty}$ близок к коэффициенту объемного равновесного расщепления.

Отбор в глубинных слоях играет значительную роль при захвате примесей кристаллами с цеолитоподобной структурой и аморфными частицами. В этих случаях требования к степени близости свойств примесных и фазообразующих молекул снижены.

Хемореактивное движение твердого тела

Данная модель описывает движение незакрепленного твердого тела, окруженного газом, в условиях, при которых часть поверхности тела поглощает газ. Таким телом может быть частица твердого реагента, на поверхности которого сформировалась зона реакции, или агломерат кристаллов, часть которых взаимодействует с газом. На некоторое время таким телом может стать монокристалл, пролетающий через пересыщенный пар, если за время полета преимущественно нарастает одна его грань. Во всех этих случаях тело поглощает газ или пар некоторой частью своей поверхности, что является причиной хемореактивного движения [31–33].

Движение тела обусловлено столкновениями с молекулами газа, гравитационной силой и другими внешними силами. Эти силы действуют аддитивно, так что

$$M \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_g + \sum_j \vec{F}_j,$$

где M и \vec{v} — масса и скорость движения центра массы тела, \vec{F}_g — суммарная сила действия молекул газа, \vec{F}_j — одна из внешних сил.

Размер тела X и парциальное давление P реагирующего газа удовлетворяют условию

$$PX/v \gg (2\pi m_0 kT)^{1/2},$$

где v — скорость движения тела, m_0 — масса молекулы газа.

При таком условии за время движения $\tau = X/v$ каждый микрочасть поверхности испытывает столько столкновений с молекулами газа, что можно ввести в рассмотрение потоки импульса и вещества из газа на поверхность (рис. 9.7). Часть молекул, столкнувшихся с телом, упруго отражается от него (зеркальное отражение), а часть — адсорбируется. Адсорбированные молекулы в дальнейшем либо десорбируются, либо закрепляются, встраиваясь в решетку тела и присоединяясь к кристаллам продуктов взаимо-

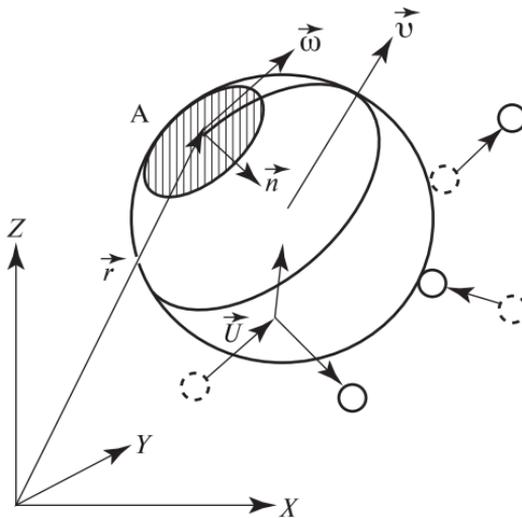


Рис. 9.7. Схема размещения векторов при хемореактивном движении (см. текст). А — реакционная зона.

действия газа с телом. При упругом соударении молекула передает телу импульсы торможения и отдачи, а при адсорбции — только импульс торможения. При десорбции же телу передается только импульс отдачи, соизмеримый с импульсом торможения. При встраивании в решетку тело практически не получает импульса. Поэтому

$$\vec{F}_g = \sum_{j=1}^3 \vec{F}_{g_j} + \vec{\xi}_F(t),$$

где \vec{F}_{g_1} и \vec{F}_{g_2} — детерминированные силы, обусловленные столкновениями с упругим отражением и адсорбцией, \vec{F}_{g_3} — десорбционная детерминированная сила, $\vec{\xi}_F(t)$ — случайная сила, обусловленная флуктуациями потоков.

Первые две силы могут быть представлены в виде

$$\vec{F}_{g_j} = \int_S \varphi(\vec{n}) d\vec{n} \int_0^\infty \vec{a}_j \beta_j d\Omega.$$

Здесь S — площадь поверхности тела, \vec{n} — вектор внутренней нормали к микроучастку (рис. 9.7), на котором частота столкновений с молекулами газа равна $d\Omega$; $\varphi(\vec{n})$ — распределение участков по \vec{n} ; \vec{a}_j — импульс торможения при единичном столкновении; β_j — вероятность упругого отражения при $j = 1$ и адсорбции при $j = 2$.

При этом распределение $\varphi(\vec{n})$ удовлетворяет условию $\int_S \varphi(\vec{n}) d\vec{n} = 0$, а

$$d\Omega = S_0(\vec{U}, \vec{n})\theta[(\vec{U}, \vec{n})]\varphi(\vec{Z}, \vec{p})d\vec{Z}d\vec{p},$$

где S_0 — площадь микроучастка, \vec{U} — скорость движения молекулы относительно тела, (\vec{U}, \vec{n}) — скалярное произведение векторов \vec{U} и \vec{n} , $\theta[(\vec{U}, \vec{n})]$ — вероятность того, что молекула, имеющая координаты \vec{Z} и импульс \vec{p} , достигнет данного микроучастка, $\varphi(\vec{Z}, \vec{p})$ — функция распределения молекул газа по состояниям.

Скорость \vec{U} можно выразить как

$$\vec{U} = \frac{\vec{p}}{m_0} - \vec{v} - [\vec{\omega}, \vec{r}],$$

где $[\vec{\omega}, \vec{r}]$ — векторное произведение угловой скорости $\vec{\omega}$ вращения тела под влиянием столкновений на радиус-вектор микроучастка \vec{r} .

Десорбционная сила определяется соотношением

$$\vec{F}_{g3} = \int_{\vec{n}_1}^{\vec{n}_2} S_0 v_d \vec{a}_3 \varphi(\vec{n}) d\vec{n},$$

где v_d — локальная частота ухода молекул в газ в пересчете на единицу поверхности, \vec{a}_3 — импульс отдачи при единичном уходе.

Скорость вращения тела под влиянием соударений определяется условием

$$\vec{M}_K = \sum_{j=1}^3 \vec{M}_{Kj} \quad \text{при}$$

$$\vec{M}_{Kj} = \int_{\vec{n}_1}^{\vec{n}_2} \varphi(\vec{n}) d\vec{n} \int_0^{\infty} \vec{\mu}_{Kj} \beta_j d\Omega,$$

где \vec{M}_{Kj} — кинетический момент соответствующей силы, $\vec{\mu}_{Kj}$ — вклад единичного столкновения в кинетический момент.

Из данных соотношений следует, что если поверхность тела однородна, так что величины \vec{a}_j , β_j и v_d не зависят от \vec{n} , то

$$\vec{F}_{gj} = 0.$$

В этом случае локальное давление газа на все микроучастки одинаково, сила действия газа на любой микроучасток в среднем уравновешивается силой противодействия на микроучасток-антипод, и в системе преобладает случайная сила $\vec{\xi}_F(t)$, проявляющаяся в броуновском движении тела.

Если же хотя бы одна из величин \vec{a}_j , β_j или v_d зависит от местоположения микроучастка на поверхности, то на тело действует сила

$$\vec{F}_g > 0,$$

и тело находится в направленном хемореактивном движении.

Некоторые особенности хемореактивного движения проявляются в условиях, при которых скорость поглощения газа телом невелика и его адсорбционный слой близок к квазиравновесию с газом, так что

$$v_d = P/(2\pi m_0 kT)^{1/2}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{2\vec{n}(\vec{U}, \vec{n})}{M_p + \sum_{j=1}^3 (\vec{q}_j, \vec{r}, \vec{n})^2 / J_j}, \\ \vec{a}_2 &= m_0 (\vec{U} - [\vec{\omega}, \vec{r}]), \\ \vec{a}_3 &= \vec{n} \left(\frac{1}{2} \pi m_0 kT \right)^{1/2}, \end{aligned}$$

где \vec{q}_j — единичный вектор, направленный вдоль главной оси инерции тела, J_j — главный момент инерции, $M_p = Mm_0/(M + m_0)$.

Кроме того,

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{K1} &= \frac{2[\vec{r}, \vec{n}](\vec{U}, \vec{n})}{M_p + \sum_{j=1}^3 (\vec{q}_j, \vec{r}, \vec{n})^2 / J_j}, \\ \vec{\mu}_{K2} &= M_p \left[[\vec{r}, \vec{U}] + [\vec{\omega}, \vec{r}] \right] \\ \vec{\mu}_{K3} &= [\vec{r}, \vec{n}] \left(\frac{1}{2} \pi m_0 kT \right)^{1/2}, \end{aligned}$$

где $[\vec{r}, \vec{n}]$ — векторное произведение \vec{r} и \vec{n} .

Решение приведенных выше уравнений показало следующее. Если тело имеет столь большую массу, что $F_{gj} \gg \xi_F(t)$ и броуновское движение практически не сказывается на его траектории, а поглощение газа не успевает заметно изменить массу M , то при неизменных температуре T и давлении P движение тела через некоторое время после ввода в газ делается стационарным. При этом если тело имеет сферическую форму и единичную зону поглощения газа с осевой симметрией, то траектория хемореактивного движения может быть прямолинейной или спиралевидной (рис. 9.8 и 9.9). Прямолинейность движения наблюдается, если направление вектора нормали к ее центру совпадает с направлением вектора скорости

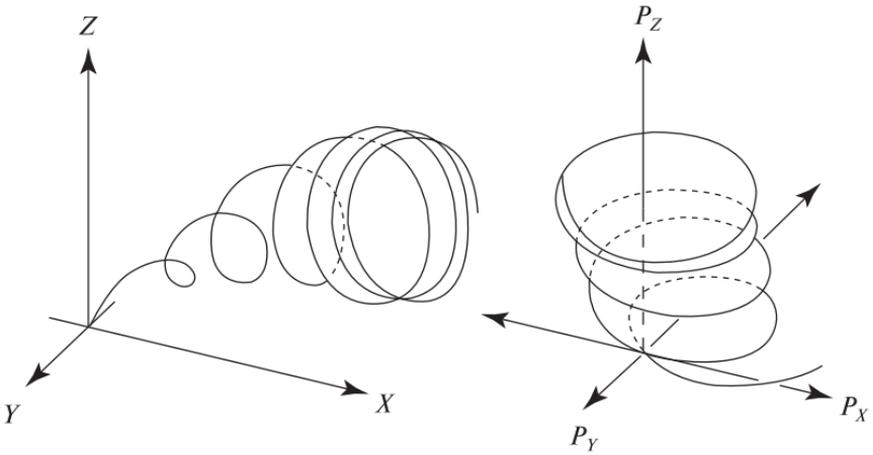


Рис. 9.8. Типичные траектории движения незакрепленного тела, реагирующего с газом, при несовпадении направления движения тела до реакции с направлением вектора нормали к реакционной зоне.

X, Y, Z — пространственные координаты,
 P_X, P_Y, P_Z — составляющие импульса тела.



Рис. 9.9. Двумерная проекция траекторий кристаллов уротропина, растущих в пересыщенном паре в условиях микрогравитации [36].

движения тела. Если такого совпадения нет, то тело вращается, постепенно выходя на траекторию в виде цилиндрической спирали с шагом L и диаметром D :

$$L = 2\pi(\vec{P}_\infty, \vec{\omega}) / (M\omega^2),$$

$$D = [P_\infty^2 \omega^2 - (\vec{P}_\infty, \vec{\omega})^2]^{1/2} / (M\omega^2),$$

где \vec{P}_∞ — импульс, который тело приобрело после достижения стационарности. При этом прямолинейное движение можно считать вырождением спиралевидного.

Начальные стадии развития таких спиралей были обнаружены экспериментально при изучении роста кристаллов уротропина из пара в условиях кратковременной невесомости.

Данная модель является развитием модели движения космических тел при зеркальном отражении молекул газов от их поверхности [35] и ядер комет при сублимации кометного вещества [36].

9.5. Подходы к микроскопическому описанию

Микроскопическое описание дает возможность расчета внутренних параметров состояния частиц, а через них — параметров и коэффициентов, входящих в уравнения мезоуровня, на основе ограниченного числа предположений о свойствах атомов. Наиболее распространено микрокинетическое описание в предположении, что атом является телом, которое перемещается в пространстве по законам классической механики [37–39]. Попытки квантовомеханического описания движения атомов реализуются реже.

В рамках квазиклассического описания состояния газов принимается, что каждый атом системы является телом, которое перемещается в пространстве в соответствии с уравнением движения

$$m_0 \frac{d\vec{v}}{dt} = -B_F \vec{v} + \vec{f} + \vec{\xi}_F(t), \quad (9.33)$$

где B_F — коэффициент сопротивления окружения данного атома его пространственному перемещению, \vec{f} и $\vec{\xi}_F(t)$ — направленная и случайная силы, вызывающие перемещение, причем

$$\vec{f} = -\text{grad}U.$$

Здесь U — потенциальная энергия взаимодействия атома с окружающими атомами и внешними полями.

Взаимодействие с окружающими атомами определяет также сопротивление движению атома, так как окружающие атомы притягивают к себе данный атом, стремясь удержать его в неизменном положении. А так как окружающие атомы сами перемещаются в пространстве, то их

удерживающая сила флуктуирует, что отражает случайная сила $\vec{\xi}_F(t)$. Потенциальная энергия атома зависит от того, как располагаются по отношению к нему соседние атомы. В общем виде эта зависимость неизвестна, что позволяет делать произвольные допущения в виде флуктуации $U(X_i)$, не противоречащие опыту. В случае тел из $n > 20$ атомов, например, благородных газов, достаточным является предположение о применимости парного потенциала Леннарда-Джонса

$$U(X_i) = 4\varepsilon \sum \left[\left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^6 \right],$$

где ε и σ — энергетический и пространственный параметры потенциала, r_i — расстояние между центрами массы данного атома и одного из соседних атомов.

В этом случае, если число атомов в системе не слишком велико, так что $\vec{f} > 0, 1 B_F \vec{v}$, а функция $\vec{\xi}_F(t)$ центрирована и дельта-коррелирована, т. е.

$$\langle \vec{\xi}_F(0) \vec{\xi}_F(t) \rangle = 2B_F k T \delta(t),$$

численное решение уравнения движения каждого атома при подсчете его потенциальной энергии при каждом элементарном перемещении атомов относительно друг друга приводит к следующему.

Если исходная система — моноатомный пар данного вещества с максвелловским распределением по скоростям, соответствующим температуре $T = 0,6 \varepsilon/k$, при пересыщении $\xi_0 = 12$, то уже через малое время

$$t = 10^3 \tau,$$

где $\tau = (m_0 \sigma^2 / \varepsilon)^{1/2}$, около 30% атомов переходит в малые кластеры ($n < 15$) [40]. Большинство из них образуется и распадается с примерно равной частотой, так что состояние всего множества кластеров близко к квазиравновесному с

$$C_n = C_1 \exp[-b(n-1)],$$

где C_1 и C_n — концентрация отдельных атомов (мономеров) и кластеров из n атомов, b — численный множитель. В течение этого времени кластеры укрупняются в основном путем присоединения отдельных атомов. Частота слипания кластеров друг с другом невелика.

Почти все кластеры существуют определенное время, в течение которого их размер то возрастает, то уменьшается вплоть до исчезновения кластера. При этом средняя частота присоединения атомов к кластерам с данным числом n остается меньше средней частоты отрыва атомов от этих кластеров, если $n < 10-15$. При $n < 15$ относительно малое число кластеров флуктуативно укрупняется до $n \rightarrow 15$. Однако при $n > 15$ вероятность распада кластеров снижается настолько, что почти все они вырастают в частицы данного вещества. Таким образом, при указанных температуре и пересыщении пара кластеры размером $n \approx 15$ являются зародышами частиц вещества, атомы которого взаимодействуют в соответствии с потенциалом Леннард-Джонса.

При $t > 10^3 \tau$ становится заметным укрупнение зародышей. В интервале $n = 15 \div 17$ скорость их укрупнения возрастает с увеличением n , а при $n > 70$ на фоне мощных флуктуаций появляется направленное увеличение размера.

Это видно на рис. 9.10, где приведены результаты расчета изменения числа n в период до $t = 2 \cdot 10^4 \tau$ при постоянном пересыщении пара.

По мере увеличения числа атомов в кластерах и частицах их состояние существенно изменяется. Объем v_n , приходящийся на

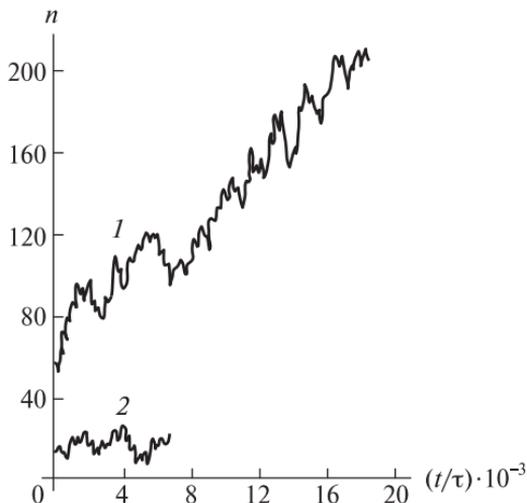


Рис. 9.10. Изменение размера частиц в процессе конденсации моноатомного пара. Схематическое представление данных работы [40].

1 — частица с исходным числом атомов $n_0 = 50$;

2 — частица размера $n = 15$.

один атом в кластере или частице, немонотонно возрастает (рис. 9.11), т. е. внутренняя неупорядоченность частиц увеличивается. Вместе с тем присоединение каждого нового атома к частице при $2 < n < 30$ повышает ее устойчивость как целого. Это следует из данных о снижении удельной потенциальной и кинетической энергии атомов частицы при ее укрупнении (рис. 9.12). Таким образом, при росте частицы ее атомы теряют подвижность, несмотря на возрастающую неупорядоченность структуры. Все это сле-

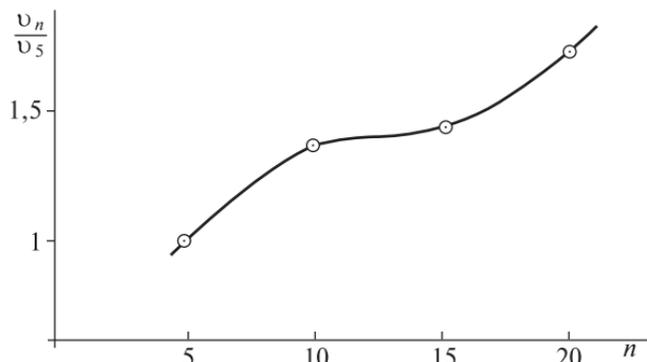


Рис. 9.11. Объем v_n , приходящийся на один атом в объеме частицы размером n . v_5 — удельный объем в пентамере. По данным работы [40].

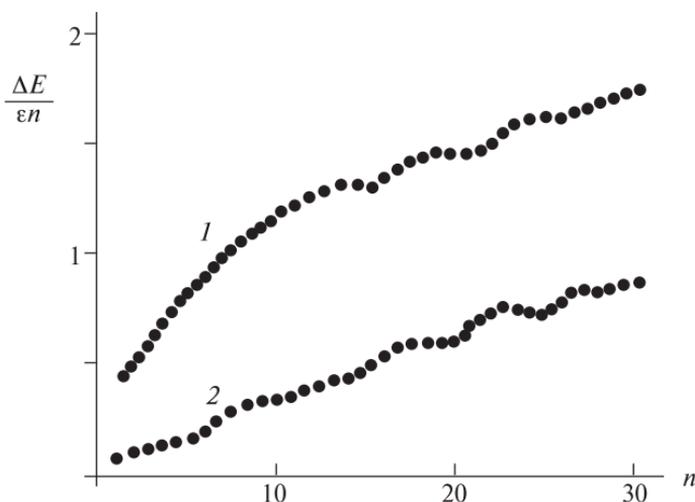


Рис. 9.12. Уменьшение (ΔE) потенциальной (1) и кинетической (2) энергии атомов в частице размером n . Схематическое представление данных работы [40].

дует из результатов решения уравнения (9.33), опубликованных в работах [40, 41]. С помощью этих результатов найдены распределение $C_n(n)$ и другие приведенные выше величины.

Аналогичным способом проведено моделирование множества элементарных процессов, связанных с фазообразованием и исчезновением твердых фаз [42, 43]. Однако их ценность снижена произволом в выборе потенциала взаимодействия атомов.

9.6. Термодинамическая модель

Поток энергии из среды в твердую фазу на данном участке системы можно представить в виде

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{X_{i0}}^{X_{im}} H(X_i) \varphi(X_i, t) dX_i,$$

где $H(X_i)$ — энергия частицы в состоянии $\{X_i\}$.

Если частицы состоят из атомов одного вида, то

$$H(X_i) = \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{2} m_j \vec{v}_{jA}^2 + U_{jS} \right) = E_T + E_R + E_V + \sum_{j=1}^n U_{jS},$$

где m_j , \vec{v}_{jA} и U_{jS} — масса, скорость движения и потенциальная энергия атома, E_T и E_R — кинетические энергии направленного поступательного и вращательного движения частицы как результата сложения скоростей \vec{v}_{jA} , E_V — кинетическая энергия хаотических колебательных движений атомов частицы, n — число атомов в частице.

Энергию, обусловленную направленным движением атомов, можно отнести к свободной энергии (энергии Гиббса) частицы

$$G = E_T + E_R + \sum_{j=1}^n U_{jS}.$$

Остальная энергия

$$E_V = ST = H(X_i) - G,$$

обусловленная хаотическим движением атомов и частицы в целом, считается связанной с энтропией частицы S . Если среда на данном участке неподвижна, то при объединении n атомов в данную частицу свободная энергия системы изменяется на величину

$$\Delta G = n(U_S - U_M) + \sum_{j=1}^n \Delta U_{jS} + \Delta G_V, \quad (9.35)$$

где U_S и U_M — средняя потенциальная энергия атомов (химический потенциал) в объеме совершенного крупного кристалла и в исходной среде, ΔU_{jS} — среднее отличие потенциальной энергии атомов частицы со свойствами $\{X_i\}$ от U_S , ΔG_V — изменение свободной энергии за счет вытеснения среды из объема, занятого частицей.

Величина ΔU_{jS} особенно велика у атомов, выходящих на поверхность частицы. Поэтому данную величину можно представить в виде

$$\sum_{j=1}^n \Delta U_{jS} = 4\pi X_1^2 \sigma - \Delta G_V,$$

где σ — избыточная свободная энергия частицы, отнесенная к единице площади ее поверхности, X_1 — размер частицы.

Учитывая это, соотношение (9.35) можно переписать в виде

$$\Delta G = n (U_S - U_M) + 4\pi X_1^2 \sigma. \quad (9.36)$$

Величина σ является функцией от $\{X_i\}$, удовлетворяющей условию

$$\sigma \rightarrow \sigma_\infty \text{ при } X_i \rightarrow \infty,$$

где σ_∞ — удельная свободная поверхностная энергия крупных частиц с совершенной структурой.

Это обстоятельство отражает соотношение

$$\sigma = \sigma_\infty \frac{X_1}{X_1 + \chi(X_1)}, \quad (9.37)$$

где $\chi(X_i)$ — характеристический размер частицы, отражающий связи σ с $\{X_i\}$.

Величины U_S и U_M можно отождествить с химическими потенциалами вещества в совершенном монокристалле и в среде, т. е.

$$U_S = \mu_0 + kT \ln a_\infty, \quad U_M = \mu_0 + kT \ln a_M,$$

где μ_0 — стандартный потенциал, a_∞ и a_M — термодинамические активности вещества в пересыщенной среде и в среде, насыщенной по отношению к монокристаллу.

Поэтому с учетом соотношений (9.36) и (9.37) получаем

$$\Delta G = nkT \ln(a_\infty/a_M) + 3n\sigma_\infty \nu_0 / [X_1 + \chi(X_i)]. \quad (9.38).$$

Веществу же в частице из n атомов, как это следует из приведенных соотношений, при $\chi(X_i) = l_0$ можно приписать химический потенциал

$$\mu_n = U_S + \sigma_\infty \nu_0 (2X_1 + 3l_0) / (X + l_0)^2 = \mu_0 + kT \ln a_n,$$

где a_n — термодинамическая активность в среде, насыщенной по отношению к данной частице.

Из соотношения (9.38) следует, что при $\chi(X_i) = l_0$ и слабой зависимости ν_0 от X_1 поток свободной энергии в твердую фазу на рассматриваемом участке равен

$$\frac{dG_X}{dt} = \frac{4\pi kT}{\nu_0} \int_{X_{0i}}^{X_{Mi}} G_{1i} X_1^2 \left[\ln(a_\infty / a_M) + \frac{\sigma_\infty \nu_0 (2X_1 + 3l_0)}{kT(X_1 + l_0)^2} \right] \varphi(X_i, t) dX_i, \quad (9.39)$$

где G_X — свободная энергия всех частиц в единице объема суспензии, G_{1i} — скорость увеличения размера частиц.

Скорость роста частиц можно представить в виде

$$G_1 = (\omega_1 n_1 - \omega_2 n_2) b_0, \quad b_0 = \nu_0 / (4\pi X_1^2),$$

где ω_1 и ω_2 — частоты следования элементарных актов присоединения и отрыва атомов от частицы, n_1 и n_2 — числа атомов, задействованных в элементарном акте присоединения и отрыва, b_0 — элементарное изменение размера при присоединении одного атома.

Частоты ω_1 и ω_2 в рамках термодинамической модели принимаются равными $\omega_i = 4\pi X_1^2 \omega_{i0} / q_0$ при

$$\omega_{i0} = \frac{kT}{\hbar} \exp(\Delta S_i / k) \exp \left[- \left(\Delta H_i + n_i Z_i b_0 \frac{d\Delta G}{dX_1} \right) / kT \right],$$

где q_0 — посадочная площадка атома, ΔS_i и ΔH_i — энтропия и энтальпия активации присоединения ($i = 1$) или отрыва ($i = 2$), $Z_1 = 1$, $Z_2 = -1$.

Коэффициент флуктуаций скорости укрупнения частиц равен

$$G_{12} = \frac{1}{2} b_0^2 (n_1^2 \omega_1 + n_2^2 \omega_2).$$

При этом

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X_1} \left[G_{11} - \frac{\partial}{\partial X_1} (G_{12} \varphi) \right] + \lambda \varphi \quad (9.40)$$

и

$$\left[G_{11} \varphi - \frac{\partial}{\partial X_1} (G_{12} \varphi) \right]_{X_1 \rightarrow X_{10}} = \omega_M \left[\left(\frac{a_M}{a_\infty} \right)^m - 1 \right],$$

$$\varphi(X_1, 0) = \varphi_0(X_1), \quad \varphi(\infty, t) = 0,$$

где λ — частота следования актов структурных превращений частиц, ω_M — частота образования кластеров из m атомов, имеющих размер X_{10} .

Данная модель содержит функции

$$v_0(X_1), \chi(X_i), \Delta S_i(X_i), \Delta H_i(X_i), \lambda(X_i),$$

которые могут иметь разнообразный вид. В простейшем случае

$$v_0(X_1) = v_0, \chi(X_i) = l_0, \lambda(X_i) = 0, \\ \Delta H_1 - \Delta H_2 = T(\Delta S_1 - \Delta S_2), \quad n_1 = n_2.$$

В этом случае

$$G_{11} = 4\pi X_1^2 n_1 b_0 \omega_0 \operatorname{sh} \left(n_1 b_0 \frac{d\Delta G}{dX_1} / kT \right), \quad (9.41) \\ G_{12} = 2\pi X_1^2 n_1^2 b_0^2 \omega_0 \operatorname{ch} \left(n_1 b_0 \frac{d\Delta G}{dX_1} / kT \right),$$

где

$$\omega_0 = \frac{2kT}{\hbar} \exp [(\Delta S_1 T - \Delta H_1 / kT)].$$

При этом если зародышем считать частицу, для которой выполняется условие

$$G_{11} X_K = G_{12},$$

то размер зародыша X_K равен

$$X_K = \frac{1}{2} n_1 b_0 \operatorname{cth} \left(n_1 b_0 \frac{d\Delta G}{dX_1} / kT \right),$$

а скорость зарождения определяется условием

$$J = \left[G_{11} \Phi - \frac{\partial}{\partial X_1} (G_{11} X_K \Phi) \right]_{X_1 \rightarrow X_K}.$$

Из изложенного следует, что если на рассматриваемом участке системы пересыщение создается «залпово» при $t \rightarrow 0$ и поддерживается неизменным, то число частиц на данном участке монотонно увеличивается во времени. Каждая частица в начале укрупняется с возрастанием свободной энергии системы. Частота отрыва от нее атомов больше частоты присоединения, и частица укрупняется только в результате флуктуаций. Частица диффундирует в пространстве размеров против направленного сокращения ее размера. Возрастание свободной энергии (формулы (9.36) и (9.38)) становится менее интенсивным по мере укрупнения частицы, так что, если ей удастся не распасться, то она ускоряет рост по мере укрупнения. При постоянной активности вещества в сре-

де $a_M = a_{M0}$ свободная энергия частицы возрастает до максимального значения

$$\Delta G = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_\infty^3 v_0^2}{[kT \ln(a_{M0}/a_\infty)]^2}$$

в момент, когда размер частицы вырос до значения $X_1 \rightarrow X_{11}$, удовлетворяющего условию

$$X_{11} + l_0 = \frac{2\sigma_\infty v_0}{kT} \left/ \ln \frac{a_{M0}}{a_\infty} \right.$$

При этом если пересыщение среды столь велико, что выполняется условие

$$a_{M0} > a_\infty \exp \left[\frac{\sigma_\infty v_0 (2X_{01} + 3l_0)}{kT (X_{01} + l_0)^2} \right],$$

то значение X_{11} приближается к X_{01} , т. е. возрастание свободной энергии локализовано на предельно малых частицах. В данном случае система увеличивает свободную энергию только при формировании первичных кластеров размером X_{01} , а их укрупнение вызывает уменьшение ΔG .

Снижение свободной энергии растущих частиц приводит к тому, что при некотором размере $X_1 \rightarrow X_{12}$ $\Delta G = 0$. Данный размер близок к величине

$$X_{12} = \frac{3}{2} X_{11} + \frac{1}{2} l_0.$$

Однако при достижении размера X_{12} характер изменения ΔG во времени не изменяется. На состоянии частиц не сказывается тот факт, что их вклад в свободную энергию системы из положительного становится отрицательным.

Если рассматриваемый участок не обменивается веществом с другими участками, так что пересыщение его среды уменьшается во времени, то число частиц в объеме участка сначала растет, а потом уменьшается. В этом случае величина X_{11} увеличивается по мере уменьшения пересыщения в соответствии с условием

$$X_{11} + l_0 = \frac{2\sigma_\infty v_0 / kT}{\ln(a_M / a_\infty)},$$

где a_M — текущая активность вещества в среде.

В результате уменьшения пересыщения среда рано или поздно становится недосыщенной по наиболее мелким частицам; они исчезают, что приводит к уменьшению числа частиц в системе.

Рассмотренная модель включает основные представления, с помощью которых обычно описывают стадии зарождения и роста частиц [44–46]. При описании, как правило, используют соотношения, аналогичные формулам (9.35)–(9.38), по-разному детализируя функции $\Delta G(X_i)$ и $\chi(X_i)$ [47–49]. Применяют также уравнения, аналогичные соотношениям (9.39)–(9.41) при $\lambda = 0$ [12, 44, 50, 51].

9.7. Пребывание вещества в наносостоянии

При фазообразовании любое вещество некоторое время пребывает в наносостоянии, когда размер его частиц остается в нанодиапазоне, а их свойства резко зависят от размера. За время пребывания в наносостоянии все или значительная часть частиц укрупняются и выходят из нанодиапазона. Количество вещества, находящегося в наносостоянии, зависит от многих факторов, главный из них — пересыщение среды. Из приведенных выше моделей фазообразования следует, что, для того чтобы в закрытой системе на стадиях зарождения и роста в единице объема среды образовалось M молей вещества в наносостоянии, пересыщение среды должно удовлетворять условию

$$\xi_0^{m-n} > MG_0 / [\rho l_H^4 (\omega_0 N_n + J_0)].$$

Здесь m и n — кинетические порядки процессов зарождения и роста частиц, G_0 и J_0 — характеристические скорости роста и спонтанного зарождения, ρ — число молей в единице объема частиц, l_H — верхняя граница нанодиапазона, ω_0 — характеристическая частота превращения примесных наночастиц в зародыши, N_n — концентрация примесных наночастиц в среде.

Данное соотношение указывает на то, что образованию вещества в наносостоянии способствует превышение скорости зарождения

$$J = (J_0 + \omega_0 N_n) \xi_0^m$$

над скоростью роста

$$G = G_0 \xi_0^n.$$

Если частицы редко зарождаются и быстро укрупняются, то большинство из них проходит ускоренно через нанодиапазон, не задерживаясь в наносостоянии. Если же частицы зарождаются столь часто, что не имеют возможности укрупниться до снятия пересыщения, то к

концу стадии роста вещество накапливается в нанодиапазоне. В результате этого все факторы, снижающие G_0 и увеличивающие J_0 , способствуют возрастанию величины M при том же пересыщении ξ_0 , т. е. стимулируют образование вещества в наносостоянии. Эти факторы влияют и на длительность стадии роста, соизмеримую с величиной

$$\tau_G = \left(\frac{M/\rho G_0^3}{N_n + J_0 \tau_G} \right)^{1/3}.$$

В закрытой системе вещество, пришедшее в наносостояние на стадии роста, выходит из него на стадии оствальдова созревания. Достигается такой выход путем растворения (испарения) большинства частиц, стимулирующего укрупнение небольшой части частиц, а именно тех, которые оказались наиболее крупными и наименее дефектными. Длительность стадии созревания соизмерима с величиной

$$\tau_Z = l_\infty / (G_0 \xi_H^n),$$

где l_∞ — размер частиц в конце стадии созревания, ξ_H — пересыщение среды относительно частиц размером l_H .

Величины l_∞ и ξ_H можно представить в виде

$$l_\infty = \left(\frac{3MV}{4\pi\rho} \right)^{1/3}, \quad \xi_H = \exp\left(\frac{2\sigma_\infty v_0}{kTl_H} \right) - 1,$$

где V — объем системы.

Поэтому

$$\tau_Z = \left(\frac{M}{\rho G_0^3} \cdot \frac{2V}{4\pi} \right)^{1/3} \left[\exp\left(\frac{2\sigma_\infty v_0}{kTl_H} \right) - 1 \right]^{-n}.$$

В течение стадии созревания нанодиапазон обедняется частицами в результате роста более крупных и растворения мельчайших частиц и одновременно обогащается частицами, которые ранее укрупнились, а затем начали растворяться и вернулись в нанодиапазон.

Если вещество, находящееся в наносостоянии, попадает в ненасыщенную среду, то его частицы растворяются или испаряются. Для полного их растворения (испарения) нужно время, соизмеримое с величиной

$$\tau_D = l_H / G_D \quad \text{при} \quad G_D = G_0 \left[1 - \frac{C}{C_\infty \exp(2\sigma v_0 / kTl_H)} \right],$$

где G_D — скорость растворения, C и C_∞ — концентрации вещества в недосыщенной и насыщенной среде.

Если при этом концентрация C такова, что скорость растворения пренебрежимо мала, но в среде присутствуют вещества, вступающие в химическую реакцию с частицами, причем скорость реакции лимитируется диффузией реагента в объем частиц, то вещество подвергается химической деградации за время, соизмеримое с величиной

$$\tau_R = l_H^2 / D_{SS},$$

где D_{SS} — коэффициент диффузии реагента в объем частиц.

Величины τ_Z , τ_D и τ_R характеризуют времена пребывания вещества в наносостоянии при различных свойствах среды. В разных системах данные времена могут различаться на многие порядки, но они всегда значительно меньше, чем времена существования веществ, состоящих из микро- и макрокристаллов.

Литература

1. Мелихов И. В. Теор. основы хим. технол. 2000, **34**, 67.
2. Слинко М. Г. Теор. основы хим. технол. 1999, **33**, 528.
3. Слинко М. Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. — Новосибирск: Инст. катализа СО РАН, 2004.
4. Мелихов И. В., Божевольнов В. Е., Рудин В. Н., Горбачевский А. Я. Теор. основы хим. технол. 1999, **33**, 455.
5. Мелихов И. В., Комаров В. Ф., Назирмадов Б. Журн. физ. химии, 1986, **60**, 1653.
6. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. — М.: Мир, 1967.
7. Happel J., Brenner H. Low Reynolds Number Hydrodynamics. Englewood Cliffs. Prentice-Hall, 1965.
8. Brady J.F., Bossis G. Ann. Rev. Fluid Mech., 1988, **20**, 111.
9. Xue J.-Z., Herbolzheimer E., Rutgers M. A., Russel W. B., Chaikin P. M. Phys. Rev. Lett., 1992, **69**, 1715.
10. Gorbachevski A. Y., Melikhov I. V., Vabishevich P. N., Churbanov A. G. Recents Prog. Genie Procedes, 1997, **11**, 54.
11. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulations of Liquids. Oxford: Clarendon Press. 1987.
12. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений. — М.: Металлургия, 1969.
13. Randolph H. M., Larson M. A. Theory of Particulate Processes. N.Y., Akad. Press., 1971.
14. Берлинер Л. Б., Мелихов И. В. Теор. основы хим. технол., 1985, **19**, 24.
15. Мелихов И. В. Журн. физ. химии, 1989, **63**, 476.
16. Sönel O., Garside J. Precipitation. Oxford; Butterworth, Heinemann, 1992.
17. Колмогоров А. Н. Изв. АН СССР. Сер. матем., 1937, № 3, 355.
18. Леонтович М. А. Статистическая физика. — М.—Л.: Гостехиздат, 1944.

19. Левич В. Г., Вдовин Ю. А., Мямлин В. А. Теоретическая физика. Т. 2. — М.: Наука, 1971.
20. Арсеньев А. А. Лекции по кинетической теории. — М.: Наука, 1992.
21. Власов А. А. Статистические функции распределения. — М.: Наука, 1966.
22. *Cecignani C.* Theory and Application of Boltzmann Equation, N.Y., Amer. Elsevier, 1975.
23. Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. — М.: Химия, 1972.
24. Мелихов И. В. Неорг. матер., 2000, **36**, 350.
25. *Melikhov I. V., Berliner L. B.* Chem. Eng. Sci., 1981, **36**, 1021.
26. Мелихов И. В., Берлинер Л. Б. Теор. основы хим. технол., 1985, **19**, 158.
27. Мелихов И. В., Меркулова М. С. Сокристаллизация. — М.: Химия, 1975.
28. Мелихов И. В., Вукович Ж., Небылицин Б. Д. Журн. физ. химии, 1972, **46**, 1952.
29. Мелихов И. В., Пенчева Ж. А., Бердоносова Д. Г. Журн. физ. химии, 1983, **57**, 2516.
30. Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. — М.: Наука, 1973.
31. Мелихов И. В., Ведерников А. А. Вестник МГУ. Серия 2, 1995, **36**, 26.
32. Веденяпин В. В., Батищева Я. Г., Мелихов И. В., Горбачевский А. Я. Мат. моделир., 2003, **15**, 6.
33. Веденяпин В. В., Батищева Я. Г., Мелихов И. В., Горбачевский А. Я. Докл. РАН, 2003, **392**, 758.
34. *Willneff J., Maas H.-G.* Design and calibration of tour-heated camera system for use in microgravity research. IAPRS. Vol. 33, Amsterdam, 2000.
35. Белецкий В. В., Яншин А. М. Влияние аэродинамических сил на вращательное движение спутников. — Киев, Наукова думка, 1984.
36. *Neishtadt A. J., Scheeres D. J., Sidorenko V. V., Vasiliev A. A.* Icarus, 2002, **157**, 205.
37. *Burton J. J. J.* Chem. Phys., 1970, **52**, 345.
38. *Xie J., Northby J. A., Freeman D. L., Doll J. D. J.* Chem. Phys., 1989, **91**, 612.
39. *Polymeropoulos E. E., Bricmann J.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1983, **87**, 1190.
40. Казакова И. В., Гадияк Г. В. Хим. физика, 1997, **16**, № 2, 118.
41. Казакова И. В., Гадияк Г. В. Хим. физика, 1997, **16**, № 3, 54.
42. *Voetzold R. C. J.* Phys. Chem., 1978, **82**, 738.
43. *Saito S., Ohnishi S., Sugano S.* Phys. Rev. B., 1986, **33**, 7036.
44. Зельдович Я. Б. Журн. эксп. теор. физики, 1942, **12**, 525.
45. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
46. *Volmer M.* Kinetik der Phasenbildung. Dresden-Leipzig. Steinkopf Verlag, 1926.
47. *Tolmen R. C. J.* Chem. Phys., 1949, **17**, 333.
48. *Dillmann A., Meier G.E.A.* J. Chem. Phys., 1991, **94**, 3872.
49. *Kalikmanov V., van Dongen M. J.* Chem. Phys., 1995, **103**, 4250.
50. *Farkas L. Z.* Phys. Chem., 1927, **125**, 236.
51. *Laaksonen A., McGraw R., Vehkamäki V. J.* Chem. Phys., 1999, **111**, 2019.

Особенности эволюции нанодисперсного вещества

Вещества, состоящие из частиц нанометрового размера, всегда интересовали исследователей. Однако в последнее десятилетие этот интерес обострился в связи с перспективами развития нанотехнологий [1]. В настоящее время накоплен большой материал о закономерностях образования и последующего изменения свойств нанодисперсных веществ. Некоторые из этих закономерностей были описаны выше. Далее они несколько детализированы применительно к специфике наночастиц.

10.1. Условия перехода вещества в нанодисперсное состояние

Вещество может быть переведено в нанодисперсное состояние тремя способами: диспергированием тел макроскопического размера (фрагментационный маршрут), испарением или растворением макротел с последующим выделением нанотел из образовавшегося пара или раствора (конденсационный маршрут) и химической реакцией между макротелами одного реагента и газообразным (жидким) другим реагентом (топохимический маршрут) [2, 3]. При фрагментационном маршруте в исходные макротела данного вещества импульсно нагнетают механическую, электромагнитную или тепловую энергию, возбуждая макротела настолько, что они распадаются на нанофрагменты. При конденсационном маршруте пар (раствор), образовавшийся после испарения (растворения) макротел, делают пересыщенным, а затем вызывают массовую кристаллизацию в его объеме. При топахимическом маршруте обеспечивают сорбцию одного реагента макротелами другого реагента при условиях, в которых продукт реакции выделяется в нанодисперсном состоянии на поверхности и в объеме макротел.

Условия реализации каждого их трех маршрутов разнообразны. Однако при любых условиях у всех маршрутов реализуется единая схема чередования элементарных процессов, приводящих к изменению свойств вещества. Поэтому о специфике эволюции наночастиц можно судить по одному из маршрутов, например по конденсационному маршруту.

Из эксперимента следует, что если после создания пересыщения в системе преобладают отдельные молекулы данного вещества, то образование частиц этого вещества начинается с формирования кластеров из двух и более молекул [4]. Кластеры образуются и распадаются, причем в результате многочисленных актов образования и распада происходит отбор наиболее устойчивых их конфигураций. Кластеры укрупняются в основном путем присоединения молекул, причем частота присоединения увеличивается при повышении пересыщения, а при неизменном пересыщении растет с увеличением размера кластера. Частота распада кластера слабо зависит от пересыщения, но уменьшается по мере его укрупнения. В результате этого кластеры малого размера укрупняются с небольшой вероятностью, но те из них, которым удалось укрупниться, начинают ускоренно расти [5]. Кластер, случайным образом достигший размера, при котором вероятность его последующего распада равна вероятности укрупнения, можно считать зародышем наночастицы при гомогенной нуклеации [6].

Однако в пересыщенных средах всегда присутствуют примесные наночастицы, удалить которые из системы практически невозможно. Примесные наночастицы адсорбируют молекулы данного вещества и могут превратиться в зародыши частиц, если адсорбция является полимолекулярной и происходит достаточно быстро. При относительно малых пересыщениях такое превращение доминирует над гомогенной нуклеацией, которая преобладает при больших пересыщениях. Это показано, в частности, в результате прямого определения скоростей нуклеации в пересыщенных водных растворах хлорида аммония, куда добавлялось определенное количество нано- и микрокристаллов сульфата стронция, способных превращаться в зародыши кристаллов NH_4Cl [7].

Зародившиеся частицы укрупняются путем присоединения отдельных молекул, а позднее в результате объединения частиц друг с другом. При этом скорость G укрупнения путем присоединения молекул равна

$$G = \nu_0 [\omega(C/C_\infty)^n - \nu], \quad (10.1)$$

где ν_0 — объем, который занимает одна молекула в частице, ω — вероятность присоединения отдельной молекулы к частице в единицу времени (в пересчете на единицу поверхности частицы), ν — частота ухода молекул с единицы поверхности частицы в среду, C — концентрация вещества в среде, C_∞ — его растворимость, n — показатель чувствительности скорости роста к пересыщению.

Частоты ω и ν у одновременно развивающихся наночастиц не одинаковы, так что каждая из них имеет собственную скорость G [8]. Прямые измерения частот ω и ν у нанокристаллов CaF_2 [9] показали, что различие этих частот у разных нанокристаллов определяется в основном различиями в их размерах и применима формула

$$\nu = \omega \exp\left(\frac{nl_H}{l+l_0}\right), \quad (10.2)$$

где l — эффективный размер частицы, l_H и l_0 — эмпирические коэффициенты, характеризующие верхнюю и нижнюю границы интервала размеров, в котором имеет место основная связь ν с l .

Следовательно,

$$G = \nu_0 \omega \left[(C/C_\infty)^n - \exp\left(\frac{nl_H}{l+l_0}\right) \right]. \quad (10.3)$$

При этом если система закрыта, то концентрация вещества в среде уменьшается со скоростью

$$-\frac{dC}{dt} = 4\pi \int_0^\infty G \rho l^2 \varphi(l, t) dl, \quad (10.4)$$

где ρ — число молей вещества в единице объема частицы.

В соответствии с формулами (10.3) и (10.4), в определенный момент $t \rightarrow t_R$ концентрация C понижается до уровня

$$C = C_\infty \exp\left(\frac{l_H}{l_R+l_0}\right), \quad (10.5)$$

где l_R — минимальный размер частиц, вносящих заметный вклад в общее число частиц системы.

В момент t_R частицы размером l_R оказываются в динамическом равновесии со средой, так как частота присоединения молекул к ним сравнивается с частотой ухода. С момента t_R начинается созревание вещества. При созревании мелкие частицы растворяются (испаряются), причем вследствие уменьшения C в растворение вовлекаются все более крупные частицы, и так до тех пор, пока в системе останутся только частицы, размер которых $l \gg l_H$.

Молекулярный рост частиц обычно осложнен процессом агрегирования. При агрегировании частицы, сталкивающиеся друг с другом вследствие броуновского движения и перемещения с движущейся средой, слипаются и удерживаются в контакте определенное время. За

это время некоторые из них успевают срастись в агломераты [10], которые являются зародышами более крупных агломератов (рис. 10.1). Эти зародыши укрупняются путем последовательного прирастания к ним новых частиц, аналогично тому как укрупняется частица путем присоединения новых молекул. После образования агломератов частицы, входящие в их состав, некоторое время сохраняют свою индивидуальность, но постепенно границы между ними «залечиваются». Однако если в систему интенсивно подводится механическая энергия, то залечиванию границ противодействует нагружение агломератов, которое может завершиться их фрагментацией [11, 12].

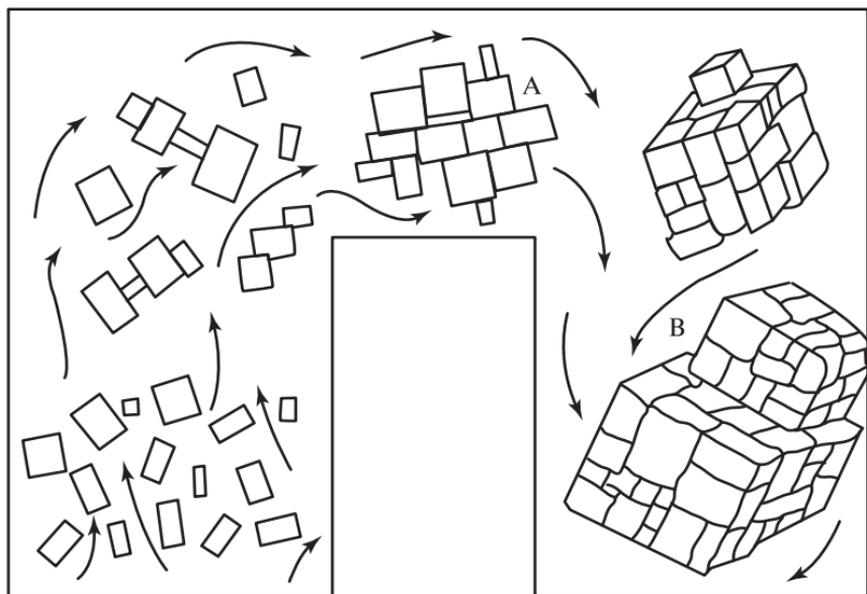


Рис. 10.1. Схема первичной агломерации в потоке суспензии.

А — место, благоприятное для присоединения наночастицы.

В — место для присоединения первичного агломерата.

Этап пребывания вещества в наносостоянии

Экспериментальные данные указывают на то, что функция $\varphi(l, t)$ на этапах зарождения, роста и созревания наночастиц изменяется в соответствии с уравнением типа Фоккера—Планка

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[G\varphi - \frac{\partial}{\partial l} (D\varphi) \right] \quad (10.6)$$

при

$$\left[G\varphi - \frac{\partial}{\partial l} (D\varphi) \right]_{l \rightarrow l_0} = J, \quad \varphi(l, 0) = 0, \quad \varphi(\infty, t) = 0, \quad (10.7)$$

где D — коэффициент флуктуаций скорости роста, J — скорость нуклеации.

При этом скорость роста G описывается соотношениями (10.1)–(10.3), а для оценок можно принять, что

$$D = aG, \quad J = (J_0 + N_{\Pi}\omega_{\Pi}e^{-\omega_{\Pi}t}) [(C/C_{\infty})^m - 1], \quad (10.8)$$

где a — средняя амплитуда флуктуаций размера частиц, J_0 — характеристическая скорость гомогенной нуклеации, N_{Π} — число примесных наночастиц в единице объема исходной системы, ω_{Π} — вероятность превращения примесной наночастицы в зародыш в единицу времени, m — показатель чувствительности нуклеации к пересыщению среды.

Уравнения (10.6) и (10.7) описывают опытные данные о зарождении и росте нанокристаллов CsI, NH₄Cl, NH₄Br и ZrCl₄ в паре [13, 14], о формировании аморфных наночастиц Al₂O₃ при гидролизе паров AlCl₃ [15] или наночастиц Fe(OH)₃ при подщелачивании растворов FeCl₃ [16] и во многих других случаях. Поэтому соотношения (10.6) и (10.7) являются базой для формулирования основного эволюционного уравнения изменения функции распределения частиц по состояниям во времени. Формулирование предполагает расшифровку зависимости величин G , D и J от параметров состояния $\{X_i\}$ частиц и свойств $\{y_i\}$ среды.

Общий вид функций

$$G = G(X_i, y_i), \quad D = D(X_i, y_i), \quad J = J(y_i)$$

пока не найден. Однако многочисленные данные указывают на широкую распространенность систем, в которых применимы формулы (10.3) и (10.8).

Уравнения (10.3)–(10.8) определяют некоторые условия, при которых вещество может находиться в наносостоянии.

Решение уравнений (10.6)–(10.8) показало, что в закрытой системе при $a = \text{const}$, $J_0 \gg N_{\Pi}\omega_{\Pi}$ и

$$C > C_{\infty} \exp\left(\frac{l_H}{l_R + l_0}\right)$$

нуклеация и рост практически завершаются за время, соизмеримое с величиной

$$t_1 = 2A_1 / (v_0\omega\sqrt{0,1 + a/A_1}) \quad (10.9)$$

при

$$A_1 = \left[\frac{\nu_0 \omega C_\infty}{(4\pi/3)\rho J_0} \left(\frac{C_0}{C_\infty} \right)^{1-q} \right]^{1/4},$$

где C_0 — концентрация вещества в исходной среде, $q = m - n$.

При этом средний размер частиц в момент t_1 при обычных значениях $q < 10$ достигает величины

$$\bar{l} = [0,74 + 0,14q]A_1$$

при коэффициенте вариации

$$K = 0,52(q+0,75)^{-0,35} + 0,74(a/A_1)^{0,86}(q+1)^{0,35} \quad (10.10)$$

и дисперсии размеров $\sigma^2 = (K\bar{l})^2$. Максимальный размер частиц l_M (размер, превышающий размеры 95% частиц) оказывается близким к величине

$$l_M = \bar{l}(1 + 1,5K).$$

Из данных соотношений следует, что при условиях (10.6) и (10.7) вещество в момент t_1 находится в наносостоянии, если

$$\left(\frac{C_0}{C_\infty} \right)^{(q-1)/4} \geq (0,74 + 0,14q)(1 + 1,5K)A_2/l_H \quad (10.11)$$

при

$$A_2 = \left(\frac{3\nu_0 \omega C_\infty}{4\pi\rho J_0} \right)^{1/4},$$

где l_H — верхняя граница наноинтервала, A_2 — характеристический размер частиц данного вещества.

Условие (10.11) отражает то обстоятельство, что при конденсационном маршруте нанодисперсное вещество образуется только при $q > 1$ и высоких пересыщениях среды.

10.2. Ограниченность времени пребывания вещества в наносостоянии

В закрытой системе при условии (10.11) вещество находится в наносостоянии ограниченное время вследствие созревания. Как отмечалось, созревание начинается в момент t_R , когда концентрация среды снижается до уровня, определяемого форму-

лой (10.5). Опыт показывает, что для оценок можно принять, что $t_1 = t_R$ при $l_R = \bar{l}(1 - 2K)$.

При $t > t_1$ более мелкие частицы, растворяясь, поддерживают пересыщение среды, тем самым способствуя росту более крупных частиц. При этом скорость роста последних равна

$$G = v_0 \omega \left[\exp\left(\frac{nl_H}{l_0 + l_B}\right) - \exp\left(\frac{nl_H}{l_0 + l}\right) \right] \quad \text{при } l > l_B, \quad (10.12)$$

где l_B — рубежный размер, разделяющий фракции растворяющихся и растущих частиц в момент, когда частота присоединения молекул к растущим частицам равна ω . Рубежный размер равен

$$l_B = \frac{l_H}{\ln(C/C_\infty)} - l_0.$$

В момент $t \rightarrow t_2$ наиболее крупные частицы достигают верхней границы l_H интервала наноразмеров. С этого момента начинается выход вещества из наносостояния. Завершается же выход в момент t_3 , когда почти все укрупняющиеся частицы достигают границы l_H . Интервал времени от момента создания пересыщения до момента t_3 является периодом пребывания вещества в наносостоянии. Интервал от момента t_2 до момента t_3 является периодом ликвидации наносостояния.

Длительность пребывания вещества в наносостоянии можно варьировать, изменяя пересыщение среды на стадии созревания. Так, если с момента t_R поддерживать концентрацию вещества в среде на уровне $C = C_R$, то периоды до моментов t_2 и t_3 максимально сократятся. В этом случае каждая частица, кроме наименьших, будет укрупняться при неизменном рубежном значении $l_B = l_R$. Скорость ее роста $G = dl/dt$ будет увеличиваться со временем в соответствии с уравнением (10.12). Приближенный интеграл этого уравнения при $nl_H \ll l_B$ имеет вид

$$t - t_1 = B_1 F(l, l_1), \quad (10.13)$$

где

$$F(l, l_1) = \frac{l - l_1}{l_0 + l_R} + \ln\left(\frac{l - l_R}{l_1 - l_R}\right),$$

где $B_1 = (l_0 + l_R)^2 / (v_0 \omega nl_H)$, l и l_1 — размеры данной частицы в моменты t и t_1 .

Из соотношения (10.13) следует, что

$$t_2 = t_1 + B_1 F(l_H, l_M), \quad t_3 = t_1 + B_1 F(l_H, l_S), \quad (10.14)$$

где $l_S = \bar{l}(1 - K)$.

Величины t_2 и t_3 не являются строго определенными, так как отражают неопределенность выбора значений l_M и l_S . Однако уточнение оценок не изменяет общей картины.

Соотношения (10.12)–(10.14) указывают на условия, при которых можно сократить времена t_2 и t_3 , повышая концентрацию вещества в среде в период созревания. Аналогичные соотношения пригодны для оценки условий, при которых можно продлить пребывание вещества в наносостоянии.

К выходу вещества из наносостояния может приводить также агломерация и последующее упорядочение внутренней структуры агломератов. Обычно наночастицы длительно сохраняют индивидуальность в объеме агломератов. Однако со временем границы между наночастицами в агломератах исчезают, и агломераты перестают быть частицами наносистемы.

Для упорядочения агломератов требуется время, соизмеримое с величиной

$$t_4 = X_1^2 / D_{SS}, \quad (10.15)$$

где X_1 — размер агломерата, D_{SS} — коэффициент диффузии атомов в его объеме.

Наблюдения показали, что во всех исследованных системах агломерация происходит значительно медленнее роста наночастиц. Наночастицы относительно быстро объединяются в неупорядоченные агрегаты (флокулы), но упорядочение последних происходит медленно. При упорядочении внутри или вне флокул образуются группы сросшихся наночастиц, которые являются зародышами агломератов. Эти зародыши укрупняются в основном путем присоединения отдельных наночастиц, аналогично тому как наночастицы растут путем присоединения молекул. При этом, если наночастицы имеют полиэдрическую форму, то и агломераты стремятся принять форму полиэдров (см. рис. 10.1). Стадии роста и агломерации наночастиц оказываются кинетически самоподобными: на обеих стадиях изменение состояния частиц можно описать одним и тем же уравнением, характеризуя состояние первичных наночастиц и агломератов одними и теми же параметрами состояния $\{X_i\}$ (рис. 10.2). Кинетическое самоподобие стадий представляется важной особенностью развития исследованных наносистем [18].

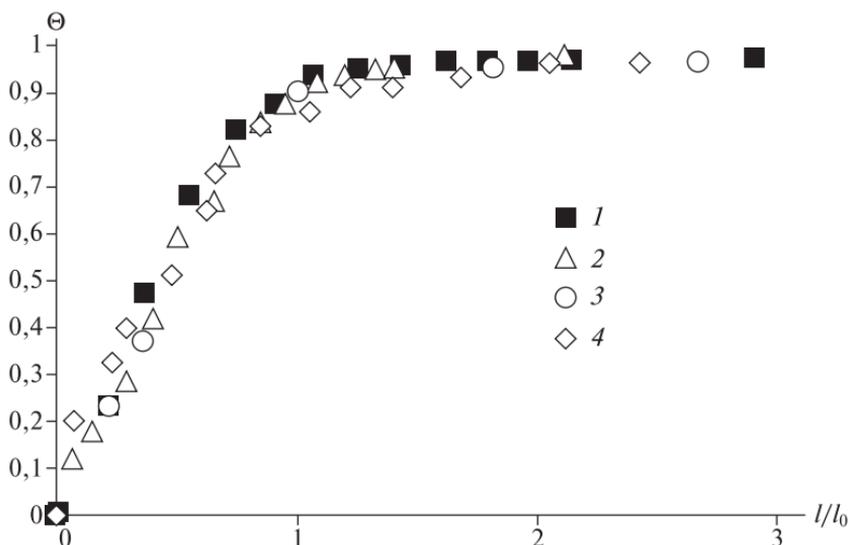


Рис. 10.2. Интегральные функции распределения нанокристаллов, первичных и вторичных агломератов гидроксиапатита.

Вещество получено струйным методом.

Θ — доля частиц, размер которых меньше l , l_0 — нормирующий множитель; 1 — первичные наночастицы ($l_0 = 20$ нм); 2 — первичные агломераты ($l_0 = 500$ нм); 3 — вторичные агломераты ($l_0 = 7$ мкм); 4 — вторичные агломераты после кипячения ($l_0 = 150$ мкм).

10.3. Вариабельность наносистем

Вариабельность наносистем состоит в том, что скорости процессов в их объеме имеют повышенную чувствительность к малым изменениям условий их реализации. В наносистемах действуют механизмы усиления малых флуктуаций, доводящие их до макроскопического масштаба [19]. Эти механизмы приводят к тому, что часто в практически одинаковых условиях, при которых колебания в режиме работы устройств, регулирующих ход процессов, не превышает технологического допуска, процесс протекает с существенно разной скоростью и приводит к разной функции распределения частиц вещества по свойствам.

Особенно вариабелен процесс нуклеации. Одним из факторов, приводящих к вариабельности нуклеации, является пере-

сыщение. При малых пересыщениях скорость нуклеации относительно мала. Повышение же пересыщения до некоторого «критического» уровня (границы метастабильности) вызывает резкое ускорение нуклеации [20]. В некоторых системах это ускорение столь велико, что неконтролируемый переход через границу метастабильности приводит к неожиданным «всплескам» нуклеации.

В средах с малыми пересыщениями, где преобладает гетерогенная нуклеация, главной причиной вариабельности являются неконтролируемые примеси, изменяющие скорости зарождения и роста наночастиц. В атмосфере обнаружены тысячи веществ, которые могут переходить в жидкие и газовые среды. Многие из этих веществ находятся в воздухе в виде наночастиц, концентрация которых в обычных условиях составляет 10^{11} – 10^{14} м⁻³, причем даже самая изощренная очистка не может понизить ее ниже 10^8 м⁻³ [21, 22]. В результате этого любая среда содержит сотни примесных веществ в форме молекул и наночастиц, причем количество каждой примеси зависит от «истории» среды, которая неповторима.

В качестве примесных микрокристаллов могут выступать нанокристаллы данного вещества, образовавшиеся ранее [23]. В определенных условиях такие «затравочные» кристаллы могут вызвать нуклеацию (вторичное зарождение), причем один кристалл может привести к появлению множества частиц данного вещества (лавины зарождения). В случае образования такой лавины случайное появление единичных затравочных кристаллов в исходной среде может вызвать переход всей системы в наносостояние. Подобный переход был обнаружен при распаде твердых растворов $\text{CaF}_2\text{—GdF}_3$, $\text{CaF}_2\text{—EuF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{—TbF}_3$ [24–26].

Было установлено, что если вырастить монокристалл твердого раствора методом Бриджмена (путем вытягивания кристалла из расплава CaF_2 , содержащего EuF_3), а затем охладить, то монокристалл превратится в пересыщенную среду, в которой могут зародиться частицы EuF_3 . Вероятность зарождения невелика, так что первые зародыши в объеме монокристалла появляются сравнительно редко. При содержании EuF_3 5 мол. % и температуре 300 К частота появления первичных зародышей остается около $5 \cdot 10^{10}$ м⁻³ · с⁻¹. Каждый первичный зародыш вызывает появление скоплений наночастиц EuF_3 (рис. 10.3). При этом наночастицы не проявляются в рентгенограммах монокристалла и не ухудшают его оптических свойств. Со



Рис. 10.3. Скопления наночастиц EuF_3 в объеме монокристалла CaF_2 , полученного из расплава методом Бриджмена и выдержанного при 900 К в течение 3 ч.

временем их число возрастает, и они когерентно срастаются, формируя микрокристаллы трифторида европия. Таким образом, переход трифторида европия из твердого раствора в наносостояние ускоряется в результате вторичного зарождения, которое проявляется в скоплении наночастиц, по-видимому, являющихся результатом развития «лавин» зарождения.

В жидких средах с малым пересыщением размножение частиц путем вторичного зарождения происходит при интенсивном подводе к системе механической энергии. Интенсивность размножения зависит от способа подвода механической энергии и конструктивных особенностей реактора, причем малые изменения в форме реактора могут приводить к большим эффектам. Например, при политермической кристаллизации перхлората аммония NH_4ClO_4 из водного раствора в кристаллизаторе с мешалкой размер продукционных частиц оказался чувствительным к ширине зазора между мешалкой и дном аппарата. При повторных реализациях ширину зазора устанавливали одинаковой в рамках технологического допуска. Однако это не приводило к тому, что число частиц в кристаллизаторе в конце процесса во всех реализациях

было одинаковым. Повторные реализации были распределены по числу N_F продукционных частиц в аппарате в соответствии с широкой функцией распределения. При этом различие числа продукционных частиц было обусловлено флуктуациями ширины зазора, которые оказались значимыми, несмотря на то что оставались в пределах технологического допуска. Этот вывод подтверждается тем фактом, что резкое увеличение ширины зазора привело к столь же резкому смещению функции распределения $\varphi(N_F)$ в сторону малых N_F . По-видимому, сужение зазора способствовало размножению микрокристаллов, а размножение изменяло эту функцию.

В средах с высоким пересыщением флуктуации скорости нуклеации обусловлены в основном неоднородностью среды. Чтобы создать высокие пересыщения, в систему приходится с большой интенсивностью вводить вещества и энергию, что сопряжено с повышением градиентов свойств среды и турбуленизацией потоков. Последние же приводят к случайному распределению пересыщений среды по объему системы и колебаниям частоты нуклеации.

О масштабе флуктуаций роста нанокристаллов можно судить, например, по данным работы [27], из которых следует, что скорость распространения монослоя по поверхности растущего нанокристалла BaSO_4 может случайным образом изменяться в несколько раз. Аналогичные результаты содержатся в работах [28, 29].

Флуктуации скорости роста способствуют ускорению выделения нанодисперсного вещества из пересыщенной среды. Это проявляется в соотношении (10.9), из которого следует, что с ростом величины a время t_1 выделения основной части вещества уменьшается. Но при этом возрастает коэффициент вариации размера наночастиц (формула (10.10)), т. е. уменьшается степень упорядоченности вещества в пространстве размеров. Таким образом, за счет флуктуаций скорости роста нанодисперсное вещество образуется быстрее, но оказывается менее упорядоченным.

По-видимому, аналогичная ситуация складывается в тот период агломерации, когда агломераты уже укрупнились до размера, существенного большего, чем размер наночастиц, но еще продолжают присоединять к себе новые наночастицы. На это указывает кинетическое самоподобие стадий роста и агломерации.

10.4. Спонтанное упорядочение частиц

Параметры внутреннего состояния наночастиц и агломератов непрерывно изменяются. Частицы освобождаются от избыточных примесей, захваченных ими в период быстрого роста. Если частицы изначально являются аморфными, то они превращаются в нанокристаллы. Если же частицы зарождаются как нанокристаллы, то в их объеме «залечиваются» ростовые структурные дефекты, а их габитус приближается к равновесному. Все эти процессы являются формами внутреннего упорядочения частиц, т. е. приближения их свойств к свойствам совершенного кристалла. Показателем разупорядоченности отдельной частицы может служить коэффициент

$$Z(X_i, t) = \sum_{i=1}^p \left[\frac{1}{p} \left(\frac{X_i}{X_{iE}} - 1 \right)^2 \right],$$

где X_{iE} — соответствующий параметр состояния реперного кристалла.

При этом в случае кристаллических веществ

$$\{X_i\} = \bar{b}, W_{di}, W_{li}, q_i,$$

где \bar{b} — среднее «межатомное» расстояние, W_{di} и W_{li} — количества структурных дефектов и атомов примеси одного из видов в объеме кристалла, q_i — доля атомов, выходящих на одну из его граней.

Разупорядоченность всех частиц системы, соответственно, характеризует коэффициент

$$Z(t) = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} Z(X_i, t) \varphi(X_i, t) dX_i.$$

При условии (10.11), обеспечивающем образование вещества в наносостоянии, часто первоначально формируются аморфные частицы, которые впоследствии превращаются в кристаллы. При этом превращение происходит либо путем растворения аморфных частиц при одновременном зарождении и росте кристаллов (перекристаллизационный маршрут), либо путем превращения в кристалл каждой аморфной частицы без ее растворения (топохимический маршрут). Превращение по перекристаллизационному маршруту обнаружено при осаждении поливанадата калия из водной среды. Топохимический маршрут осуществляется при превращении аморфного трикальцийфосфата в гидроксипатит. В этом случае, судя по данным электронной микроскопии высокого разрешения,

в объеме каждой первичной аморфной наночастицы сравнительно медленно формируется множество кристаллических наночастиц, объединение и когерентное срастание которых приводит к нанокристаллам гидроксиапатита [30]. При этом межзатомные расстояния в гидроксиапатитных нанокристаллах практически не отличаются от расстояний в реперных монокристаллах. В объеме нанокристаллов не удалось заметить дислокаций, т. е. нанокристаллы отличаются малой структурной разупорядоченностью. Вместе с тем они существенно морфологически разупорядочены и со временем изменяют свою форму от пластин толщиной около 1 нм до изометричных гексагональных призм, типичных для крупнокристаллического гидроксиапатита.

Малая структурная разупорядоченность нанокристаллов гидроксиапатита, по-видимому, является следствием относительно медленного их образования. Если же нанокристаллы образуются быстро, то их разупорядоченность, как правило, высока.

Вакансионная разупорядоченность

Одной из причин структурной разупорядоченности нанокристаллов является образование ростовых вакансий. При росте кристаллов часть узловых положений их кристаллической решетки остается вакантной. Это приводит к тому, что плотность растущих кристаллов меньше, чем нерастущих, а самодиффузия в их объеме происходит интенсивнее, чем при тепловом равновесии. В частности, плотность микрокристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вскоре после завершения их роста на 4–5% меньше, чем у совершенных кристаллов, причем обусловлено данное уменьшение именно ростовыми вакансиями, что доказано методом позитронной дефектоскопии [31]. А у растущих нанокристаллов BaSO_4 коэффициент самодиффузии на 4–8 порядков больше, чем при равновесии [32].

Простейшая трактовка данных фактов применительно к нанокристаллам, растущим по механизму послойного роста в пересыщенном растворе, такова. При послойном росте двумерные кластеры редко зарождаются, но быстро распространяются по поверхности кристалла. В процессе разрастания каждый кластер захватывает избыточное количество растворителя, а значительное количество узловых положений в его решетке остается вакантным. Затем происходит упорядочение кластера, и его свойства приближаются к свойствам приповерхностного монослоя совершенного

нанокристалла. Упорядочение происходит относительно быстро до тех пор, пока поверхность кристалла не покрывает следующий кластер. При таком покрытии молекулы данного кластера теряют подвижность, и его упорядочение резко замедляется. В результате этого в объем кристалла переходят растворитель и вакансии, которые находились в данном кластере в момент покрытия.

В период τ времени между покрытиями какого-либо участка поверхности данным и следующим кластерами доля W вакантных узловых положений на участке изменяется со скоростью

$$\frac{dW}{dt} = v_{SL}W_L + v_{SM}(1 - W_L - W) - vW \quad \text{при } t = 0 \div \tau = a/G,$$

где v_{SL} и v_{SM} — вероятности ухода молекул растворителя и основного вещества из приповерхностного монослоя в раствор в единицу времени; W_L — доля узловых положений, занятых растворителем; v — вероятность заполнения вакансий в единицу времени; a — толщина монослоя.

При этом

$$W(0) = W_0, \quad W_L(0) = W_{L0}, \quad v = \omega_L C_L + \omega_M C_M + v_V,$$

$$\frac{dW_L}{dt} = \omega_L C_L W - v_{SL} W_L,$$

где W_0 и W_{L0} — доли вакантных и занятых растворителем узловых положений тотчас после покрытия участка данным кластером, ω_L и ω_M — частоты перехода молекул растворителя и основного вещества из единицы объема раствора в вакансии монослоя, C_L и C_M — концентрации растворителя и основного вещества в растворе, v_V — вероятность ухода вакансии в объем нанокристалла в единицу времени.

В момент τ величины W и W_L достигают значений $W(\tau)$ и $W_L(\tau)$, определяющих концентрацию вакансий и молекул растворителя, перешедших в объем кристалла,

$$W_L = \chi_W(G)W(\tau), \quad W_{LT} = \chi_L(G)W_L(\tau),$$

где $\chi_W(G)$ и $\chi_L(G)$ — функции, характеризующие поведение вакансий и растворителя непосредственно при покрытии данного участка следующим кластером.

Из изложенного следует, что если выполняется условие

$$v_{SL} \gg \omega_L C_L, \quad v_{SM},$$

так что при равновесии кристалл практически не содержит растворителя, то

$$W_T = \chi_W(G) [W_E + (W_0 + \Phi - W_E)e^{-(v+v_{SM})a/G} - \Phi e^{-v_{SL}a/G}], \quad (10.17)$$

где $W_E = v_{SM}/(v + v_{SM})$ — равновесная концентрация вакансий в монослое, $\Phi = W_{L0}(v_{SL} - v_{SM})/(v_{SL} - v_{SM} - v)$.

Согласно соотношению (10.17), при высоких пересыщениях, когда выполняется условие

$$G \sim a/v_{SL} \gg a/(v+v_{SM}), \quad (10.18)$$

концентрация вакансий в кристалле растет по мере уменьшения G . В таких условиях при $\chi_W(G) = \chi_W$

$$W_T = \chi_W [W_0 + \Phi (1 - e^{-v_{SL}a/G})].$$

При условии (10.18) изменение количества вакансий в кристалле определяется уходом растворителя из монослоя, а по мере снижения G возможности для такого ухода возрастают.

При уменьшении скорости роста до уровня, при котором

$$G \sim a/(v + v_{SM}),$$

концентрация W_T начинает уменьшаться с уменьшением G , приближаясь к равновесной. При этом

$$W_T = \chi_W [W_E + (W_0 + \Phi - W_E)e^{-(v+v_{SM})a/G}],$$

так что коэффициент вакансионной разупорядоченности равен

$$Z(W, t) = (W_0 + \Phi - W_E) e^{-(v+v_{SM})a/G}.$$

Как видно, в рамках данной модели вакансионная разупорядоченность растущего кристалла при уменьшении скорости роста изменяется немонотонно. При больших скоростях концентрация вакансий растет по мере снижения G вследствие освобождения узловых положений, занятых молекулами растворителя. При малых же скоростях концентрация вакансий понижается при уменьшении G вследствие заполнения избыточных вакансий молекулами основного вещества. Соответственно увеличивается, а потом падает коэффициент вакансионной разупорядоченности. Однако это не означает, что по мере замедления роста немонотонно изменяется и полный коэффициент разупорядочения $Z(X_i, t)$. Увеличение коэффициента $Z(W, t)$ при больших G сопровождается снижением коэффициента разупорядочения состава кристалла, связанного с выбросом неравновесно захваченного растворителя.

Упорядочение состава частиц

При быстром росте нанокристаллы захватывают избыточное количество тех примесей, равновесный коэффициент сокристаллизации которых меньше единицы, и недобирает необходимого количества примесей, у которых он превышает единицу. В частности, нанокристаллы $BaSO_4$ и их агломераты, формирующиеся в водных средах при смешивании растворов K_2SO_4 и $BaCl_2$, захватывают значительные избыточные количества воды, KCl и K_2SO_4 . Эти примеси, имеющие малый коэффициент сокристаллизации, со временем выбрасываются в среду. Для этого при среднем размере нанокристаллов $\bar{l} = 100$ нм и измеренном экспериментально коэффициенте диффузии примеси в объеме частиц $D_{SS} = 10^{-20}$ м²/с требуется время порядка

$$\tau = \bar{l}^2 / D_{SS} = 10^6 \text{ с.} \quad (10.19)$$

Соотношение (10.19) характеризует длительность периода упорядочения примесного состава вещества.

Процесс упорядочения примесного состава можно упрощенно представить следующим образом. На стадии зарождения и роста каждая частица адсорбирует любую примесь в соответствии с изотермой адсорбции

$$\theta_A = B_A C_P / [1 + B_A C_P + B_M C_M],$$

где θ_A — доля адсорбционных центров, занятых молекулами примеси, C_P и C_M — концентрации примеси и основного вещества в среде вблизи частицы, B_A — коэффициент адсорбции примеси, B_M — коэффициент самоадсорбции основного вещества.

Двумерные кластеры, образующиеся на поверхности частицы, при разрастании по поверхности захватывают часть адсорбированной примеси, в результате чего тотчас после отложения нового монослоя каждый его участок содержит примесь в концентрации

$$C_{S0} = \chi_A(G) \theta_A.$$

Здесь $\chi_A(G)$ — функция, характеризующая взаимодействие примеси с разрастающимся кластером. После отложения данного монослоя молекулы примеси в течение времени $\tau = a/G$ имеют возможность уйти в адсорбционный слой, а затем в среду. В то же время в монослой из адсорбционного слоя может перейти дополнительное количество примеси. В результате через время τ после отложения монослоя концентрация примеси на каждом его участке может измениться до значения

$$C_{S\tau} = C_{S0} \chi_\tau(G),$$

где $\chi_\tau(G)$ — функция, характеризующая перераспределение примеси между монослоем и средой после его отложения. В момент τ данный участок монослоя покрывается следующим монослоем, т. е. замуровывается в объеме частицы. При этом концентрация примеси на данном участке изменяется до

$$C_S = C_{S\tau}\chi_S(G),$$

где $\chi_S(G)$ — функция, отражающая процесс вытеснения примеси с данного участка новым монослоем.

В момент замуровывания молекулы примеси теряют подвижность, в результате чего замурованная примесь остается в объеме частицы до конца стадии зарождения и роста, так что

$$\frac{dm_A}{dt} = 4\pi \int_0^\infty G l^2 C_S \varphi(X_i, t) dX_i.$$

Здесь m_A — количество примеси, захваченной частицами на стадии зарождения и роста.

Функции $\chi_A(G)$, $\chi_\tau(G)$ и $\chi_S(G)$ в общем виде неизвестны. В некоторых системах выполняются условия

$$B_A C_P \ll 1, \quad B_M C_M \ll 1, \quad \chi_A(G) = \chi_A = \text{const}, \quad \chi_S(G) = 1, \quad \omega_S \neq \omega_S(G), \\ C_S = [K_E + (\chi_A B_A - K_E) \exp(-\omega_S a / G)] C_P,$$

где $K_E = \omega_L / \omega_S$ — коэффициент равновесного распределения примеси между приповерхностным монослоем данной частицы и средой, ω_L и ω_S — вероятности перехода молекулы примеси из среды в монослой и из монослоя в среду в единицу времени.

Из изложенного следует, что в открытой системе, в которой состав среды поддерживается неизменным, показатель разупорядоченности примесного состава частиц равен

$$Z(C_S, t) = \left(\frac{\chi_A B_A}{K_E} \right)^2 \exp(-2\omega_S a / G). \quad (10.20)$$

А если скорость роста слабо зависит от l , то

$$Z(C_S, t) = Z(t). \quad (10.21)$$

В случае закрытой системы формулы (10.20) и (10.21) характеризуют разупорядоченность частиц в «момент», когда концентрация среды близка к C_p , а скорость мало отличается от G .

Изложенное выше иллюстрирует проявление распространенной особенности развития наносистем, состоящей в запаздывании упорядочения по сравнению с укрупнением частиц. На стадии роста частицы конкурируют за растворенное вещество и преимущество имеют те из них, которые укрупняются быстрее. Однако быстро ра-

ствующие частицы оказываются более разупорядоченными. Упорядочение состава и структуры частиц в основном происходит на стадии созревания, когда частицы выбрасывают неравновесно захваченные примеси и «залечивают» ростовые дефекты структуры.

10.5. Усложнение и деградация наносистем

Эксперименты указывают на то, что в процессе образования нанодисперсного вещества система усложняется [34–40]. Так, число наночастиц в ее объеме увеличивается. Появляются аморфные и кристаллические частицы, причем кристаллы принимают разнообразную форму. Появляются агломераты, часть которых приобретает иерархическую структуру. В объеме наночастиц накапливаются самые разнообразные примеси и структурные дефекты, не свойственные равновесным кристаллам. Если показателем сложности системы считать число параметров $\{X_{ij}\}$, однозначно характеризующих состояние частиц, то можно констатировать, что к концу стадий роста и агломерации система становится максимально сложной. При созревании и упорядочении состава и структуры частиц показатель сложности системы уменьшается, если внешние воздействия на систему не препятствуют этому.

Уменьшению сложности системы способствует тот факт, что любое вещество находится там, где оно образовалось, лишь ограниченное время. Рано или поздно оно оказывается в системе, среда которой недосыщена по отношению к данному веществу. В техногенных системах это происходит вследствие извлечения вещества из реактора, а в природных системах — в результате разбавления среды. Тотчас после того как среда оказалась недосыщенной, начинается испарение или растворение частиц. Испарение (растворение) может протекать с предельно малой скоростью, но эта скорость конечна. Поэтому если вещество находится в недосыщенной газовой среде, то через определенное время оно полностью перейдет в пар. Это время соизмеримо с величиной t_k , определяемой соотношением

$$l_M = \frac{v_0}{\sqrt{2\pi m_0 k T}} \int_0^{t_k} (P_\infty - P) \beta(t) dt, \quad (10.22)$$

где m_0 — масса молекулы, P_∞ — давление насыщенного пара при температуре среды T , P — парциальное давление пара данного вещества в среде в момент t , $\beta(t)$ — функция, характеризующая тор-

можение испарения наночастиц адсорбированными молекулами среды или окружающими телами.

Величина $\beta(t)$ может быть снижена путем введения специальных добавок, которые образуют экранирующие молекулярные слои на поверхности наночастиц [34]. Величина $\beta(t)$ понижается также при введении наночастиц в пористые тела [35] или при нанесении наночастиц на подложки, препятствующие их испарению [36]. Однако всегда $\beta(t) > 0$. Поэтому при $P < P_\infty$ время существования любых наночастиц конечно. А так как условие $P < P_\infty$ выполняется повсеместно, то можно заключить, что типичный эволюционный маршрут вещества, полученного из пересыщенного пара и не подвергнутого химическим превращениям, таков.

В паре, давление которого удовлетворяет условию (10.11) при $P/P_\infty = C_0/C_\infty$, происходит зарождение и рост множества наночастиц. В результате этого давление пара снижается до уровня

$$P = P_\infty \exp[l_H / (l_R + l_0)]$$

за время t_1 (формула 10.8). В момент t_1 пар начинает уходить из системы, в результате чего давление пара снижается до уровня, который случайным образом изменяется во времени вокруг неизменного среднего значения \bar{P} . Вследствие снижения давления пара наночастицы испаряются, причем полное испарение всех наночастиц при $\beta(t) = \beta$, согласно соотношению (10.22), происходит за время

$$t_K = \frac{l_M (2\pi m_0 k T)^{1/2}}{v_0 (P_\infty - \bar{P}) \beta}.$$

По-видимому, возможны и циклические маршруты, один из которых может быть реализован при следующих условиях.

Насыщенный пар объемом V_0 сжимается до объема V_1 , при котором концентрация пара C соответствует условию (10.11), и удерживается при $V_1 = \text{const}$ и постоянной температуре в течение времени t_1 . Затем система расширяется до исходного объема V_0 и выдерживается в течение времени t_K при $V_0 = \text{const}$ и исходной температуре.

Если при $t > t_1$ в систему поступает реагент, который способен вступать в топохимическую реакцию с наночастицами, причем его концентрация в среде оказывается достаточной для насыщения среды продуктом реакции, то наночастицы подвергаются «химической деградации». Каждая наночастица покрывается слоем продукта реакции, который постепенно распространяется по ее объему.

Таким образом, экспериментальный материал о наносистемах позволяет составить представление о том, какие явления и процессы сопутствуют образованию, упорядочению и деградации наносистем. Ясно, что закрытые системы развиваются немонотонно. На стадиях зарождения, роста и агломерации морфологическое и структурное разнообразие расширяется, а на стадиях созревания и структурного упорядочения — сужается. На начальном этапе развития закрытые наносистемы разупорядочиваются, а на конечном — упорядочиваются. В открытых системах эволюция, как правило, ведет к исчезновению наночастиц. В системах любого вида направленное изменение состояния частиц происходит на фоне значительных флуктуаций скорости процессов, причем масштаб таких флуктуаций намного больше молекулярного. В результате этого изменение функции распределения частиц по параметрам состояния происходит в соответствии с уравнением типа Фоккера—Планка. Данный факт может служить фундаментом для формулирования основного уравнения физико-химической эволюции наносистем на базе уравнения (10.6).

Литература

1. *Roco M. C., Williams R. S., Alivisatos P.* Nanotechnology Research Directions, I. W. G. N. Workshop Report., Dordrecht, Kluwer Acad. Publ., 2000.
2. *Edelstein A. S., Camarata R. C.* Nanomaterials: Synthesis, Properties and Application. Bristol and Philadelphia, Inst. Physics Publ., 1996.
3. *Melikhov I. V., Bozhevolnov V. E. J.* Nanoparticle Res., 2003, **5**, 465.
4. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986.
5. *Казакова И. В., Гадияк Г. В.* Хим. физика, 1997, **16**, № 2, 118.
6. *Volmer M.* Kinetik der Phasenbildung. Dresden—Leipzig. Nh. Steinkopffverb., 1939.
7. *Мелихов И. В., Козловская Э. Д., Кутепов А. М.* и др. Концентрированные и насыщенные растворы. — М.: Наука, 2002.
8. *Комаров В. Ф., Северин А. В., Мелихов И. В.* Кристаллография, 2000, **45**, 364.
9. *Мелихов И. В., Комаров В. Ф., Козел Ю. А.* Коллоидн. журн., 1988, **49**, 690.
10. Баларев Д. Строеж на реалнокристалните системи. София, Наука и изкуство, 1964.
11. *Юшкин Н. П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, Коми ФАН СССР, 1971.
12. *Мелихов И. В., Печников В. Г.* Журн. физ. химии, 1970, **44**, 2239.
13. *Мелихов И. В., Китова Е. Н., Каменская А. Н.* и др. Коллоидн. журн., 1997, **59**, 78.
14. *Михеев Н. Б., Мелихов И. В., Каменская А. Н.* Радиохимия, 1997, **39**, 523.
15. *Мелихов И. В., Баронов С. Б., Бердоносоев С. С.* Журн. физ. химии, 2004, **78**, 1794.

16. *Melikhov I. V., Kozlovskaya E. D., Berliner L. B., Prokofiev M. A.* J. Colloid Interface Sci., 1987, **117**, 1.
17. *Мелихов И. В.* Журн. физ. химии, 1989, **63**, 476.
18. *Берлинер Л. Б., Мелихов И. В.* Теор. основы хим. технол., 1985, **19**, 24.
19. *Мелихов И. В., Небылицын Б. Д.* Рост кристаллов, Изд-во Ереванского ун-та, 1977, **12**, 103.
20. *Тодес О. М., Себалло В. А., Гольцикер А. Д.* Массовая кристаллизация из растворов. — Л.: Химия, 1984.
21. *Singer P. H.* Semiconductor International, 1998, **21**, 111.
22. *Melikhov I. V., Vucovic G.* Radiochim. Acta, 1998, **77**, 83.
23. *Мелихов И. В., Присяжнюк В. А.* Кристаллография, 1978, **23**, 595.
24. *Vozhevolnov V. E., Ivanov L. N., Kozlov V. K.* et al. Phys. Status Solidi B, 1976, **78**, 483.
25. *Карелин В. В., Орлов Ю. Н., Божевольнов В. Е., Иванов Л. Н.* Вест. Моск. ун-та, сер. 2, химия, 1981, **22**, 63.
26. *Алешин В. И., Божевольнов В. Е., Иванов Л. Н., Карелин В. В.* Изв. АН СССР, 1986, **50**, 571.
27. *Melikhov I. V., Podkorov V. M., Plyin V. A., Kozlovskaya E. D.* Chem. Eng. Sci., 1996, **51**, 671.
28. *Kaishev R., Budevski E.* Contemp. Phys., 1967, **8**, 489.
29. *Wright J. D., Sommerdijk N. A. J. M.* Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications. New York, Taylor and Francis, 2001.
30. *Суворова Е. И., Попак Л. Е., Комаров В. Ф., Мелихов И. В.* Кристаллография, 2000, **45**, 1520.
31. *Мелихов И. В., Китова Е. Н., Горбачевский А. Я.* и др. Журн. физ. химии, 1993, **67**, 75.
32. *Мелихов И. В., Вукович Ж., Небылицын Б. Д.* Журн. физ. химии, 1972, **46**, 1952.
33. *Мелихов И. В., Меркулова М. С.* Сокристаллизация. — М.: Наука, 1975.
34. *Ajayan P. M., Schlager L. S., Braun P. V.* Nanocomposite Science and Technology. Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2003.
35. *Mann S.* Biomineralization: Principle and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry. Oxford, Oxford Univ. Press, 2002.
36. *Whitesides G. M., Mathias J. P., Seto C. T.* Science, 1991, **254**, 1312.
37. *Мелихов И. В., Келебеев А. С.* Кристаллография, 1979, **24**, 410.
38. *Melikhov I. V., Kelebeev A. S., Vacic S. J.* Colloid Interface Sci., 1986, **53**, 784.
39. *Мелихов И. В., Белоусова М. Я., Руднев Н. А., Булудов Н. Т.* Кристаллография, 1974, **19**, 784.
40. *Комаров В. Ф., Чалиян А. Г., Мелихов И. В.* Журн. неорг. химии, 1966, **41**, 533.

Глава 11

Некоторые итоги

Результаты экспериментов и наблюдений за природными явлениями свидетельствуют о том, что эволюция твердого вещества — это совокупность множества параллельных и последовательных процессов с прямыми и обратными перекрестными связями. В каждой системе вещество эволюционирует по-своему, причем в любой из них в зависимости от условий фазообразования вещество может развиваться по разным маршрутам. Однако каждый маршрут можно рассматривать как разновидность единого эволюционного маршрута. Отдельные его этапы могут быть сокращены или вытеснены соседними этапами, но в какой-то мере все они присутствуют при любом фазообразовании. Последовательность этапов представлена на схеме (см. рис. 2.1). Таким образом, эволюцию твердого вещества можно определить как последовательность этапов зарождения, роста, спонтанного упорядочения структуры и состава первичных частиц, остальдова созревания, агломерации и упорядочения агломератов, а затем химической деградации, растворения или испарения вплоть до полного исчезновения.

11.1. Роль пересыщения

Для того чтобы вещество образовалось, материнская среда должна быть пересыщена (переохлаждена). Природные и техногенные источники пересыщения действуют повсеместно. Например, в химической промышленности функционируют сотни тысяч таких источников. Каждый из них на некоторое время делает пересыщенным раствор или пар в объеме реакторов, в выбросах термальных вод, в снегоносных облаках и т. д. За это время там зарождаются и растут частицы данного вещества. Рост частиц приводит к снижению пересыщения материнской среды. В закрытых системах пересыщение начинает снижаться тотчас после индукционного периода. В открытых системах оно некоторое время может поддерживаться, но это не продолжается неограниченно долго, так что и там фазообразование вскоре завершается. Далее сформировавшееся вещество рано или поздно оказывается в недосыщенной для себя среде. В промышленности это происходит при извлечении вещества из реактора, а в природе — при разбав-

лении материнской среды потоками воды и воздуха. Оказавшись в недосыщенной среде, вещество начинает испаряться или растворяться. При этом, если спонтанное упорядочение не успело реализоваться, последовательность процессов в значительной мере обращается: агломераты распадаются на фрагменты, которые уменьшаются в размерах, а при длительном контакте с ненасыщенной средой — исчезают. Таков эволюционный маршрут всех твердых тел. Многие из них в заметной степени испаряются или растворяются только за «космические» интервалы времени, но макрокристаллы, например, иода и газовых гидратов испаряются на воздухе за сутки. Учитывая это, пересыщение среды можно рассматривать как одно из проявлений движущей силы эволюции. При $\xi > 0$ твердое вещество прогрессирует, при $\xi < 0$ — деградирует, а при $\xi \rightarrow 0$ прекращает эволюционировать, вплотную приближаясь к равновесию.

Однако роль пересыщения неоднозначна. При увеличении пересыщения резко возрастают скорости зарождения и роста частиц, причем скорость зарождения в большей степени, чем скорость роста. Вследствие этого в средах с высоким пересыщением образуются высокодисперсные вещества, причем их частицы имеют повышенную ростовую дефектность вплоть до полной аморфизации. Такие вещества близки к предельно разупорядоченным из-за высокого пересыщения среды. Если же пересыщение среды невелико, то оно способствует упорядочению системы. Как отмечалось выше, каждая частица имеет собственную растворимость, причем более мелкие и дефектные частицы более растворимы, чем крупные частицы с совершенной структурой. В результате этого среда оказывается более пересыщенной по отношению к крупным и совершенным частицам, чем мелким и дефектным. И если воздействия на систему таковы, что пересыщение возрастает на этапе спонтанного упорядочения, то в системе преимущественно растут крупные и совершенные частицы. Если же пересыщение становится отрицательным, то более мелкие и дефектные частицы растворяются в первую очередь. А если у крупных частиц к тому времени сохранились дефектные участки, то они «вытравливаются».

На рис. 11.1 приведен снимок кристалла фторопатита, который 15 мин выдерживали в растворе 38%-й фосфорной кислоты при 333 К. До контакта с раствором кислоты кристалл содержал дефектные участки, вместо которых под влиянием кислоты форми-

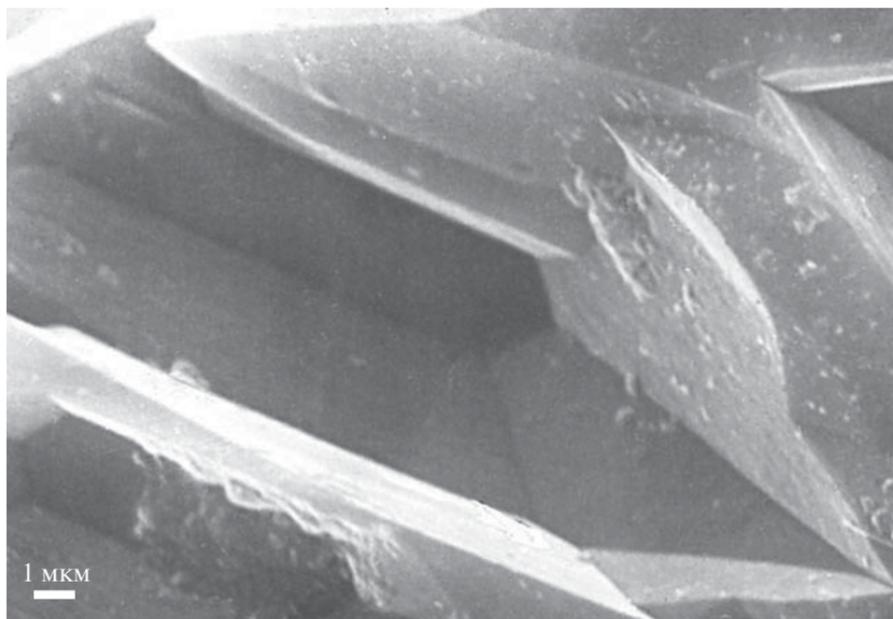


Рис. 11.1. Ямки травления на поверхности кристалла природного фторапатита.

ровались ямки травления с правильной огранкой, т. е. кристалл стал более упорядоченным. Этот пример, как и множество фактов, приведенных ранее, подтверждает, что пересыщение среды является одним из главных стимулов эволюции твердого вещества.

На рис. 11.2 приведены результаты определения скорости роста крупных кристаллов веществ с разной растворимостью при одинаковом пересыщении [1]. Эти результаты получены при разных составах среды и температурах. Однако состав и температура влияют на рост через растворимость вещества, причем такое влияние становится наиболее явным, если растворимость представлена в виде мольной доли X_p молекул фазообразующего вещества в насыщенном растворе. Данный факт можно трактовать как указание на то, что высокое пересыщение способствует росту кристаллов еще и вследствие того, что повышает абсолютную концентрацию фазообразующего вещества в среде. Это позволяет предположить, что скорость направленного изменения основных параметров состояния частиц в процессе эволюции можно представить в виде

$$G_i = G_{i0} X_p^q [(\xi + 1)q - 1] Z(X_i),$$

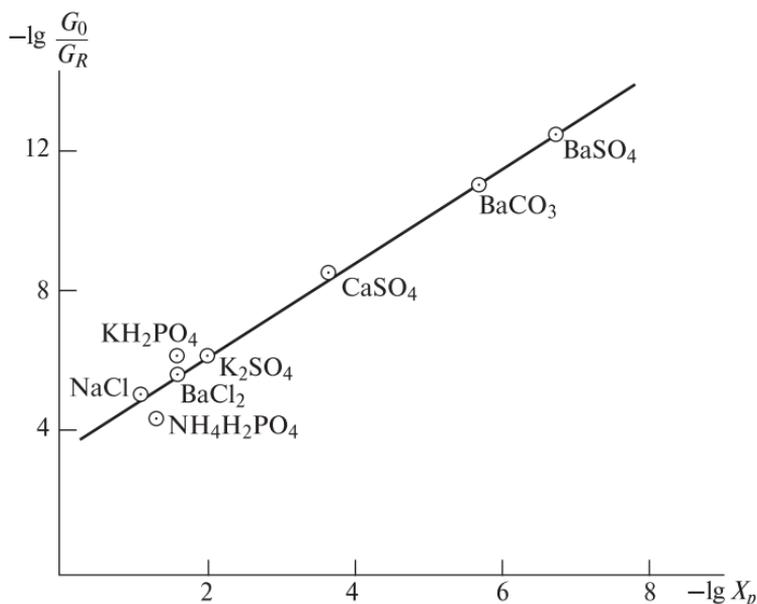


Рис. 11.2. Данные о скорости роста кристаллов различных солей в водном растворе стандартного пересыщения. G_0 — характеристическая скорость роста, G_R — нормирующий параметр.

где G_{i0} — скорость в стандартных условиях, q — показатель чувствительности процесса к концентрации фазообразующего вещества в среде, $Z(X_i)$ — функция, слабо зависящая от пересыщения.

11.2. Варибельность систем

Экспериментально установлено, что получить вещество, состоящее из одинаковых частиц, практически невозможно. Если удастся сблизить их размеры, то не удастся одновременно с этим сделать одинаковым содержание примесей и дефектов в объеме частиц. Чтобы сделать частицы одинаковыми, необходимо исключить влияние случайных факторов на их развитие, а это невозможно. Частицы любого вещества зарождаются неодновременно и растут с флуктуирующей скоростью, вследствие чего каждая частица своеобразно откликается на внешние воздействия и по-разному деградирует. Конечно, своеобразие поведения частиц не столь велико, чтобы каждую из них нельзя было однозначно отнести к дан-

ному веществу, но различие их свойств оказывается важным эволюционным фактором.

В процессе эволюции реализуется тенденция к выравниванию свойств частиц, что отражается в функции их распределения $\varphi(X_1, t)$ по состояниям. Изменение функции распределения, являющейся главной характеристикой твердой фазы, служит мерой интенсивности эволюционного процесса. В каждой системе эта функция изменяется по-своему, что было на ряде примеров показано выше. Однако любое ее изменение регламентируется законами сохранения массы, энергии и числа частиц, находящихся в системе. При этом, судя по опытным данным, условию сохранения числа частиц можно придать вид основного эволюционного уравнения.

Основное эволюционное уравнение

Практически во всех системах, которые исследованы достаточно детально, направленное изменение свойств вещества являлось результатом сложения флуктуаций скорости изменения состояния частиц. Этот факт отражают уравнения (7.1) и (9.13), которые в сокращенной форме можно записать в виде

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = - \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial X_i} \left[G_{1i} \varphi - \sum_{j=1}^p \frac{\partial}{\partial X_j} (G_{2j} \varphi) \right] + B - \lambda \varphi. \quad (11.1)$$

Уравнение (11.1) можно рассматривать как условие сохранения числа реализованных состояний частиц системы. Оно отражает представление о том, что каждая частица переходит в данное состояние в результате непрерывного «блуждания в пространстве свойств», а уходит из данного состояния в результате дискретных переходов в другие состояния. При этом результаты сложения непрерывных блужданий частиц характеризуют величины G_{1i} , а сами блуждания — величины G_{2j} . Дискретный уход частиц из данного состояния характеризует величина λ , а дискретный уход частиц из других состояний с последующим попаданием в данное состояние — величина B .

Уравнение (11.1) не дает возможность описать какой-либо конкретный процесс, так как для такого описания нужна информация о зависимости входящих в него величин от параметров состояния частиц и свойств среды. Данное уравнение лишь указывает на то, что для описания любого множества изменяющихся во времени тел необходимо учитывать возможность направленных и случайных, непрерывных и дискретных изменений в их состоянии. Это уравне-

ние дает также возможность, используя информацию об аналогичных системах, дать априорное ориентировочное описание возможной эволюции данной системы, а следовательно, выбрать оптимальный путь ее исследования. Учитывая это, уравнение (11.1) можно считать основным эволюционным уравнением. Многочисленные примеры успешного использования упрощенных вариантов данного уравнения приведены в предыдущих главах.

Эти примеры относятся к системам, в которых состояние частиц определяется только их размером или содержанием примесей. Но уравнение (11.1) предполагает описание и более сложных систем, в которых частицы или участки системы характеризуются множеством параметров состояния. Судя по выводу данного уравнения, приведенному в гл. 9, его целесообразно использовать в детерминированно-стохастически эволюционирующих системах при относительно медленном изменении параметров внутреннего состояния частиц, при котором можно ограничиться двумя членами суммы при аддитивности непрерывных и дискретных изменений состояния частиц, дающей возможность включить в рассмотрение источник и сток в качестве слагаемых. По-видимому, эти условия выполняются достаточно часто. Поэтому с помощью уравнения (11.1) удастся описать изменение распределения выбросов химического завода по мере его «старения», распределение аппаратов химических производств по производительности и т. д. [2].

Масштаб флуктуаций

Многочисленные экспериментальные данные указывают на то, что амплитуда и длительность флуктуаций скоростей процессов возрастает по мере увеличения размера частиц. В результате этого кластеры в парах металлов, нанокристаллы в высокопересыщенных водных растворах и микрокристаллы имеют соизмеримые коэффициенты

$$Z_X = G_{qi} / (G_{1i} \bar{X}_i).$$

Данные коэффициенты, которые можно назвать показателями вариабельности, остаются соизмеримыми, несмотря на то что размер частиц при переходе от кластеров к микрокристаллам увеличивается на 6–7 порядков.

Ранее отмечалось, что при выделении некоторых веществ из водных сред показатели вариабельности остаются неизменными или изменяются незначительно в процессе выделения, причем

значения Z_x у первичных частиц, первичных и вторичных агломератов могут быть почти одинаковыми. Например, в случае гидроксиапатита

$$Z_x = 0,25 \pm 0,05.$$

Это проявляется в том, что интегральные функции распределения первичных кристаллов и агломератов гидроксиапатита, нормированные на средний размер соответствующих форм, практически совпадают. Постоянство показателя Z_x в процессе образования первичных частиц и агломератов указывает на то, что масштаб флуктуаций линейно возрастает по мере укрупнения частиц независимо от того, как они укрупняются. У гидроксиапатита такая линейность наблюдается в широком интервале размеров (от 10 нм до 20 мкм). У $BaSO_4$ и $BaCO_3$ линейность обнаружена при размерах от 20 нм до 10 мкм, у $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ — в интервале 0,1–100 мкм и т. д. По-видимому, линейно-вариабельные системы достаточно широко распространены.

Флуктуационное ускорение фазообразования

Расчеты, проведенные на основе описанных выше моделей фазообразования, показали, что если частицы на стадии роста укрупняются с малыми флуктуациями скорости укрупнения, то вещество выделяется из среды медленнее, чем при больших флуктуациях. На это указывают результаты расчета флуктуационного роста множества нанокристаллов в закрытой изотермической системе. При таком росте, как показано в работе [3], выполняется условие

$$\tau_{0,5} = \tau_0 / (1 + B_1 Z_x), \quad (11.2)$$

где τ_0 — период времени, за который суммарная масса кристаллов достигла бы половины от максимальной, если бы они укрупнялись без флуктуаций скорости роста, B_1 — численный множитель, принимающий значения от 0,8 до 1,3 в зависимости от того, каков вклад гомогенного и гетерогенного зарождения в процесс.

Соотношение (11.2) количественно характеризует эффект ускорения процесса вследствие флуктуаций скорости роста частиц. Данное ускорение невелико, но может оказать существенное влияние на систему, в которой существует конкуренция между параллельными процессами. При прочих равных условиях в конкуренции «выигрывает» тот процесс, который протекает с более значительными флуктуациями скорости изменения свойств частиц.

11.3. Фазообразование как форма самоорганизации

Если под самоорганизацией понимать образование упорядоченных структур, т. е. накопление в системе атомов, параметры состояния которых находятся в однозначной функциональной связи друг с другом, то фазообразование можно считать формой самоорганизации. Уровень такой самоорганизации можно охарактеризовать суммой коэффициентов вариации всех параметров состояния частиц, удовлетворяющей условию

$$\chi = 1 - \frac{1}{pN_0} \sum_{i=1}^p \int_{X_{0i}}^{X_{Mi}} (X_i / \bar{X}_i - 1)^2 \varphi(X_i, t) dX_i, \quad (11.3)$$

где χ — степень упорядоченности системы.

У полностью упорядоченной фазы ($\chi \rightarrow 1$) функция распределения частиц по состояниям близка к дельта-функции

$$\varphi(X_i, t) \rightarrow N_0 \delta(\bar{X}_1) \dots \delta(\bar{X}_p).$$

Для полностью разупорядоченной фазы получаем

$$\varphi(X_i, t) \rightarrow \frac{N_0}{\prod_{i=1}^p (X_{Mi} - X_{0i})}.$$

В соответствии с условием (11.3), самоорганизация твердой фазы, т. е. ее переход к состоянию $\chi \rightarrow 1$, происходит со скоростью

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = - \frac{1}{pN_0} \sum_{i=1}^p \int_{X_{0i}}^{X_{Mi}} \left(\frac{X_i}{\bar{X}_i} - 1 \right)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} dX_i.$$

Эта скорость определяется решением уравнения (11.1) при крайних условиях, отражающих особенности энерго-массообмена системы с внешней средой. Если крайние условия обеспечивают «залповое» создание пересыщения в начале процесса, после чего система становится закрытой или даже изолированной от внешней среды, то упорядочение происходит в результате переноса веществ и энергии в объеме системы (консервативная самоорганизация [4]). Если же вещества и энергия непрерывно подводятся к системе в процессе фазообразования, то упорядочение осуществляется в виде диссипативных структур (диссипативная самоорганизация [5]). Некоторые из них были упомянуты в гл. 8, из которой следует, что описание диссипативной самоорганизации не требует каких-либо допущений, кроме требования сохранения энергии, массы и числа частиц. В главе 8 бы-

ло показано, что при самоорганизации могут формироваться периодические структуры типа колец Лизеганга и колебаний числа кристаллов в проточных реакторах непрерывного действия. Из уравнения (11.1) следует, что периодические структуры могут появиться во всех системах, если дискретный и непрерывный источники частиц в данном состоянии имеют почти такую же мощность, как и стоки частиц из данного состояния. Тогда конкуренция между источниками и стоками может приводить к тому, что то источники доминируют над стоками, то стоки над источниками. Результатом такого чередования являются периодические структуры. Пример более сложной формы самоорганизации, сочетающей периодичность с аperiodичностью, приведен на рис. 11.3. Там изображена трубчатая макрочастица аморфного оксида алюминия Al_2O_3 , спонтанно образовавшаяся при термогидролизе слоя кристаллов $AlCl_3$ в парах воды [6].

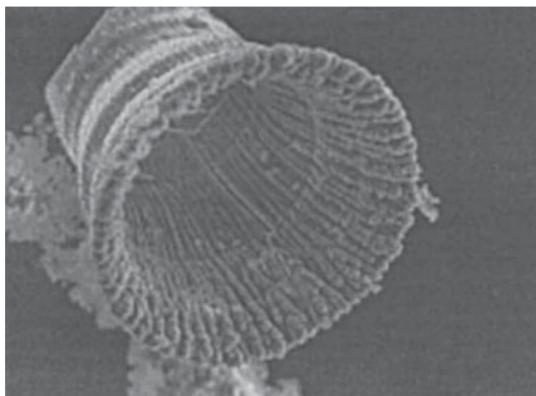


Рис. 11.3. Фрагмент трубчатой частицы аморфного оксида алюминия, которая спонтанно сформировалась при термогидролизе кристаллов $AlCl_3$, образующих насыпной слой.

11.4. Глобальный маршрут эволюции твердого вещества

По-видимому, твердое вещество эволюционирует в Галактике по следующему маршруту.

Первые твердые тела появились в Галактике, после того как образовались первые звезды и вокруг них сформировалось газовое облако, состоящее из атомов, которые синтезировались в недрах звезд

ды и выбрасывались в околозвездное пространство. Когда количество атомов в облаке стало достаточно большим, а его температура в достаточной мере понизилась, в облаке начали зарождаться и расти наночастицы различных веществ.

При этом действовал механизм молекулярного отбора, в результате которого в облаке накапливались наночастицы твердых растворов с небольшим числом компонентов или даже индивидуальных веществ. Наночастицы укрупнялись путем присоединения атомов и молекул газа и объединялись в агрегаты, часть которых в дальнейшем распадалась, а часть укрупнялась путем присоединения новых наночастиц. При этом вероятность распада крупных агрегатов была значительно меньше, чем мелких. Поэтому из множества агрегатов облака постепенно выделялась группа «лидеров», которые укрупнялись значительно быстрее всех остальных, превращаясь в упорядоченные макроскопические тела. Они собирали более мелкие частицы, как это делает сейчас Земля, собирая не менее миллиона твердых частиц ежегодно. Макроскопические тела, перемещаясь со скоростью до 20–500 км/с, рассеивались в пространстве, наполняя его космической пылью.

Макротела изначально содержали значительное количество радионуклидов. При распаде радионуклидов в объеме тел появлялись радиационные дефекты и происходил разогрев тел. Макротела разогревались также из-за тепловыделения при химических реакциях между кристаллами различных веществ, входящих в их состав, а также из-за «всплесков» температуры газа и столкновений с микро- и макротелами. У некоторых тел разогрев оказывался достаточным для частичного или полного плавления. При последующем охлаждении газа образовавшийся расплав оказывался переохлажденным и закристаллизовывался в результате зарождения, роста и агрегирования кристаллов, состав и структура которых отличались от исходных. Исходные и новые кристаллы каждого тела взаимодействовали друг с другом с образованием новых веществ. Они сорбировали газы облака. Сорбированные газы вступали в топохимическое взаимодействие с кристаллами, а также друг с другом, причем в последнем случае кристаллы выступали как катализаторы. Если топохимические и каталитические реакции приводили к жидким продуктам, то в объеме и на поверхности тела появлялись жидкие включения, в которых растворялась часть кристаллов. Таким образом, химический и фазовый состав тела, а также его структура со временем усложнялись.

Каждое макротело, удаляющееся от материнской звезды, в начале пути, когда оно двигалось в пересыщенном газе, укрупнялось за счет молекулярного роста входящих в него нано- и микрокристаллов. По мере удаления от звезды скорость их роста уменьшалась, так как пересыщение газа снижалось вследствие укрупнения твердых тел облака, а также увеличения его объема. И наступал момент, когда макротело оказывалось в среде недосыщенной по отношению к каким-либо его кристаллам или жидким включениям. С этого момента данные кристаллы или включения начинали испаряться.

Испарение ускорялось в результате возбуждения атомов тела излучением звезды и столкновениями с атомами газа. Его стимулировали также столкновения тела с другими телами и, в частности, тепловые «вспышки» в зоне контакта тел при достаточно большой скорости их сближения. При некоторых столкновениях от тела откалывались фрагменты. В результате этого при неблагоприятном стечении обстоятельств через некоторое время после образования тело разваливалось на части, которые испарялись до полного исчезновения. При благоприятных обстоятельствах тело укрупнялось до таких размеров, при которых испарившиеся молекулы и отраженные молекулы газов не могли свободно уходить из тела, а удерживались вблизи его поверхности силами гравитации. Около такого тела сформировалась газовая атмосфера, которая не исключала уход испарившихся молекул, но замедляла его, продлевая существование тела.

Аналогично вели себя твердые тела, образовавшиеся в наземных условиях. На поверхности Земли систематически проявлялись участки, где раствор (пар) какого-либо вещества оказывался пересыщенным, а расплав — переохлажденным. На этих участках зарождались и росли кристаллы данного вещества. Они формировали агломераты и спонтанно упорядочивались до тех пор, пока окружающая их среда хотя бы в малой степени была пересыщена. Однако ни на одном участке пересыщение не могло удерживаться долго. Наступал момент, когда концентрация данного вещества в среде становилась меньше его растворимости. С этого момента начиналось растворение (испарение) вещества. Если кристаллы к этому моменту успевали достичь миллиметрового размера, имели совершенную структуру и далее не подвергались дефектообразующим воздействиям, то время их полного растворения было соизмеримо с возрастом Галактики, т. е. они оказывались практически вечными.

Однако неизбежные механические, термические и химические воздействия резко снижали время их существования.

Предлагаемая картина является следствием астрономических наблюдений [7], исследования метеоритов и частиц космической пыли [8], а также данных о процессах при фазообразовании в наземных условиях. Эта картина требует корректировки и уточнений, которые можно ввести на основе моделей, рассмотренных в предыдущих главах.

Литература

1. Мелихов И. В., Козловская Э. Д., Кутепов А. М. и др. Концентрированные и насыщенные растворы. — М.: Наука, 2002.
2. Мелихов И. В., Божевольнов В. Е., Фирсова Л. П. — Хим. пром-сть, 1989, № 12, 883.
3. Мелихов И. В., Козловская Э. Д., Берлинер Л. Б. Журн. физ. химии, 1988, **62**, 765.
4. Prigogin I., Glansdorff P. — Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci., 1973, **59**, 672.
5. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.
6. Бердоносков С. С., Баронов С. Б., Кузмичева Ю. В. и др. — Вестник МГУ. Серия 2, 2002, **43**, 64.
7. Whittet D. C. B. Dust in the Galactic Environment. — Bristol. Inst. Phys. Publishing, 2003.
8. Larson R. B. Mon. Not. R. Astron. Soc., 1998, **301**, 569.

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для операционных систем Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Мелихов Игорь Витальевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Подписано к использованию 06.10.14.

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

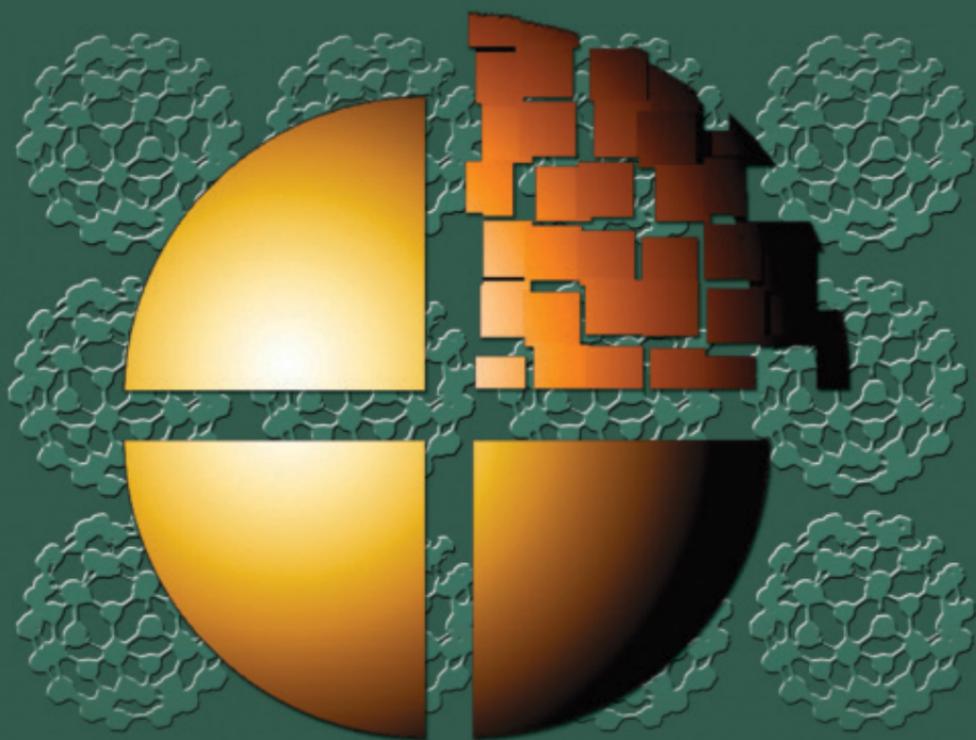
Телефон: (499) 157-5272

e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

● ● ● НАНОТЕХНОЛОГИЯ ● ● ●

И. В. Мелихов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА



БИНОМ