

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

---

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

---

## **ТЕРМОДИНАМИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург  
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»  
2017

УДК 544.015.2

ББК Г 521я7

Т35

Авторы: **О. В. Альмяшева, О. В. Проскурина, А. А. Красилин, В. В. Гусаров.**

Термодинамика зародышеобразования: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 42 с.

ISBN 978-5-7629-2060-5

Рассмотрены вопросы, связанные с особенностями зародышеобразования в твердофазных системах. Основное внимание уделено влиянию предыстории реакционной системы и пространственных ограничений различного вида на процессы зародышеобразования. Анализируются проблемы зародышеобразования в случае формирования необычного класса веществ – наносвитков.

Предназначено для подготовки магистров по направлению 12.04.04 «Биотехнические системы и технологии» (магистерская программа 12.04.01-44 «Биосовместимые материалы»). Может быть полезно учащимся других направлений подготовки, прежде всего студентам, специализирующимся в области химии и физики материалов, аспирантам, научная деятельность которых связана с изучением процессов фазообразования.

УДК 544.015.2

ББК Г 521я7

Рецензенты: кафедра физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии (СПХФА); канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета) СПбГТИ(ТУ) С. Г. Изотова.

Утверждено

редакционно-издательским советом университета

в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-2060-5

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов образования частиц новой фазы в результате фазового перехода первого рода или химической реакции имеет давнюю историю. Начальной стадией этих процессов является зародышеобразование. Вместо термина «зародышеобразование» часто используют эквивалентный термин «нуклеация». Далее будут использоваться оба термина, что позволит при чтении следить за контекстом, а не за отдельными фразами.

Первые работы по теории нуклеации появились еще в XIX в. Но до сих пор остается много вопросов, связанных с теоретическим описанием процессов в этой области знаний, появляются экспериментальные данные, требующие уточнения или изменения существующих теоретических представлений о процессах зарождения новой фазы. Как известно, чтобы создавать новые теории, необходимо иметь представление о том, что уже было сделано учеными. Поэтому ниже будет дан классификационный обзор основных теорий и представлений о зародышеобразовании.

Все процессы зародышеобразования (или нуклеации) принято подразделять на две большие группы: 1) гомогенная нуклеация и 2) гетерогенная нуклеация.

Первые экспериментальные работы по гомогенной нуклеации, по-видимому, были сделаны в конце XIX – начале XX в. Они стали основой построения классической теории гомогенной нуклеации, известной как теория Фольмера – Вебера – Беккера – Деринга – Френкеля – Зельдовича. В последующих теоретических работах делались попытки усовершенствования моделей гомогенной нуклеации, в основном, в направлении снятия или ослабления тех ограничений, которые были заложены в классических моделях гомогенной нуклеации.

Другое направление развития теории нуклеации связано с описанием процессов в рамках механизма гетерогенной нуклеации. Вопросы теории гетерогенной нуклеации рассмотрены в большом числе исследований, посвященных анализу образования новой фазы в неоднородных средах. Влияние на нуклеацию гетерогенных центров разной формы, размеров, химического состава и строения создает вероятность существования значительно более широкого спектра возможных моделей нуклеации по сравнению с процессами в гомогенных средах. Вместе с тем наличие общих закономерностей гетерогенной нуклеации, независимо от природы гетерогенного центра, делает

множество моделей гетерогенной нуклеации не настолько широким, как можно было предполагать.

Одним из признаков, по которому подразделяются модели нуклеации, является степень удаленности исходного состояния системы от равновесия. Фазовые переходы первого рода обычно рассматривают как бинодальный или спинодальный распад фаз. В первом случае нуклеация рассматривается в рамках классической теории нуклеации, базирующейся на механизме гетерофазных флуктуаций. Нуклеации по механизму спинодального распада, базирующемуся на модели гомогенной флуктуации, также посвящено большое число оригинальных и обзорных работ.

Ряд исследований посвящен анализу неравновесных фазовых превращений и превращений в системах, далеких от равновесия.

Другие отличия в подходах к описанию процессов образования новой фазы и в соответствующих моделях нуклеации связаны с видом агрегатных состояний исходной среды и образующейся фазы.

Наиболее подробно в настоящее время рассмотрены процессы конденсации пара и испарения жидкостей. В значительно меньшей степени освещены вопросы кристаллизации веществ из жидких и газообразных сред.

Еще меньше работ посвящено анализу процессов зародышеобразования при переходе кристаллов в жидкое или в другое кристаллическое состояние. Причиной тому является, в частности, значительное повышение сложности перечисленных процессов, связанное с необходимостью учета многообразия структурных (фазовых) состояний кристаллических веществ и их анизотропии.

Следует отметить, что при анализе фазовых переходов первого рода в конденсированных системах хотя и утверждается, что рассматриваются фазовые переходы с участием кристаллических фаз, но анизотропия этих фаз, выражающаяся в тензорном характере поверхностной энергии частиц, как правило, не учитывается. Тем более, не учитывается тензорный характер химического потенциала кристаллов.

Практически отсутствуют работы, в которых бы анализировалась одновременная нуклеация нескольких фаз с различной кристаллической структурой, точнее, случаев, когда одновременно с равновесной фазой кристаллизуются неравновесные фазы.

Требуется разработка и теория одновременной нуклеации кристаллических фаз, находящихся в состоянии безразличного равновесия, или в состоянии близком к безразличному равновесию. Вместе с тем известны многочис-

ленные примеры подобного фазообразования. Анализ механизмов для перечисленных случаев фазообразования может значительно расширить рамки теории нуклеации.

Другая проблема описания нуклеации анизотропных кристаллических фаз связана с невозможностью без учета анизотропии кристаллов построить модели формирования ряда необычных наноструктур, например, фазойдов.

Одним из недостатков существующих теорий зародышеобразования является отсутствие в них учета химической и термической предыстории системы, в которой происходит процесс образования новой фазы, что вообще характерно для термодинамического подхода к описанию систем. Вместе с тем в многочисленных исследованиях показано влияние предыстории системы на строение образующихся фаз и на сам ход процесса фазообразования.

Одним из направлений учета влияния на фазообразование предыстории системы может быть развитие представлений о влиянии предзародышевых кластеров как на структуру зародышей новой фазы, так и на сам механизм формирования зародышей. Например, потенциально возможным является рост кластеров не только за счет присоединения к ним атомов (ионов, молекул), но и за счет их ориентированного срастания, а также неориентированной агрегации с последующими кооперативными взаимными перемещениями кластеров с образованием ориентационно-упорядоченных сростков, или с последующей их перекристаллизацией с образованием монокристаллических сростков, или сростков типа фазойдов. По-видимому, возможны и более сложные механизмы фазообразования с участием предзародышевых кластеров.

Практически нет работ, в которых бы присутствовало теоретическое описание механизмов таких процессов, как формирование наноситков, образование и стабилизация вещества в аморфном состоянии.

В данном пособии основное место занимает описание именно таких случаев формирования зародышей новой фазы, для описания которых развитые к настоящему времени теории зародышеобразования не применимы или имеют ограниченную применимость.

В списке литературы приведены хорошо разработанные теории и модели, описывающие процессы зародышеобразования. Без освоения традиционных подходов и моделей рассмотрение новых механизмов зародышеобразования и использование новых представлений об этом процессе будет неэффективно.

Для ответов на контрольные вопросы, приведенные в конце каждого раздела, недостаточно использовать материал только учебного пособия. Необходимо изучение рекомендуемой литературы. Выполнение контрольных заданий потребует использования справочников, баз данных и программных продуктов для термодинамических расчетов, а также данных, приведенных в Приложении. Учебное пособие ориентировано на студентов, желающих получить углубленные представления о современном состоянии проблем описания процессов зародышеобразования в конденсированных средах.

Учебное пособие в значительной степени опирается на материал, приведенный в [1]. Опыт преподавания курса, связанного с изучением процессов образования твердых фаз, привел к необходимости переработки материала и, кроме того, в отличие от [1] данное пособие ориентировано в основном на студентов, обучающихся по магистерской программе «Биосовместимые материалы», т. е. оно несколько сокращено и адаптировано к более узкой аудитории. Вместе с тем материал, предлагаемый читателям, может быть полезен и более широкой аудитории. Следует отметить, что в [1] приведен обширный список литературы, к которому авторы также предлагают обратиться читателям.

Пособие может быть использовано студентами специалитета старших курсов, магистрантами и аспирантами при освоении основных и специальных дисциплин физико-химического и материаловедческого профиля. Приведенный в пособии материал будет полезен при работе над курсовыми и дипломными работами, над магистерской и кандидатской диссертациями, и при проведении научно-исследовательской работы, связанной с изучением процессов формирования новых фаз, синтезом соединений и, особенно, при получении наночастиц различного состава и строения, имеющих нанометровый характерный размер.

## **1. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ КЛАСТЕРЫ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАРОДЫШИ**

Важную роль в процессах зародышеобразования, прежде всего в конденсированных средах, и тем более в твердофазных системах, играют метастабильные кластеры, определяющие высокую скорость процессов нуклеации, наблюдающуюся в ряде случаев при образовании твердых тел.

Теоретическому анализу возможности устойчивого существования малых кластеров в дисперсных системах посвящено значительное число публи-

каций. Дискуссия на эту тему, которая велась во второй половине XX в. в работах двух научных групп, возглавляемых Б. В. Дерягиным с одной стороны и А. И. Русановым и П. А. Ребиндером – с другой, закончилась признанием теоретической обоснованности выводов о возможности относительно устойчивого существования в ряде случаев малых кластеров, имеющих размеры, меньшие размеров критического зародыша.

Многочисленные экспериментальные исследования также показали наличие в жидкостях твердоподобных кластеров. Такие кластеры нанометровых размеров были обнаружены в воде и водных растворах, в расплавах металлов и неорганических соединений. Структурные исследования расплавов показали, что эти кластеры имеют кристаллическую или кристаллоподобную упорядоченную структуру. Количество малых кластеров увеличивается в жидкости при приближении к температуре начала кристаллизации (температуре плавления объемной фазы). Следует отметить, что во многих работах методами компьютерного эксперимента, моделирующими состояние вещества в жидкой фазе, также было показано формирование малых кластеров с упорядоченным строением. Таким образом, к настоящему времени можно считать гипотезу о наличии в жидких средах устойчивых малых (наноразмерных) кластеров с упорядоченной структурой теоретически обоснованной и экспериментально подтвержденной.

В работах А. И. Русанова и Ф. М. Куни на основании термодинамического анализа было определено распределение кластеров по размерам в дисперсной системе, в частности, для однокомпонентной системы было получено следующее выражение для распределения кластеров по размерам:

$$\rho_{\{v\}} \approx Kv^2 \exp\left(av - bv^{\frac{2}{3}} + cv^{\frac{1}{3}}\right), \quad (1.1)$$

в котором

$$K = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \rho_{\infty} \left(\frac{3}{5}kT\chi_{\infty}\right)^{-\frac{3}{2}};$$

$$a = \frac{(\mu - \mu_{\infty})}{kT};$$

$$b = 4\pi\sigma_{\infty} \frac{\left(\frac{4\pi\rho_{\infty}}{3}\right)^{-\frac{2}{3}}}{kT};$$

$$c = 8\pi\sigma_{\infty} \frac{\left(\frac{4\pi\rho_{\infty}}{3}\right)^{-\frac{1}{3}} \left[\left(\frac{\chi_{\infty}\sigma_{\infty}}{3}\right) + \delta\right]}{kT},$$

где  $v$  – число молекул; символ  $\{v\}$  обозначает соответствующий набор молекул в частице (кластере);  $\rho$  – объемная концентрация (величины  $\rho$ ,  $v$  и диаметр  $D$  связаны соотношением  $v = \rho (\pi/6) D^3$ );  $\rho_{\{v\}}$  – объемная концентрация частиц (кластеров) с числом молекул в частице (кластере), равным  $\{v\}$ ;  $\mu$  – химический потенциал;  $\chi$  – изотермическая сжимаемость;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\rho_{\infty}$ ,  $\mu_{\infty}$ ,  $\chi_{\infty}$ ,  $\sigma_{\infty}$  – объемная концентрация, химический потенциал, изотермическая сжимаемость, поверхностное натяжение на границе частица – вакуум при значении диаметра частицы  $D \rightarrow \infty$ ;  $\delta$  – некоторая константа, по величине сопоставимая с толщиной межфазного слоя;  $k$  – константа Боль-

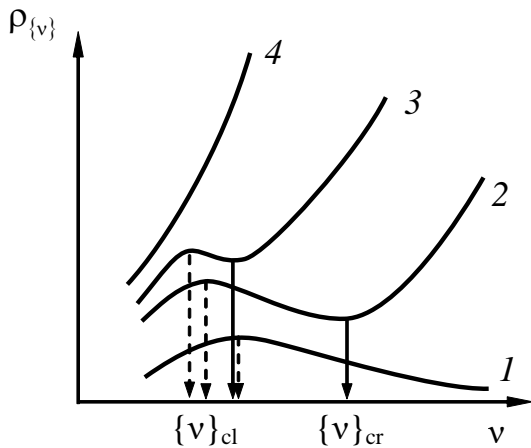


Рис. 1.1. Характерные виды распределения кластеров по размерам в соответствии с (1.1):

$\{v\}_{cr}$  – размер критического зародыша новой фазы – сплошные стрелки (кривые 2, 3);  $\{v\}_{cl}$  – размер равновесного (кривая 1) и метастабильного (кривые 2, 3) кластера – штриховые стрелки

Наличие или отсутствие малых метастабильных или равновесных кластеров зависит от соотношения величин  $a$ ,  $b$  и  $c$  в (1.1).

цмана;  $T$  – температура, К. Анализ (1.1) показывает, что в зависимости от соотношения величин поверхностного натяжения и объемных составляющих свободной энергии возможны различные типы кривых, описывающих зависимость  $\rho_{\{v\}}$  от  $v$  (рис. 1.1). Кривая 1 на рис. 1.1 соответствует равновесному состоянию малых кластеров, а кривые 2, 3 – метастабильному их состоянию. Минимум на кривых 2 и 3 отвечает размеру критического зародыша новой фазы. Потенциально возможно и отсутствие метастабильных кластеров в системе (кривая 4). Наличие или отсутствие малых метастабильных или равновесных кластеров зависит от соотношения величин  $a$ ,  $b$  и  $c$  в (1.1).



В (1.1) использовано асимптотическое уравнение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от размера частиц для больших частиц. В данном случае, по-видимому, правильнее было бы использовать асимптотическое выражение для малых частиц, предложенное А. И. Русановым. Это выражение можно представить в виде:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \cdot \frac{D}{D_0}, \quad (1.2)$$

где  $D_0$  – некоторая константа.

Следует отметить, что в области  $D = D_0$  поверхностное натяжение переходит в константу  $\sigma = \sigma_{\infty}$  (рис. 1.2).

При этом зависимость энергии Гиббса от размера частиц для случая, аналогичного случаю, изображенному в виде кривой зависимости  $\rho_{\{v\}}$  от  $v$  – кривые 2 и 3 (рис. 1.1) будет иметь вид, представленный на рис. 1.3. На рис. 1.3. кривая 1 соответствует случаю, когда  $\sigma = \sigma_{\infty}$ ; кривая 2 соответствует зависимости поверхностного натяжения, изображенной на рис. 1.2; кривая 3 иллюстрирует случай, когда в изменении термодинамического потенциала при нуклеации учтены и зависимость поверхностного натяжения от размера частиц, и вклад броуновского движения в устойчивость малых частиц (кластеров) в дисперсных системах.

В отличие от (1.1), описывающего вариант образования кластеров без учета различий в их строении, в реальных системах может происходить образование метастабильных кластеров, состоящих из атомов (ионов, молекул) одного вида, но имеющих различную структуру. В некоторых случаях термодинамические различия в состоянии кластеров с разной структурой могут быть настолько незначительными, что можно говорить об их существовании в состоянии близком к безразличному равновесию. Подобный вариант формирования малых кластеров графически может быть представлен как серия кривых, изображенных на рис. 1.4.

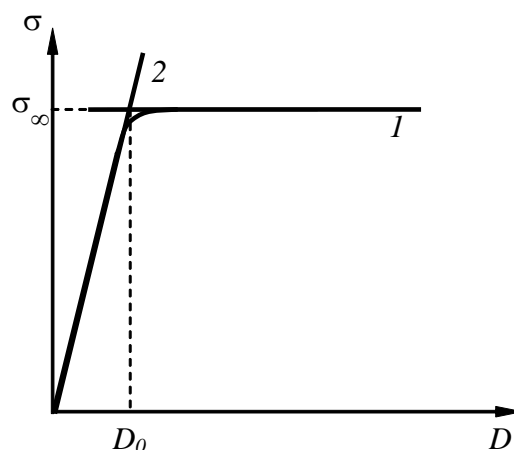


Рис. 1.2. Зависимость поверхностного натяжения частиц от их размера (диаметра):

- 1 – случай больших частиц ( $\sigma = \text{const}$ );
- 2 – случай малых частиц ( $\sigma \sim D$ )

Один из типов такой вариантности структуры кластеров обусловлен анизотропией кристаллической структуры и, следовательно, анизотропией поверхностного натяжения кластеров. Для термодинамического описания таких структур в (1.1) поверхностное натяжение, а возможно, и химический потенциал необходимо рассматривать не как скалярные, а как тензорные величины. Например, если поверхностное натяжение кристалла в плоскостях, лежащих перпендикулярно некоторому направлению, значительно меньше, чем поверхностное натяжение кристалла в других плоскостях, то можно ожидать преимущественного образования кристаллических кластеров пластинчатой формы. Вместе с тем образование кластеров с другой кристаллической структурой и/или другой формы также возможно.

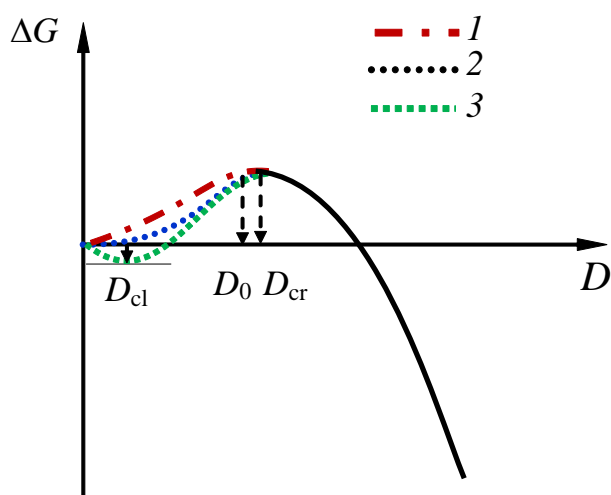


Рис. 1.3. Изменение энергии Гиббса при образовании частиц новой фазы размером  $D$

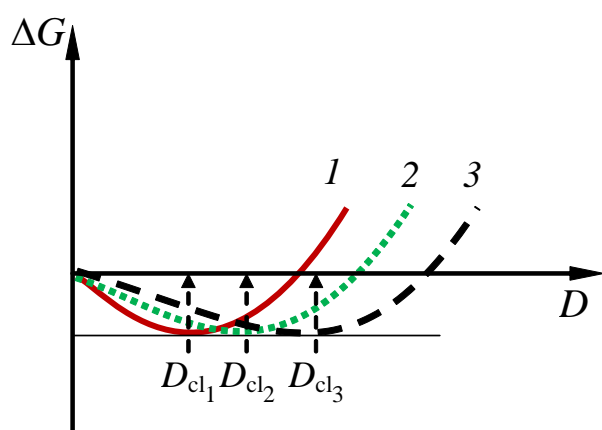


Рис. 1.4. Изменение энергии Гиббса при образовании малых кластеров различного строения (кривые 1, 2 и 3) и размеров ( $D_{cl1}$ ,  $D_{cl2}$  и  $D_{cl3}$ ), находящихся в состоянии безразличного равновесия друг с другом

Отметим, что еще более разнообразным будет множество метастабильных кластеров в среде, состоящей из частиц различного сорта. В этом случае разнообразия состояний метастабильных кластеров при незначительной разнице в значениях их энергии Гиббса можно ожидать не только за счет различий в структуре и форме кластеров, но и за счет различий в их составе.

Таким образом, анализ (1.1) для случая образования кристаллических кластеров с учетом их анизотропии, разнообразия структуры и состава показывает, что при некоторых условиях возможно устойчивое состояние дисперсной системы, содержащей малые кристаллические кластеры разного состава, строения, формы и размеров. Рассмотренные кластеры имеют размеры, меньшие размеров критических зародышей, и могут выступать строительными блоками в процессах гомогенной

нуклеации. Вместе с тем эти кластеры, существуя в среде, исходно рассматривавшейся как гомогенная, могут стать центрами нуклеации, если рассматривать процесс фазообразования в рамках механизма гетерогенной нуклеации. Этот вывод показывает определенную условность подразделения процессов нуклеации на гомогенную и гетерогенную нуклеацию. Причиной этой условности является то, что среды, рассматривавшиеся исходно как гомогенные, вследствие существования указанных кластеров реально являются наногетерогенными. В связи с этим подразделение механизмов нуклеации на гомогенную нуклеацию и гетерогенную нуклеацию определяется, главным образом, характером взаимодействия строительных блоков, формирующих устойчивые зародыши новой фазы, а не наличием примесных фаз в исходной системе.

Таким образом, теоретические исследования и анализ экспериментальных данных свидетельствуют, что расплавы, независимо от их химического состава, могут содержать малые (наноразмерные) кристаллические кластеры. Состав и термодинамические параметры расплава определяют химический состав, структуру, размеры и форму малых кластеров. Потенциально возможно совместное существование в исходной фазе различных кластеров.

Состав, структура, форма и размеры этих кластеров в исходной фазе могут в значительной степени определить характер процесса нуклеации. Большое влияние на образование новой фазы будет оказывать также разнообразие состава и строения малых кластеров, различие во взаимной ориентации их в системе, в которой происходит фазообразование. Важным для реализации определенного механизма нуклеации является также соотношение перечисленных параметров устойчивых малых кластеров в исходной фазе и соответствующих параметров критического зародыша образующейся новой фазы. Для примера на рис. 1.5 приведены схемы образования зародышей новой фазы из кластеров, устойчиво существовавших в исходной фазе. Большая часть из этих схем иллюстрирует агрегационный механизм образования критических зародышей новой фазы.

При агрегационном механизме нуклеации в качестве основных строительных блоков выступают кластеры, которые, агрегируя, формируют критический зародыш новой фазы. Такой механизм, благодаря большим размерам строительных блоков, приводит к потенциально более высокой скорости нуклеации, чем в случае роста критического зародыша за счет переноса к центру нуклеации атомов, ионов, молекул. При определенных условиях кри-

тический зародыш может сформироваться, как показано на рис. 1.5 б, даже при контакте всего двух кристаллических кластеров.

Особым случаем является образование критического зародыша из одного нанокластера. Схема такой нуклеации, показанная на рис. 1.5 а, реализуется при сопоставимых значениях размеров кристаллического кластера в исходной фазе и критического зародыша новой фазы. Такое соотношение размеров возможно, например, при определенных значениях температуры исходной и образующихся фаз (рис. 1.1, кривые 1, 3). Кроме этого, условием реализации данной схемы нуклеации является высокая скорость изменения температуры, обеспечивающая сохранение размеров метастабильного кластера до момента его устойчивого роста в процессе нуклеации. На рис. 1.5 с левой стороны от стрелок, показывающих направление процесса зародышеобразования на схемах а-е, изображены метастабильные предзародышевые кластеры различной формы, размеров, взаимной ориентации и состава, а справа от стрелок – формирующиеся из метастабильных предзародышевых кластеров (строительных блоков) критические зародыши новой фазы

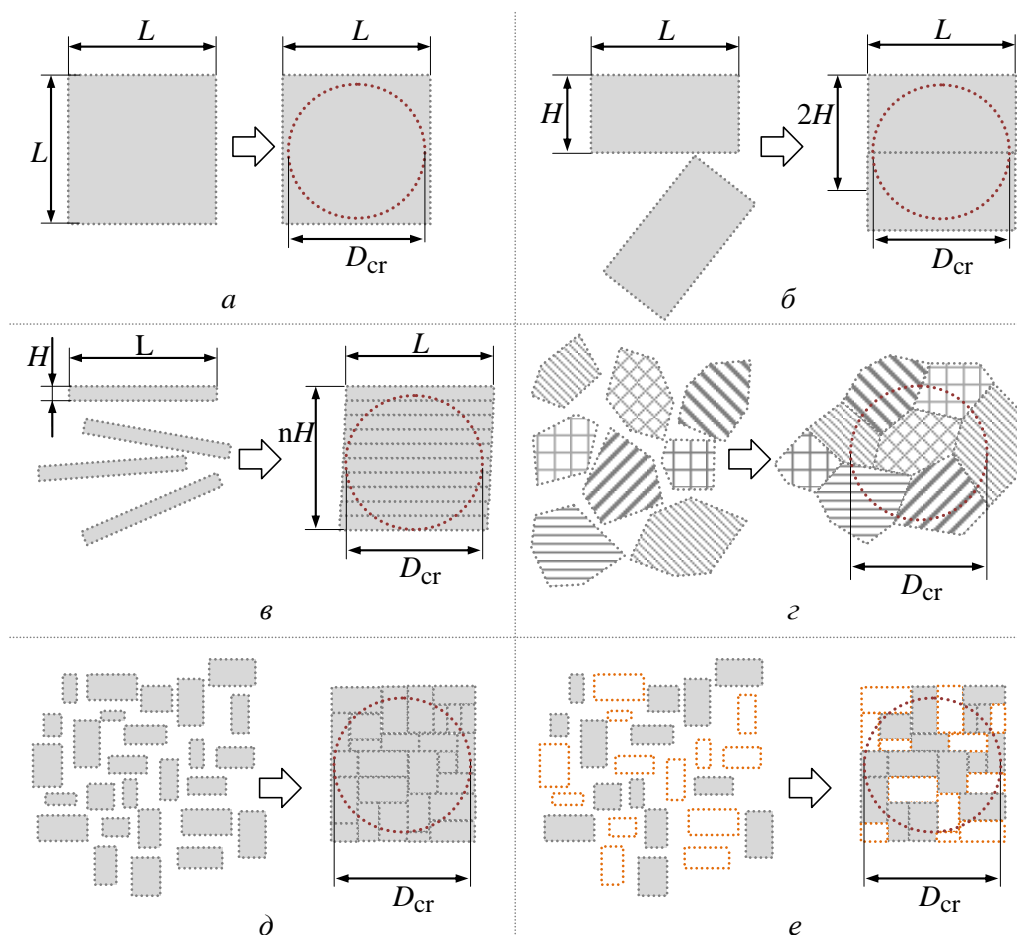


Рис. 1.5. Схематическое представление агрегационного механизма зародышеобразования

Подробное описание образования кристаллических зародышей, изображенных на рис. 1.5, *в–е*, дано в [1].

### Контрольные вопросы

1. Что больше по размеру: критический зародыш или предзародышевый кластер?
2. В каких средах обнаруживаются нанометровые кластеры?
3. От каких параметров зависит распределение кластеров по размерам?
4. Как зависит поверхностное натяжение от размера частиц?
5. От чего зависит образование метастабильных кластеров определенной формы?
6. При каком условии реализуется образование критического зародыша из одного нанокластера?

## 2. НЕАВТОНОМНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

В ряде работ, посвященных процессам фазообразования, показана возможность влияния особенностей состава, строения и свойств так называемого **неавтономного состояния вещества** на химические и фазовые превращения веществ. Эти особенности могут сказаться и на характере процессов нуклеации, прежде всего, в конденсированных средах. Более подробную информацию и соответствующий список литературы можно найти в [1].

Перед рассмотрением конкретных вопросов целесообразно дать краткую историческую справку о введении и использовании понятий, ориентированных на описание роли пространственных ограничений в формировании структуры и свойств вещества.

По-видимому, впервые определение неавтономного состояния вещества было дано и активно использовалось в работах Р. Дефэя и И. Пригожина, для термодинамического описания вещества, локализованного в области границ раздела объемных фаз («non-autonomous phases»). Так как понятие «фаза», т. е. в соответствии с терминологией введенной Дж. У. Гиббсом – «термодинамическая фаза вещества» используется для обозначения такого состояния вещества, которое термодинамически описывается своим уникальным уравнением состояния (уравнением фазы), то понятие «неавтономная фаза», т. е. «неавтономная термодинамическая фаза вещества» также служит для термодинамического описания состояния вещества, но уже его неавтономного состояния. Следует отметить, что если термин «неавтономная фаза» активно

используется в монографиях Дефэя и Пригожина, вышедших на французском языке, то в англоязычной научной литературе вместо указанного, очень емкого и точно отражающего специфику состояния вещества, находящегося на границе контакта объемных фаз, применяются, по-видимому, более привычные для англоязычного читателя термины «surface phase» и «interface». Вместе с тем в зарубежной научной литературе до сих пор активно используется понятие «неавтономная фаза», причем, как при описании равновесных, так и неравновесных состояний систем. Однако следует отметить, что это, как правило, характерно для французских ученых и ученых, по-видимому, представляющих направление развития «брюссельской школы физиков».

В русскоязычной научной литературе понятие «неавтономная фаза» также достаточно широко используется для описания особенностей поведения вещества на границе раздела фаз. Значительную роль в этом, вероятно, сыграла известная монография А. И. Русанова «Термодинамика поверхностных явлений». Следует отметить, что наиболее успешно понятие «неавтономная фаза» использовалось для описания твердофазных процессов, хотя при описании процессов в области контакта твердых, жидких и газообразных фаз такой подход также перспективен.

Рассмотрим особенности строения и свойств неавтономных фаз и вещества, локализованного на границах зерен одной и той же объемной фазы, т. е. хотя и не являющегося в классическом термодинамическом смысле равновесной фазой, но также находящегося в неавтономном состоянии. Прежде всего отметим различие в значениях температуры плавления автономной и неавтономной фаз того же состава, что было неоднократно показано в ряде экспериментальных и теоретических работ. В частности, зависимость между температурами плавления неавтономной фазы ( $T_{m2n}$ ) и автономной фазы ( $T_m$ ) была выведена на основании структурно-термодинамического подхода к описанию свойств неавтономной фазы:

$$T_{m2n} \approx \frac{1 - \alpha_H}{1 - \alpha_S} = \gamma T_m, \quad (2.1)$$

где  $\alpha_H = \frac{\Delta H_{am}}{\Delta H_m}$ ;  $\alpha_S = \frac{\Delta S_{am}}{\Delta S_m}$ ;  $T_m$  – температура плавления автономной фазы,

$K$ ;  $T_{m2n}$  – температура плавления двумерной неавтономной фазы того же состава,  $K$ ;  $\Delta H_{am}$  – энтальпия аморфизации;  $\Delta H_m$  – энтальпия плавления;  $\Delta S_{am}$  – энтропия аморфизации;  $\Delta S_m$  – энтропия плавления;  $\gamma$  – некоторый безразмер-

ный параметр. Значения параметров  $\alpha_H$ ,  $\alpha_S$  и  $\gamma$ , рассчитанные из данных о термодинамических свойствах веществ, приводились в работах, список которых можно найти в [1]. Анализ свойств металлических и оксидных систем показывает, что параметр  $\gamma$  в зависимости от состава вещества принимает значения от 0.5 до 0.8, причем для большинства оксидных соединений  $\gamma = 0.65 \pm 0.05$ .

Другим важным параметром неавтономных фаз является их толщина. Расчету зависимости толщины двумерных неавтономных фаз от температуры посвящено значительное число публикаций, приведенных в том числе в [1]. Полученные различными авторами уравнения приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

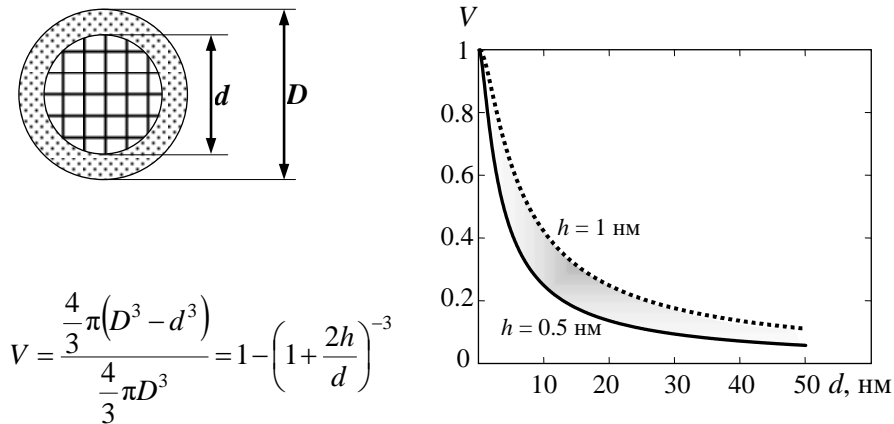
**Зависимость толщины двумерных неавтономных фаз от температуры**

№ п/п	Зависимость, $h(T)$
1	$h = \alpha \ln \left( \frac{\beta}{T_m - T} - \delta \right)$
2	$h = \frac{\alpha}{(T_k - T)^{\frac{1}{6}}}$
3	$h = \frac{\alpha}{(T_m - T)^{\frac{1}{2.4}}}$
4	$h = \alpha \ln(\beta T)$
5	$h = \frac{\alpha}{(T_m - T)^{\frac{1}{3}}}$
6	$h = \frac{\alpha}{(T_m - T + (T_{m2n} - T) \cdot H(T_{m2n} - T) \beta + \delta)^{\frac{1}{3}}}$

*Примечание.*  $T_m$  и  $T_{m2n}$  – температура плавления автономной и двумерной неавтономной фаз соответственно;  $T_k$  – температура критической точки;  $H(\dots)$  – функция Хевисайда; остальные величины ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ) являются модельными параметрами, в общем случае имеющими различный смысл для различных выражений.

Учитывая, что при относительно невысоких температурах значение равновесной толщины неавтономных фаз, как показали многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, варьируется в области, близкой к 1 нм, роль неавтономных фаз будет особенно велика при описании наноразмерных систем.

Для наглядности на рис. 2.1 приведена зависимость объемной доли неавтономных фаз в дисперсной системе.



$$V = \frac{\frac{4}{3}\pi(D^3 - d^3)}{\frac{4}{3}\pi D^3} = 1 - \left(1 + \frac{2h}{d}\right)^{-3}$$

Рис. 2.1. Зависимость объемной доли неавтономной фазы в дисперсной системе от размера частиц автономной фазы

Как следует из анализа зависимости, представленной на рис. 2.1, уже в области размеров частиц автономной фазы около 50 нм объемная доля неавтономной фазы достигает таких значений, при которых может значительно повлиять на поведение системы, а при размерах частиц менее 10 нм, по-видимому, неавтономное состояние вещества будет определять поведение системы. Вместе с тем следует отметить, что, так как толщина неавтономной фазы, являясь функцией температуры (см. табл. 2.1), резко возрастает при приближении к точке плавления, то даже для систем, состоящих из частиц больших размеров, неавтономные фазы также могут оказать решающее влияние на многие их свойства.

Если при контакте изотропных тел термодинамическое описание неавтономного состояния вещества может осуществляться как рассмотренное выше состояние неавтономной фазы, то для случая контакта анизотропных тел, представителями которых являются кристаллы, требуется более широкий подход к трактовке неавтономного состояния вещества.

Если рассмотреть область контакта двух различных граней зерен кристалла одной и той же фазы, то при отсутствии когерентного срастания этих граней формируется переходная область конечной толщины, имеющая в общем случае состав, строение и свойства, отличные от таковых для кристаллического вещества и зависящие, в частности, от взаимной ориентации контактирующих граней зерен. Таким образом, состояние вещества в области контакта зерен, так же как и в случае контакта объемных фаз, должно рассматриваться как неавтономное, т. е. зависящее от состава и строения про-



пространственных ограничений. Вместе с тем, так как при этом контактируют телесные области одной и той же кристаллической фазы, то состояние вещества на границах зерен одной и той же фазы, не являясь равновесным, не может рассматриваться в рамках классической равновесной термодинамики как неавтономная фаза («неавтономная термодинамическая фаза вещества»). Следовательно, состояние вещества на границах зерен кристаллов одного вида, будучи неавтономным состоянием, хотя и близко по ряду параметров, в частности, по порядку локально-равновесной толщины зернограничного образования, к состоянию вещества на границах контакта различных объемных фаз, нельзя всегда отождествлять с состоянием вещества в неавтономных фазах.

Другими вариантами неавтономного состояния вещества, характерными для кристаллических, в том числе и поликристаллических тел (т. е. состояниями вещества, состав, строение и свойства которого в большой степени определяются размером, формой, составом и строением пространственных ограничений) являются состояния вещества в квазиодномерных областях – в области ребер и тройных стыков зерен, в дислокационных трубках различного вида, для которого, так же как для состояния в квазидвумерных неавтономных фазах, и в областях контакта зерен кристаллов, характерны строение и свойства, отличные от таковых для вещества того же состава, но находящегося вне указанных пространственных ограничений.

Перечисленные выше случаи расширения, введенного в работах Дефэя и Пригожина понятия «неавтономная фаза», описывают варианты контакта «телесные области автономных фаз – вещество в неавтономном состоянии», при которых возможен массообмен между фазами, играющими роль пространственных ограничений, и веществом в неавтономном состоянии. Этот массообмен устанавливает равновесие или локальное равновесие между сосуществующими веществами. При этом размеры областей локализации неавтономного состояния вещества также могут изменяться с изменением параметров состояния системы.

Существуют и другие варианты формирования неавтономного состояния вещества. В частности, представляет интерес анализ поведения вещества, находящегося в условиях пространственных ограничений различной геометрии, но практически химически не взаимодействующего со стенками ограничений и не обменивающегося с ним веществом. В этом случае можно говорить о неавтономном состоянии вещества, если указанные ограничения блокируют

формирование объемной фазы этого вещества, которая должна была бы сформироваться в условиях равновесия при тех же термодинамических параметрах, но в отсутствии пространственных ограничений. В таком случае строение и свойства вещества будут функцией размеров, формы и некоторых физических свойств стенок пространственных ограничений.

Так как размеры критического зародыша, как правило, лежат в области  $1 < d_{кр} < 100$  нм, то для существования вещества в неавтономном состоянии при указанном типе пространственных ограничений их характеристический размер должен иметь тот же порядок. Следует отметить, что в качестве таких пространственных ограничений могут выступать объемные пористые структуры, щелевидные зазоры в слоистых структурах, каналы в нанотрубках, химически инертные поверхности в случае ограниченного количества располагающегося на них вещества, а также включения инертных частиц в матрицу. Необычные строение и свойства вещества, находящегося в неавтономном состоянии, формируемом перечисленными типами ограничений, демонстрировались во многих работах, приведенных в [1]. Специальным видом перечисленного класса пространственных ограничений являются поверхности, на которых происходит эпитаксиальное нарастание пленки другого вещества.

Перечисленные выше пространственно ограниченные области с характеристическими размерами в диапазоне  $1 \dots 100$  нм, меньшими размера критического зародыша равновесной фазы, формирующейся в тех же условиях, но вне пространственных ограничений, можно рассматривать как нанореакторы для получения веществ в неавтономном состоянии.

Таким образом, пространственные ограничения, формирующие локализованное в них неавтономное состояние вещества, могут быть классифицированы, как приведено в табл. 2.2 и на рис. 2.2. Особенности состава, строения и свойств веществ в неавтономном состоянии для некоторых из описанных выше пространственных ограничений и их влияние на поведение материалов приводятся ниже на основе анализа имеющихся в литературе данных.

Исходя из данных о зависимости толщины неавтономной фазы от температуры, о ее температуре плавления и о характеристических размерах зерен поликристаллических материалов можно построить диаграмму механизмов деформаций поликристаллических материалов, которая позволяет прогнозировать характер механического поведения материалов в зависимости от температуры и размера зерен (см. рис. 2.3). Следует отметить, что особенность поведения нанокерамики в данном случае описывается для варианта,

когда подавляющее число контактов зерен образуют большеугловые границы общего типа.

Таблица 2.2

**Некоторые виды пространственных ограничений и характер формируемых ими веществ в неавтономном состоянии**

Пространственные ограничения и образуемые ими объекты	Вещество в неавтономном состоянии
<p>Двумерные границы телесных областей объемных (автономных) фаз  Двумерные границы контактирующих друг с другом зерен кристаллов с различной ориентацией по отношению друг к другу</p>	<p>Двумерные неавтономные фазы (поверхностные фазы, межфазные образования)  Вещество в межзеренном пространстве (в общем случае, неравновесные двумерные неавтономные фазы)</p>
<p>Квазиодномерные границы контакта телесных областей объемных (автономных) фаз; квазиодномерные границы контакта разно ориентированных по отношению друг к другу зерен кристаллов одной фазы (тройные стыки зерен); ребра кристаллов; дислокационные трубки, ограниченные объемной (автономной) фазой одного вида</p>	<p>Одномерные неавтономные фазы (в общем случае находящиеся в неравновесном состоянии)</p>
<p>Поры, поверхности, гетерогенные включения различной формы и размеров не обменивающиеся с окружающей их средой веществом и не вступающие с ней в химическое взаимодействие, т. е. стенки реакторов. Если характеристические размеры вещества в таких реакторах имеют нанометровые значения – это нанореакторы (см. рис. 2.2)</p>	<p>Вещество, находящееся в условиях пространственных ограничений, не позволяющих сформировать объемную (автономную) фазу, характерную для данных <i>P-T</i>-условий в отсутствии пространственных ограничений. Другими словами, вещество, находящееся в условиях, при которых размеры и/или количество этого вещества меньше, чем необходимо для образования критического зародыша равновесной объемной фазы (см. рис. 2.2)</p>

Для случаев, когда неавтономное состояние вещества формируется на границах различных автономных фаз (равновесная неавтономная фаза) или на границах зерен одной и той же кристаллической фазы переменного состава, могут быть получены зависимости состава вещества в неавтономном состоянии от состава автономных фаз.

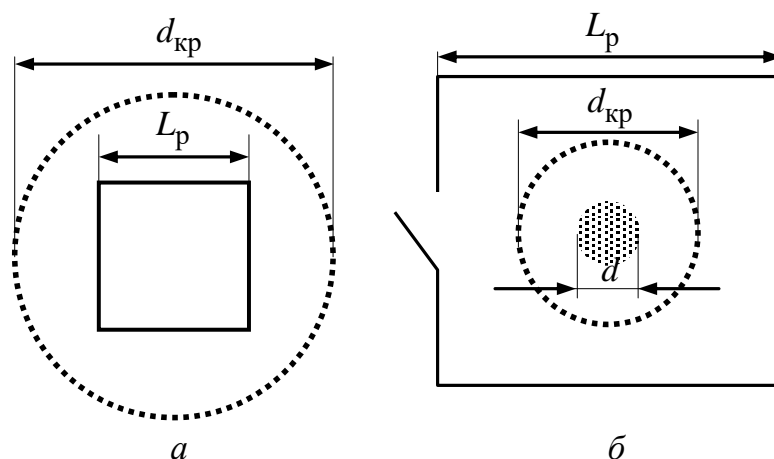


Рис. 2.2. Вещество в неавтономном состоянии в нанореакторах различного типа: *a* – ограничения по размеру нанореактора; *б* – ограничения по количеству вещества в нанореакторе;  $L_p$  – характеристический размер нанореактора;  $d_{кр}$  – размер критического зародыша равновесной объемной (автономной) фазы;  $d$  – размер частицы вещества в нанореакторе)

Анализ полученной таким образом зависимости состава неавтономной фазы от состава сосуществующих автономных фаз показал, что он близок к составу эвтектики в этой системе (соответствующие публикации приведены в [1]). Данный вывод с учетом зависимости толщины неавтономной фазы от температуры и соотношения между температурами плавления вещества в неавтономном и автономном состояниях позволяет трактовать эвтектическое плавление, как увеличение толщины жидкой неавтономной фазы в соответствии с выражениями, приведенными в табл. 2.1, при приближении к температуре плавления, в данном случае, к температуре эвтектики.

Проведенный анализ особенностей состава, строения и свойств вещества, находящегося в неавтономном состоянии и формирующегося в области контакта объемных фаз и зерен кристаллов, показал, что вещество в неавтономном состоянии может играть решающую роль в процессах массопереноса и фазообразования в твердофазных поликристаллических системах. Особенно большое влияние на эти процессы оказывает относительно низкая температура плавления вещества в неавтономном состоянии. При этом, чем меньше размер зерен в поликристаллической системе, тем большее влияние на эволюцию таких систем будет оказывать вещество в неавтономном состоянии (см. рис. 2.1).

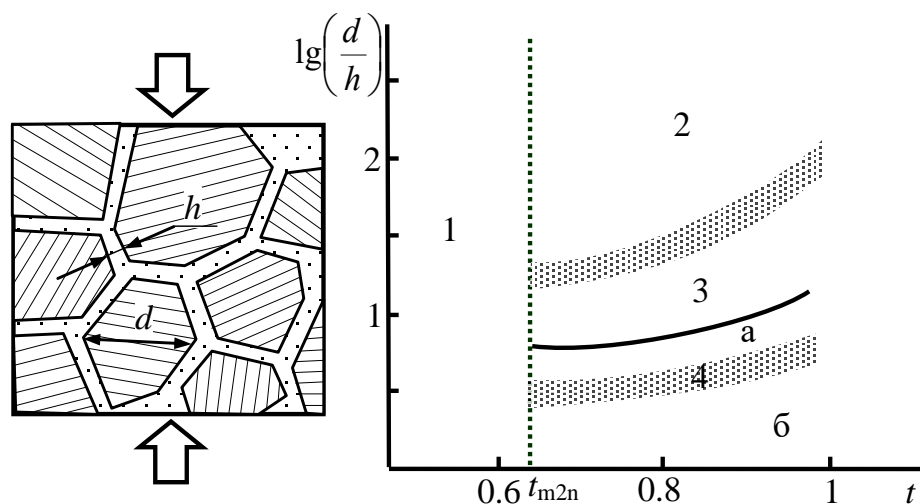


Рис. 2.3. Диаграмма механизмов деформации поликристаллических материалов: 1 – область упругого поведения; 2 – область диффузионного течения и трансформационно-транспортной ползучести; 3 – область аккомодационно-вязкого течения; 4 – область вязкого течения дисперсии (а – объединенная модель свободной поверхности и смазки, б – модель свободного объема);

$t = T/T_m$  – гомологическая температура;  $T$  – температура, К;  $T_m$  – температура плавления объемной (автономной) фазы, К;  $t_{m2n} = T_{m2n}/T_m$  – гомологическая температура плавления двумерной неавтономной фазы;  $d$  – средний размер зерен;  $h$  – толщина двумерной неавтономной фазы

Большой интерес представляет анализ влияния особенностей строения и свойств вещества в неавтономном состоянии на твердофазные химические реакции, спекание и неупругое деформирование поликристаллических материалов (рис. 2.3). Анализ зависимости твердофазных реакций от размера частиц реагентов и температуры синтеза показал, что практически все твердофазные реакции начинают протекать с достаточно заметной скоростью только при температурах, равных или превышающих температуру плавления неавтономной фазы, роль которой возрастает с уменьшением частиц реагентов. Заметим, что в связи с этим твердофазные реакции в определенной степени являются жидкофазными. Объяснение отмеченного выше феномена можно дать, учитывая что вследствие плавления неавтономной фазы увеличивается поверхность контакта зерен и ускоряется процесс массопереноса в межзеренном пространстве, а как следствие, и скорость химического взаимодействия твердофазных реагентов.

Следует отметить, что при определенном соотношении поверхностных энергий образующейся твердой фазы ( $\sigma_0$ ) и фаз-компонентов ( $\sigma_{k_i}$ ):

$$\sigma_0 > \sigma_{k_1}, \sigma_{k_2}, \dots,$$

а также в случае, когда процесс массопереноса по границам зерен протекает с высокой скоростью ( $T > T_{m2n}$ ) и идет быстрое формирование зародышей новой фазы, возможно автокаталитическое протекание твердофазной химической реакции. Работы с примерами таких реакций приведены в [1].

Роль свойств неавтономной фазы в спекании керамики можно подтвердить хотя бы тем фактом, что температура активации спекания по своей величине совпадает с температурой плавления неавтономной фазы. Особенно велика роль неавтономной фазы при спекании нанопорошков, объемная доля неавтономных фаз в которых достаточна для обеспечения быстрого массопереноса в системе (см. рис. 2.1).

То же относится и к неупругому деформированию керамических материалов при повышенных температурах. Так в соответствии с прогнозом, представленным на рис. 2.3, при определенном соотношении толщины неавтономной фазы и размеров зерен керамики можно ожидать появления эффекта сверхпластичности поликристаллических материалов (области 4а и 4б).

По-видимому, может представлять интерес и ряд эффектов, которые прогнозируются при трансформациях типа «твердая неавтономная фаза  $\leftrightarrow$  жидкая неавтономная фаза» и при течении неавтономной фазы по межзеренному и по межфазному пространству вследствие механического деформирования поликристаллического тела в области его неупругого поведения. Следует отметить, что если прогнозируемые эффекты, связанные с изменением формы и размеров зерен при различных режимах неупругого деформирования, имеют многочисленные подтверждения (см. список литературы в [7]), то анализ возможности проявления предсказанного в одной из работ эффекта вихревого течения на тройных стыках зерен, потенциально инициирующего химическое расслоение при течении неавтономной фазы, требует еще подтверждения специальными экспериментальными исследованиями. Представляет интерес и экспериментальная проверка предсказанного эффекта формирования мелкозернистой структуры поликристаллического материала вследствие быстрого переноса (течения) вещества из жидких двумерных неавтономных фаз в поровое пространство и его кристаллизация там, происходящие при механическом нагружении пористых поликристаллических тел при  $T > T_{m2n}$ . Таким образом, как можно заметить, описываемая область исследований может быть существенно расширена на изучение самых различных по своей природе процессов в поликристаллических системах. К чему авторы и призывают творческих читателей.

## Контрольные вопросы

1. Как зависит толщина неавтономной фазы от температуры?
2. Находится ли вещество на границе зерен кристаллов одного вида в неавтономном состоянии, и можно ли рассматривать это вещество как неавтономную фазу?
3. При каких условиях можно ожидать, что твердофазная химическая реакция будет проходить в режиме автокаталитической реакции?
4. Какова зависимость между температурой плавления неавтономной и автономной фаз?
5. Как связаны значения температуры плавления неавтономной фазы и скорости протекания твердофазных химических реакций?

## 3. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ

В связи с тем, что дальнейшее изложение вопросов зародышеобразования будет иметь достаточно краткий вид, за более подробной информацией любознательному читателю следует обратиться к работам, список которых приведен в [1].

Среды с пространственными ограничениями, стенки которых не обмениваются веществом и не вступают в химическое взаимодействие с веществом, локализованным в ограниченном пространстве, могут рассматриваться, в частности, как реакторы, в которых протекают химические или фазовые превращения. Вследствие описанных выше причин, связанных с соотношением размеров критических зародышей с характеристическими размерами пространственных ограничений, заслуживает внимания рассмотрение химических и фазовых превращений в средах, локализованных в областях, имеющих пространственные ограничения нанометрового масштаба по одному или нескольким базисным направлениям, т. е. в так называемых нанореакторах. В последние годы постоянно возрастает интерес к этим исследованиям. Это может быть связано с необычным характером протекания процессов в нанореакторах по сравнению с их макроразмерными аналогами. Другой причиной интереса к веществам в областях с нанометровыми пространственными ограничениями являются принципиально новые свойства, которыми обладают эти вещества. Следует отметить и существенное увеличение в последние го-

ды числа наноразмерных объектов, которые могут быть использованы в качестве нанореакторов.

Факт влияния условий, в которых протекает химическая реакция, на ход процесса известен давно, так же как и влияние изменения размеров реакционной зоны (эффект реакторного масштабирования процесса), но изменения в химических и фазовых превращениях при изменении размеров и формы реакторов при этом носили, как правило, чисто количественный характер. Переход к пространственному ограничению реакционной среды в нанометровых масштабах приводит в ряде случаев к принципиально новому характеру протекания химических и фазовых превращений.

В ряде работ экспериментально было показано, что в нанокompозитах, состоящих из матрицы, которая потенциально может претерпевать химические и фазовые превращения, и распределенных в ней наночастиц другой фазы указанные превращения в определенных условиях протекают необычным образом (список работ можно найти, например, в [1]). Такие нанокompозиты, т. е. реакционные среды с пространственными ограничениями в виде включений наночастиц другой фазы, также можно рассматривать как нанореакторы. Представляет интерес рассмотрение особенностей формирования вещества в описанных нанореакторах. Отметим, что такие особенности могут быть связаны, как указывалось выше, прежде всего с неавтономностью состояния образующегося вещества.

Для примера рассмотрим нанокompозит, состоящий из матрицы – реакционной среды – и включений частиц на основе инертной к реакционной среде фазы. В первом приближении будем считать, что исходное (трансформирующееся) вещество, образующееся вещество и наноразмерные включения изотропны. Если принять условие равномерного распределения инертных частиц в реакционной среде и для простоты рассматривать их как шарообразные включения, расположенные в узлах кубической решетки (рис. 3.1), то для композита с частицами диаметром  $d$  и с объемной долей  $v$  максимальное свободное (незанятое частицами) пространство для формирования частиц новой фазы будет иметь характеристический размер  $\delta$ , выражающийся зависимостью  $\delta = \delta(d, v)$ , представленной на рис. 3.2. Область характеристических размеров, соответствующих наиболее типичным размерам критических зародышей, формирующихся в твердой фазе, и составляющих обычно единицы и десятки нанометров, выделена на рис. 3.2. Эта область является в определенной степени граничной, так как при бóльших значениях  $\delta$  для фор-



мирования зародышей пространственные ограничения в виде шарообразных включений (рис. 3.1) заведомо не являются преградой, а для меньших значений  $\delta$  формирование критических зародышей по классической схеме становится невозможным. Как можно заключить из анализа данных, приведенных на рис. 3.2, критичными для формирования зародышей новой фазы в реакционной среде являются именно наноконпозиты с частицами включений размером менее 100 нм.

В качестве примера рассмотрим потенциальные возможности для фазообразования в случаях, когда размер обычного критического зародыша образующейся равновесной фазы имеет значения, превышающие характеристический размер  $\delta$  области, в которой он формируется. Так как образованию критического зародыша равновесной фазы с оптимальным соотношением объем/поверхность в этом случае препятствуют гетерофазные наноразмерные включения (рис. 3.1), то потенциально для фазообразования в такой среде остаются следующие возможности: 1) образование критического зародыша неизометрической формы (слоеобразного или вытянутого по одному направлению), располагающегося между частицами включений; 2) образование критического зародыша с гетерогенным строением, т. е. такого, внутри которого будут расположены частицы другой фазы; 3) формирование критического зародыша фазы, не являющейся равновесной при рассматриваемых температуре и давлении, но обладающего таким соотношением удельных величин поверхностной энергии и энергии Гиббса образования этой фазы, что размер ее критического зародыша оказывается меньше  $\delta$ .

Следует отметить, что на возможность реализации перечисленных вариантов образования критического зародыша могут сказываться как термодинамические, так и кинетические факторы. Последние могут быть связаны как с увеличением размеров критических зародышей, обусловленным влиянием распределенных в реакционной среде пространственных ограничений, так и с затруднением этими ограничениями массопереноса, осуществляемого, в том числе и перемещением метастабильных предзародышевых кластеров.

Рассмотрим термодинамические ограничения, накладываемые на образование критических зародышей в изотропных средах с распределенными в них гетерофазными наноразмерными включениями.

В случае первого из описанных выше вариантов образования зародышей анализ соотношения удельных величин поверхностной энергии  $\sigma_i$  и энергии

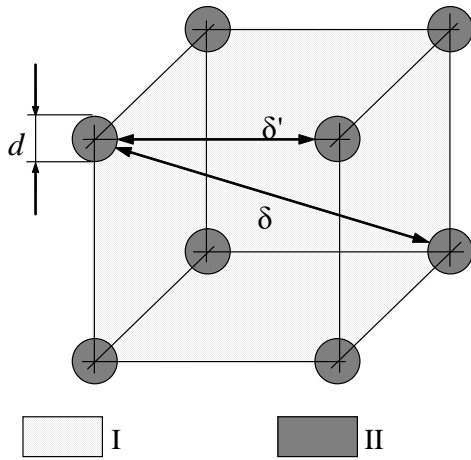


Рис. 3.1. Кубическая упаковка наночастиц в реакционной среде: I – вещество, составляющее реакционную среду; II – вещество пространственных ограничений;  $d$  – диаметр частиц пространственных ограничений;  $\delta'$  – минимальное расстояние между частицами;  $\delta$  – максимальное расстояние между частицами

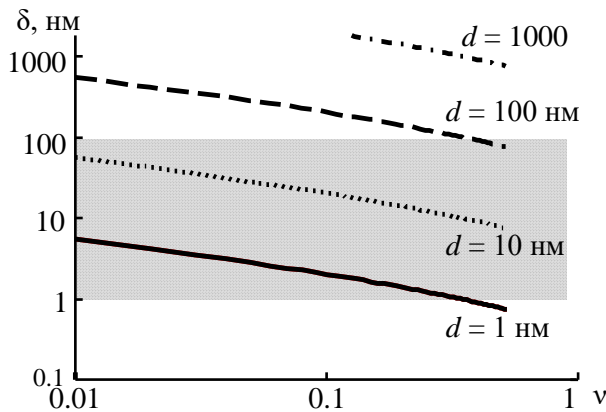


Рис. 3.2. Зависимость максимального расстояния между частицами ( $\delta$ ) от их размера ( $d$ ) и объемной доли ( $v$ ). Выделена область характерных значений размеров критических зародышей оксидных фаз

ных фаз  $i$  имеют разные значения, то (3.2), вообще говоря, в некоторых случаях может выполняться при формировании метастабильных фаз и не выполняться при образовании равновесной фазы. Такие варианты возможны,

Гиббса образования равновесной фазы  $i$   $\Delta g_{Vi} < 0$  показывает, что если для критического зародыша изометрической формы (шар) величина характеристического размера составляет

$$d_{\text{кри}}^{(\text{шар})} = 4 \frac{\sigma_i}{|\Delta g_{Vi}|},$$

то для критического зародыша этой фазы в форме слоя (плоского цилиндра) с максимальной толщиной, соответствующей зазору между наночастицами другой фазы ( $\delta'$ ), значение ширины (диаметра) выражается следующим образом:

$$h_{\text{кри}} = \frac{\delta'}{2\delta' / d_{\text{кри}}^{(\text{шар})} - 1}. \quad (3.1)$$

Отметим, что приведенное выражение получено в предположении эквидистантности расположения наночастиц второй фазы в среде. Анализ (3.1) показывает, что образование критического зародыша фазы  $i$  в виде слоя шириной  $h_{\text{кри}}$  и толщиной, соответствующей расстоянию ( $\delta'$ ) между частицами второй фазы, возможно только для случаев, когда

$$\delta' > \frac{d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}}{2}. \quad (3.2)$$

Так как  $d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}$  для различ-

если повышение  $\Delta g_{Vi}$  (уменьшение  $|\Delta g_{Vi}|$ ) для метастабильных фаз компенсируется одновременным уменьшением  $\sigma_i$ , так что  $d_{кри}^{(шар)}$  уменьшается до выполнения (3.2).

Подобная ситуация с фазообразованием в ограниченном пространстве характерна для любых геометрических форм критических зародышей. Например, если размер критического зародыша равновесной фазы  $i$   $d_{кри}^{(шар)} > \delta$ , т. е. больше размера области, в которой он может сформироваться, то возникают альтернативные варианты образования критических зародышей. В этом случае могут формироваться не только критические зародыши неизометрической формы или зародыши с гетерогенной структурой на основе равновесной фазы  $i$ , но и образовываться критические зародыши метастабильной фазы  $j$  (т. е. может сформироваться и устойчиво существовать вещество в неавтономном состоянии), если при этом будет выполнено условие  $d_{кри}^{(шар)} < \delta$  (образование шарообразного зародыша) или  $d_{кри}^{(шар)} > 2\delta'$  (образование слоевидного зародыша). Таким образом, на стадии зародышеобразования в среде с распределенными пространственными ограничениями может происходить определенная селекция процессов формирования новых веществ по термодинамической возможности их образования и устойчивости существования.

Анализ выражения для размеров критического зародыша вытянутой формы (длинного цилиндра) показывает, что для изотропных веществ удлинение зародыша не компенсирует уменьшения его поперечного сечения. В качестве следствия из данного результата, в частности, можно ожидать, что ряд веществ при локализации в углеродных, гидросиликатных или другого состава нанотрубках, внутренний диаметр которых находится в диапазоне долей и единиц нм, не будет, как правило, кристаллизоваться в виде равновесных фаз, так как размер критических зародышей для многих веществ, в частности, оксидов, превосходит указанные значения, а будет находиться в нанотрубках в неавтономном состоянии.

Другой возможностью образования критического зародыша в рассматриваемых средах с распределенными в них наночастицами, как указывалось выше, является формирование гетерогенного зародыша, т. е. зародыша, включающего в себя наночастицы другой фазы. Предполагая, что формиру-

ющаяся фаза и наночастицы изотропны, для характерного размера (диаметра) шарообразного критического зародыша с гетерогенным строением можно записать следующее выражение:

$$d_{\text{кри}}^{(\text{гет})} = \frac{d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}}{1 - \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}}{d} \cdot \frac{\sigma_i'}{\sigma_i} \right) \cdot v}, \quad (3.3)$$

где  $d$  – размер (диаметр) распределенных в среде наночастиц;  $\sigma_i'$  – поверхностная энергия границы раздела фазы пространственного ограничения и формирующейся фазы  $i$ ;  $v$  – объемная доля наночастиц в среде. Анализ (3.3) показывает, что образование критического гетерогенного зародыша термодинамически возможно только при выполнении условия:

$$v < \frac{1}{1 + \frac{3}{2} \frac{d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}}{d} \cdot \frac{\sigma_i'}{\sigma_i}}. \quad (3.4)$$

Отметим, что если значения  $d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}$  и  $d$  близки по величине, так же как  $\sigma_i'$  и  $\sigma_i$ , то, как следует из (3.4),  $v \leq 0.4$ , а для случаев  $d_{\text{кри}}^{(\text{шар})} \ll d$  и/или  $\sigma_i' \ll \sigma_i$  –  $v < 1$ , т. е. в последнем случае реакционная среда может быть достаточно плотно упакована частицами, образующими пространственные ограничения. Указанным предельным случаям отвечают настолько большие значения  $d_{\text{кри}}^{(\text{гет})}$ , чем  $d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}$ , что по кинетическим причинам с учетом затруднения этими ограничениями перемещения предзародышевых метастабильных кластеров их реализация, по-видимому, практически невозможна, или крайне осложнена.

Анализ (3.1) и (3.3) показывает достаточно резкое возрастание характеристических размеров критических зародышей при уменьшении значения  $d$  и увеличении параметра  $v$ . Данный факт показывает, что, так как сочетание таких значений параметров, входящих в (3.1) и (3.3), которые дадут не сильно отличающиеся от  $d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}$  значения характеристических размеров критических зародышей, может быть нечастым, то образование зародышей рассмотренных типов по кинетическим причинам будет достаточно редким событи-

ем. Для формирования таких зародышей, по-видимому, потребуется длительная выдержка рассмотренных наногетерогенных сред в условиях, в которых в соответствии с (3.1), (3.3) термодинамически возможно зародышеобразование.

Несмотря на приведенные в опубликованных работах факты, свидетельствующие о пользе влияния пространственных ограничений на процессы зародышеобразования, если ограниченное реакционное пространство имеет наноразмерный масштаб, вопрос о механизмах такого влияния и его зависимости от типа пространственного ограничения (размеры и форма ограниченного пространства, химический и фазовый состав стенок-ограничений, структура стенок и др.) требует дальнейшего внимания исследователей. Авторы надеются, что данные проблемы заинтересуют читателей, а это позволит активизировать исследования в этой области физикохимии процессов зародышеобразования.

Другим вариантом пространственных ограничений с инертными к химическим превращениям и массообмену границами являются ограничения, образующие закрытые системы, т. е. блокирующие массоперенос вещества в систему и из системы. В некоторых случаях к таким пространственно ограниченными системам можно отнести системы с селективно проницаемыми границами. При этом важно, чтобы через границы не могли переноситься компоненты, образующие получаемые вещества. В таких случаях неавтономность состояния вещества может быть связана с размерами и формой образующихся частиц, оказывающих влияние на их строение, особенно при переходе к нанометровым значениям. Следует отметить, что далеко не всегда отличие кристаллической структуры нанокристаллов от структуры макрокристаллов можно объяснить изменением размеров наночастиц. Например, нанокристаллы диоксида циркония кубической модификации, если они не стабилизированы какими-либо примесными компонентами, всегда переходят при низких температурах независимо от размеров частиц в равновесную моноклинную модификацию, а наночастицы диоксида титана в зависимости от размеров могут иметь либо структуру рутила, либо структуру анатаза (см. [1]). Используя данные о термодинамических свойствах рутила и анатаза и значения средней удельной поверхностной энергии анатаза и рутила (см. Приложение), проведено определение зависимости термодинамического предпочтения рутильной модификации диоксида титана по отношению к анатазной от размера кристаллов (рис. 3.3).

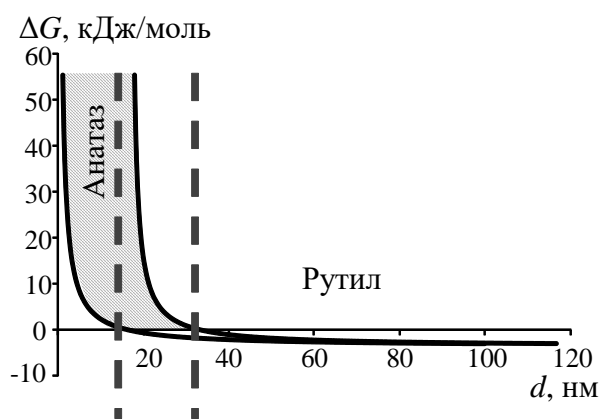


Рис. 3.3. Зависимость изменения энергии Гиббса при превращении  $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$  от размера частиц

Анализ устойчивости анатазной и рутильной модификации от размера частиц свидетельствует о том, что при наличии пространственных ограничений, блокирующих массоперенос диоксида титана или компонентов его образующих, термодинамически возможно устойчивое состояние диоксида титана со структурой анатаза с характеристическим размером кристаллов меньшим  $\sim 16 \dots 37$  нм.

Полученные результаты показывают, что в определенных случаях вещество может находиться в термодинамически устойчивом неавтономном состоянии только вследствие наличия пространственных ограничений, препятствующих переносу компонентов, образующих это вещество.

Представляет интерес рассмотреть возможность формирования вещества в неавтономном состоянии при различных ограничениях, например, при ограничениях, блокирующих массоперенос.

Рассмотрим варианты локализации диоксида титана в области типа «цилиндрический канал» и на плоской поверхности, причем проанализируем два случая контакта твердых фаз: полное когерентное срастание вещества, формирующего стенки пространственного ограничения с – рутильной формой и анатазной формой  $\text{TiO}_2$ .

Проведенные расчеты областей термодинамически устойчивого существования  $\text{TiO}_2$  в виде рутила и анатаза для вышеуказанных идеализированных случаев пространственных ограничений показали, что при когерентном срастании вещества стенок пространственных ограничений типа «цилиндрический канал» или «плоская поверхность» со структурой рутила последний будет устойчиво существовать практически в любых условиях без каких-либо возможностей трансформироваться в структуру анатаза, т. е. неавтономное состояние диоксида титана со структурой анатаза в этом случае невозможно. В тех случаях, когда можно говорить о полном когерентном срастании вещества стенок ограничений со структурой анатаза в зависимости от размеров частицы диоксида титана возможно его существование как со структурой анатаза, так и со структурой рутила (рис. 3.4, а, б). При этом за-

висимости устойчивого существования указанных структур от температуры практически не наблюдается.

Следует отметить, что если значения межфазной энергии на контакте вещества, формирующего пространственное ограничение, и диоксида титана, размещающегося внутри этих ограничений, будут находиться между величиной, соответствующей когерентному срастанию со структурой рутила, и величиной, отвечающей межфазной энергии на границе рутил/анатаз, то соответствующие кривые, разделяющие поля устойчивого состояния рутила и анатаза, будут располагаться между аналогичными кривыми, изображенными на рис. 3.4 *a*, *б* и осью абсцисс.

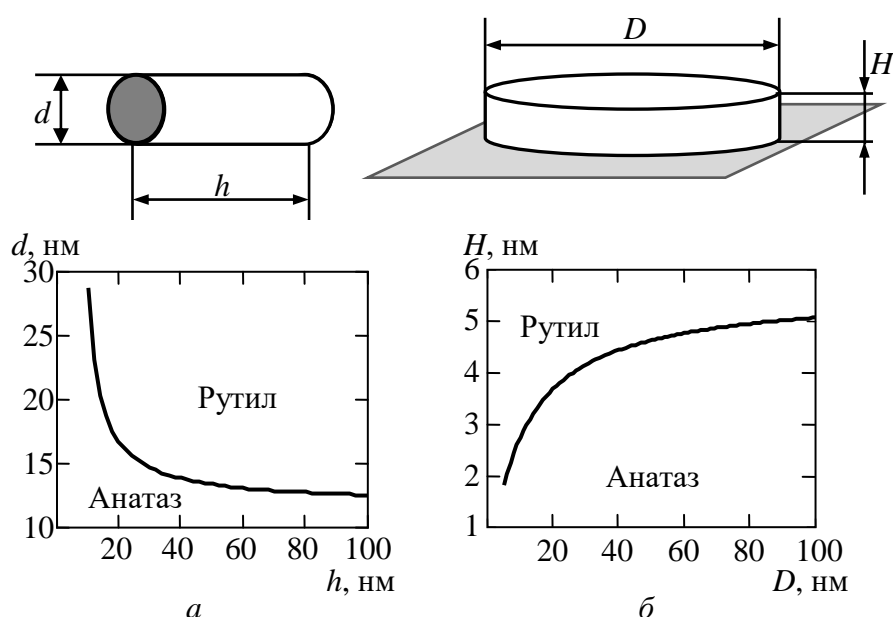


Рис. 3.4. Зависимость устойчивого состояния структурных модификаций  $\text{TiO}_2$  от линейных размеров наночастиц, находящихся в условиях пространственных ограничений: *a* – внутри цилиндрического канала; *б* – на плоской поверхности в предположении, что вещество стенок пространственного ограничения когерентно срастается со структурой анатаза

Таким образом, общим результатом всех описанных выше случаев фазообразования в условиях наличия пространственных ограничений различного типа является тот факт, что решающее влияние на процесс зародышеобразования оказывают пространственные ограничения в том случае, если по величине характеристических размеров они сопоставимы с толщиной неавтономных фаз и размерами критических зародышей автономных (объемных) фаз. В связи с этим одной из возможностей направленного синтеза материалов с определенными характеристиками является управление количеством, строением и свойствами веществ, находящихся в неавтономном состоянии и яв-

ляющихся составляющими этих материалов, – созданием пространственных ограничений того или иного типа. Особенно значительна роль неавтономного состояния вещества в наноразмерных системах, в которых объемная доля такого вещества наиболее велика. Несмотря на значительную степень разработанности проблематики влияния неавтономного состояния вещества на механизмы образования новых фаз, остается еще много нерешенных вопросов.

### Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите типы пространственных ограничений.
2. Каким условиям должен удовлетворять нанореактор для получения вещества в неавтономном состоянии?
3. Приведите примеры различных вариантов зародышеобразования в системах с пространственными ограничениями типа включений наночастиц в матрицу – реакцию среду в зависимости от размеров пространственных ограничений и расстояния между ними.
4. Приведите примеры зародышеобразования в системах с пространственными ограничениями, образующими закрытые системы.
5. Постройте зависимость размера (значения диаметра) критического зародыша оксида магния при его образовании вследствие дегидратации гидроксида магния в гидротермальных условиях от температуры и давления.
6. Определите размеры пространственных ограничений, при которых можно ожидать, что при дегидратации гидроксида алюминия при значениях температуры 300, 400 и 500°C будет кристаллизоваться только  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , т. е. без какой-либо примеси  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
7. Сравните значения размеров критических зародышей шарообразной формы диоксида циркония (кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций), образующихся при кристаллизации аморфного диоксида циркония при 300, 400 и 500°C.
8. На примере диоксида титана проанализируйте возможность трансформации одной полиморфной модификации в другую при уменьшении размера частиц оксида при температурах 300, 400 и 500°C, например, вследствие их дробления.
9. На примере расчета диаметра критического зародыша одного из оксидов, данные о которых приведены в Приложении, проанализируйте влияние разброса экспериментальных данных об удельной поверхностной энергии



соединений, имеющих в литературе, на вариацию рассчитанных значений размера критического зародыша.

#### **4. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСВИТКОВ**

Особенности строения нанотрубок определяют и отличия в механизмах их формирования по сравнению с компактными кристаллическими телами. Для создания общей теории зародышеобразования при формировании нанотрубок разного состава и строения, по-видимому, требуется еще накопления экспериментальных данных, конструирования и изучения механизмов их образования, построения частных моделей, описывающих процессы зародышеобразования для образования различных по составу, структуре и морфологии нанотрубок.

Одним из структурно-морфологических типов нанотрубок являются кристаллические пластинчатые структуры, свернутые в виде цилиндрических или конических наносвитков. Потенциально и, как правило, наиболее часто такие кристаллические пластины состоят из одной кристаллографической плоскости. Примерами подобных нанотрубок являются наносвитки со структурой хризотила, галлуазита, имоголита. На рис. 4.1 представлены микрофотографии двух морфологических форм наносвитков со структурой хризотила.

Следует отметить, что на возможность образования гидросиликатных наносвитков типа хризотила впервые обратил внимание Л. Полинг в 1930 г. И только через 20 лет было экспериментально доказано существование гидросиликатных кристаллических структур в виде нанотрубок. Таким образом, сворачивание гидросиликатных кристаллических слоев в виде нанотрубок стало известно более чем за 40 лет до открытия углеродных нанотрубок.

Значительно позже исследования кристаллохимических причин сворачивания кристаллических плоскостей в нанотрубки появились систематические исследования по энергетическому обоснованию возможности.

В отличие от классического зародышеобразования образование зародыша наносвитка требует существенной корректировки определения понятия «критический зародыш».

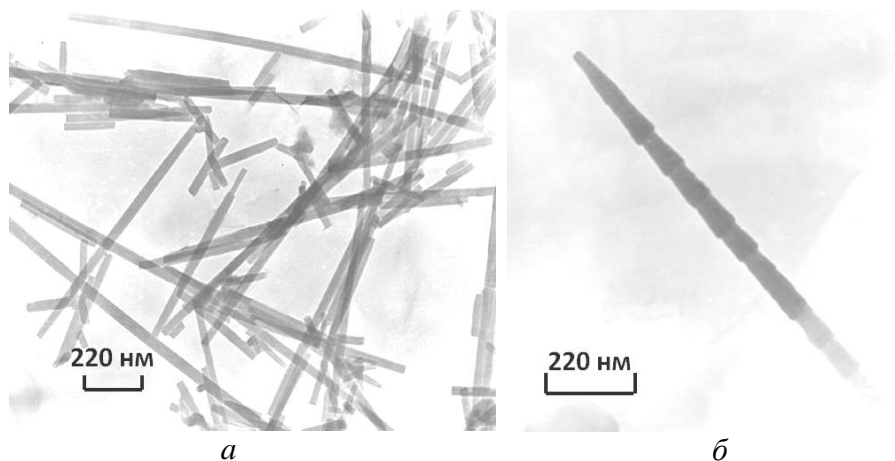


Рис. 4.1. Наносвитки со структурой хризотила различной морфологии: *а* – цилиндрические; *б* – с морфологией типа «конус в конусе»

Прежде всего, следует отметить, что в отличие от случая классического зародышеобразования состояние критического зародыша при образовании наносвитка будет зависеть от механизма формирования наносвитка. На рис. 4.2 в схематическом виде представлено несколько возможных механизмов сворачивания наносвитков. Отметим, что примеров такого рода схем можно было бы привести значительно больше.

Представленные на рис. 4.2 потенциально реализующиеся механизмы образования наносвитков и соответствующие этим механизмам предкритические кластеры и критические зародыши иллюстрируют различающиеся по предыстории исходной композиции, но общие по движущим силам сворачивания возможные схемы формирования наносвитков:

а) формирование наносвитка сворачиванием слоев соединений с пластинчатой морфологией (1 – эксфолиация; 2 – отгибание слоя под действием момента сил  $M$ , вызванного размерным несоответствием подслоев из частиц А и Б; 3 – образование критического зародыша; 4 – устойчивое сворачивание наносвитка, т. е. рост зародыша);

б) формирование наносвитка последовательным сворачиванием слоев соединений со слоистой структурой при осаждении на поверхность слоев второго компонента (1 – осаждение на поверхность слоя второго компонента и его перемещение по поверхности слоя первого компонента; 2 – отгибание и сворачивание слоя при осаждении определенного количества частиц второго компонента под действием момента сил, вызванного размерным несоответствием подслоев из частиц А и Б; 3 – предпочтительное осаждение частиц второго компонента в область сворачивания слоя, а также их перемещение по поверхности слоя Б в область сворачивания слоя под действием поверхност-

ных сил, формирование критического зародыша наносвитка; 4 – устойчивое сворачивание наносвитка, т. е. рост зародыша);

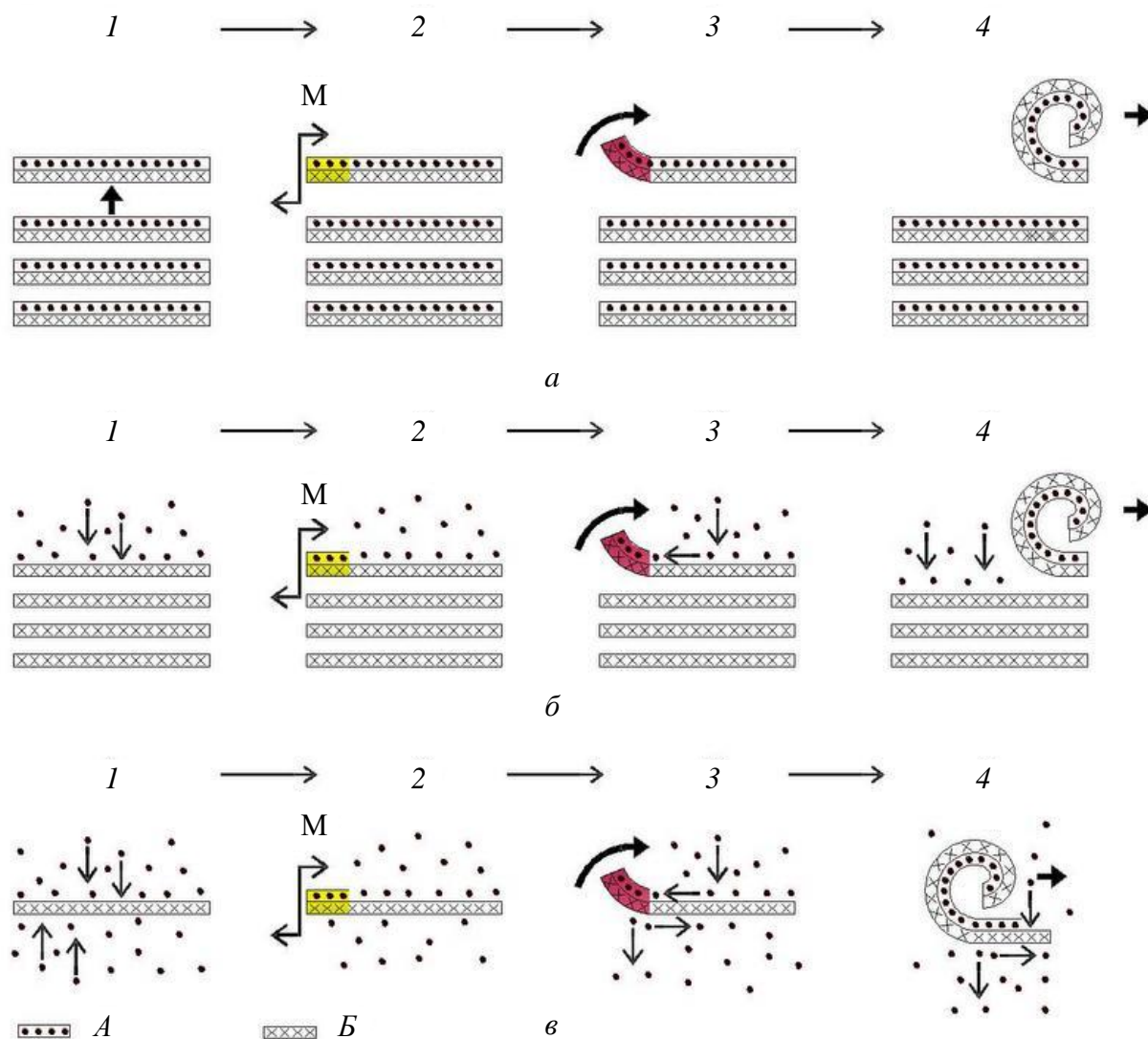


Рис. 4.2. Примеры схем формирования наносвитков:

светло-серой областью выделены предзародышевые кластеры; темно-серой областью – критический зародыш наносвитка; стрелками указаны устойчивые процессы в развитии свитка; А (частицы компонента 1) и Б (частицы компонента 2) – частицы (элементарные составляющие) формирующихся слоев (атомы, ионы, комплексы атомов и ионов разного типа)

в) формирование наносвитка сворачиванием предзародышевого кластера – плоского слоя фрагмента соединения Б при осаждении на его поверхность второго компонента (1 – осаждение на поверхность предзародышевого плоского кластера второго компонента и его перемещение по поверхности слоя первого компонента; 2 – флуктуационная локализация компонента А на участке поверхности плоского кластера компонента Б, приводящая к отгибанию и сворачиванию этого участка слоя под действием момента сил, вызван-

ного размерным несоответствием подслоев из частиц А и Б; 3 – предпочтительное осаждение частиц второго компонента в область сворачивания слоя, а также их соответствующее перемещение по поверхности слоя Б под действием поверхностных сил, формирование критического зародыша наносвитка; 4 – устойчивое сворачивание наносвитка, т. е. рост зародыша).

Как можно заключить из анализа схем, приведенных на рис. 4.2, под критическим зародышем в данном случае при формировании наносвитка понимается участок слоя с размерами, варьирующимися в некоторых пределах, и свернувшийся до образования поверхности, имеющей кривизну, также варьирующуюся в определенном интервале значений. Если кривизна свитка меньше некоторых значений, то возможен обратный процесс – трансформация свитка в плоский слой.

Следует отметить, что такие факторы, как слабая термодинамическая предпочтительность формирования наносвитков по сравнению с плоскими слоями, большое разнообразие возможных механизмов формирования наносвитков в зависимости от исходного состояния системы и внешних условий, неопределенность с размерами и формой критического зародыша, должны приводить к формированию в реальной ситуации очень вариантной по составу, размерам и морфологическим параметрам смеси наносвитков.

Добиться синтеза однородных по составу и строению наносвитков можно только систематически изучив механизмы их фазообразования и, прежде всего, дав строгое термодинамическое определение критического зародыша сворачивающегося свитка в зависимости от механизма его формирования. На настоящий момент можно утверждать только одно – в отличие от классического представления о критическом зародыше, образование которого связано с некоторым компромиссом между увеличением поверхностной энергии и уменьшением объемной энергии Гиббса при росте частицы, в случае формирования свитка большое значение на размеры и форму критического зародыша оказывает составляющая внутренней энергии, зависящая от кривизны слоя. Таким образом, состав, размеры и форма критического зародыша наносвитка зависят от исходного состояния системы и связаны как с изменением химического состава скручивающегося слоя, так и с изменением его структуры, размеров и кривизны в процессе зародышеобразования.

Построение модельных выражений, описывающих процесс нуклеации при образовании наносвитков, представляет и чисто фундаментальный интерес, так как в данном случае мы сталкиваемся с не совсем привычным гео-

метрическим образом критического зародыша; и практический интерес, вызванный необходимостью управления процессом образования наносвитков. Только в случае наличия возможности прогнозировать состав, структуру, морфологию наносвитков в зависимости от состояния реакционной системы можно ожидать получения наночастиц, которые могут быть использованы для производства материалов с заданными свойствами. А интерес, например, к нанокompозитом с неорганическими наносвитками в настоящее время большой в связи с наличием у них практически важных функциональных и конструкционных характеристик.

### **Контрольные вопросы**

1. Чем выделяются наносвитки в классе нанотубулярных структур? Приведите примеры различных морфологических типов наносвитков.
2. Назовите основные движущие силы процесса сворачивания плоского слоя в свиток.
3. Приведите примеры различных гидросиликатных наносвитков. В чем состоят структурные различия между ними?
4. В чем состоят основные различия между критическими зародышами наносвитков и компактных кристаллов?
5. Приведите примеры механизмов образования наносвитков. В чем отличия этих механизмов от механизмов формирования компактных кристаллов?
6. Каковы условия формирования критических зародышей при образовании наносвитков?

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Авторы надеются, что приведенный в учебном пособии материал смог заинтересовать вас одним из самых загадочных разделов химии, связанным с образованием новых фаз, т. е., в соответствии с определением фазы, данным Д. В. Гиббсом, с образованием нового термодинамического состояния вещества. Детские вопросы: откуда появляются листья на деревьях? из чего вырастают сами деревья? откуда дерево «знает», что оно должно вырасти сосной, а не елкой? вообще, что было, когда *этого* еще не было? – до сих пор одни из самых актуальных комплексов вопросов, которые можно отнести и к физической химии, если их переформулировать в терминах проблемы фазообразования. Например, в проблематике нуклеации и роста частиц новой фазы эти во-

просы формулируются следующим образом: почему из среды одного и того же химического состава в зависимости от ее термической и химической предыстории могут образовываться частицы разного строения и разной формы, если с термодинамической точки зрения должна формироваться одна фаза?

В предложенном пособии были рассмотрены новые подходы к анализу процессов фазообразования. Использование этих подходов значительно расширяет возможности прогнозирования процессов образования наночастиц, что актуально как в теоретическом, так и в чисто прикладном плане. Авторы надеются, что полученные знания помогут вам в научной работе по синтезу новых наноразмерных структур с заданным строением и свойствами. Вместе с тем надо отметить, что не только приведенные здесь подходы требуют еще всестороннего систематического анализа и развития. Целый ряд проблем теории фазообразования остался практически не затронутым и ждет своих исследователей. Хочется, по крайней мере, обозначить некоторые из вопросов, являющиеся, по нашему мнению, приоритетными с точки зрения внутренней логики развития описанных подходов.

Предположим, что в исходной жидкой фазе существовали метастабильные кластеры, из которых ориентированным срастанием в определенных условиях сформировалась новая фаза. Внешние условия меняются на противоположные – будет ли образовавшаяся фаза распадаться на эти же кластеры или процесс станет протекать по другой схеме? Зависит ли схема этого процесса от реального строения кристаллической фазы, т. е. от наследуемых этой фазой дефектов строения, обусловленных структурой, формой, размерами и механизмом срастания кластеров при ее образовании?

Другой не находящий чисто термодинамического объяснения факт связан с образованием многокомпонентных кристаллов сложного строения. Без особых затруднений (если имеются термодинамические данные) можно рассчитать размер критического зародыша любого компактного кристалла. Если читатели поверят авторам на слово (если не поверят – это хорошо, так как в науке отсутствует понятие «вера», пусть сами найдут соответствующие примеры), то сообщаем, что существует ряд случаев образования многокомпонентного соединения со сложным строением, для которого рассчитанный по термодинамическим данным размер критического зародыша оказывается меньше размера его элементарной ячейки. Представить такую возможность в реальной ситуации нельзя. Это свидетельствует об ограниченности возможно-

стей чисто формального термодинамического подхода к разработке теории фазообразования. По-видимому, надо искать для таких случаев какие-то более универсальные модели для описания процессов образования новых фаз. Хотя суть самой проблемы понятна. Мы столкнулись с принципиальным ограничением классической термодинамики. Размер элементарной ячейки, т. е. в некотором смысле «кристаллографической точки» вещества оказался не только больше «термодинамической точки», но больше и размера телесной области фазы, что противоречит исходным термодинамическим допущениям. Как описывать зародышеобразование в таких случаях? Применимо ли здесь понятие «критический зародыш»?

Учебное пособие писалось для студентов, аспирантов, молодых ученых, увлеченных наукой, и авторы очень надеются в скором времени увидеть в научной литературе публикации с ответами на многие важные для решения проблемы фазообразования вопросы, написанные, в том числе, и читателями данной работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые подходы к проблеме зародышобразования: учеб. пособие / О. В. Альмяшва, О. В. Проскурина, А. А. Красилин, В. В. Гусаров; СПбГТИ(ТУ). СПб., 2015. 79 с.
2. Русанов А. И. Лекции по термодинамике поверхностей: учеб. пособие / СПб.: Изд-во «Лань», 2013. 240 с.
3. Третьяков Ю. Д., Путляев В. И. Введение в химию твердофазных материалов / М.: Изд-во МГУ, 2006. 342 с.
4. Кидяров Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Новосибирск: Наука, 1979. 135 с.
5. Анисимов М. П. Нуклеация: теория и эксперимент // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 7. С. 664 – 705.
6. Ярославцев А. Б. Химия твердого тела. М.: Научный мир, 2009. 328 с.
7. База термодинамических данных и программный комплекс термодинамических расчетов ИВТАНТЕРМО (IVTANTHERMO).
8. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. М.: Metallurgia, 1982. 208 с.



## Значения поверхностной энергии

Соединение	Поверхностная энергия*, Дж/м <sup>2</sup>	Примечание
$\gamma$ -AlOOH (бёмит)	$0.5 \pm 0.1$	Эксперимент
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2.6 \pm 0.2$	Эксперимент
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	{0001}, 800К
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.7 \pm 0.1$	Эксперимент
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.79	{001}, 800К
TiO <sub>2</sub> (рутил)	$2.2 \pm 0.2$	Эксперимент
TiO <sub>2</sub> (рутил)	$1.91 - 1.48 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	–
TiO <sub>2</sub> (рутил)	1.5...1.42	Расчет
TiO <sub>2</sub> (рутил)	1.3...1.7	Эксперимент
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	$0.4 \pm 0.1$	Эксперимент
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	$1.32 - 1.48 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	–
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	1.275	–
TiO <sub>2</sub> (брукит)	$1.0 \pm 0.2$	Эксперимент
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	$6.5 \pm 0.2$	–
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	1.13	–
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	$1.258 - 0.43 \cdot 10^{-3}T$	–
<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	$2.1 \pm 0.05$	–
<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	$1.927 - 0.428 \cdot 10^{-3}T$	–
<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	$1.353 - 0.43 \cdot 10^{-3}T$ ;	–
<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>	$1.428 - 0.431 \cdot 10^{-3}T$	–
<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>	$1.367 - 0.43 \cdot 10^{-3}T$	–
ZrO <sub>2</sub> (аморф.)	$0.5 \pm 0.05$	–
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.95 (5.06)	{0001}
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.21 (4.77)	{0001}
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1 (9.3)	{0001}
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(5.1)	{0001}
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(4.36)	{0001}
MgO	1.16	–

\*Значения поверхностной энергии взяты из [1] и [8]. В скобках приведены значения поверхностной энергии для нерелаксированных геометрий, рассчитанные по Хартри-Фоку.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Метастабильные кластеры и кристаллические зародыши.....	6
2. Неавтономное состояние вещества.....	13
3. Зародышеобразование в условиях пространственных ограничений.....	22
4. Зародышеобразование при формировании наносвитков.....	32
Заключение.....	36
Список литературы.....	40
Приложение. Значения поверхностной энергии.....	41

Альмяшева Оксана Владимировна  
Проскурина Ольга Венедиктовна  
Красилин Андрей Алексеевич  
Гусаров Виктор Владимирович

### **Термодинамика зародышеобразования**

Учебное пособие

Редактор Н. Ю. Меньшенина

---

Подписано в печать 00.00.00 Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 2.5

Гарнитура «Times New Roman». Тираж 46 экз. Заказ 000

---

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5