

# Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера

В. Б. Федосеев<sup>1)</sup>, Е. Н. Федосеева

Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 31 января 2013 г.

Описаны особенности фазовых превращений в системах ограниченного размера. Основным отличием систем малого размера является многовариантность равновесных и метастабильных состояний, устойчивость и область существования которых зависят от размеров системы, концентрации, температуры. Уменьшение размеров системы позволяет увеличить растворимость и предотвратить распад пересыщенного раствора. Закономерности, описанные термодинамической моделью, воспроизведены экспериментально с использованием ансамбля испаряющихся капель раствора.

DOI: 10.7868/S0370274X13070072

Среды с метастабильными состояниями позволяют обратимо и необратимо управлять структурой и свойствами материала. Фазовые превращения являются одним из процессов, создающих метастабильные состояния в материалах. Это свойство фазовых переходов представляет интерес и используется для разработки различных устройств (энергонезависимая компьютерная память, тепловые накопители энергии и т.д.).

Особенности зарождения новых фаз и фазовых превращений в наноразмерных материалах можно наблюдать в системах, имеющих разную природу: капли эмульсии или тумана, растворы, заполняющие пористые материалы и фильтры, зерна поликристалла и т.д. Размерные эффекты при фазовых превращениях могут проявиться в виде изменения области гетерогенности с возникновением или исчезновением отдельных фаз и метастабильных состояний. Например, в керамических материалах размер зерна определяет устойчивость полиморфных модификаций  $\text{TiO}_2$  и последовательность фазовых превращений в ряду рутил–анатаз–брукит [1]. Существуют размеры зерна, ниже которых мартенситные превращения не происходят. Этот минимальный размер зависит от множества факторов и меняется в широких пределах [2, 3].

Известны разные подходы, позволяющие интерпретировать наблюдаемые явления. Роль размерного фактора при фазовых превращениях можно объяснить затруднениями при образовании зародышей новой фазы в малых объемах и на стадии последующего роста. В моделях, описывающих такой эффект,

рассмотрена роль границ и зернограничной сегрегации, возрастающая при уменьшении размера зерна [4–6]. Согласно этому подходу сегрегация на границах меняет объемные концентрации компонентов, влияя на условия фазового равновесия. Методами молекулярной динамики показана возможность возникновения кластеров особых конфигурации и состава, предшествующего зарождению фазы [6–8]. В работе [9] размерные эффекты при фазовых превращениях предложено связать с изменением концентрации и подвижности дефектов кристаллической решетки. Рассмотрена также размерная зависимость энергии активации диффузии и энергии образования дефектов [10]. В [9, 11] показано, что и положение критических точек на фазовых диаграммах зависит от размера системы. Обоснование размерного эффекта для плотности дефектов приведено в работе [12]. Эти варианты интерпретации размерных эффектов могут быть интегрированы и обобщены в рамках термодинамического подхода, который описывает закономерности фазовых превращений в однокомпонентных системах и растворах для систем ограниченного размера в наиболее общем виде.

Термодинамический подход применялся для описания однокомпонентных систем кристалл–расплав [12, 13], жидкость–пар [14–16], двумерных кластеров на подложке [17], при описании образования и роста нанокластеров из бинарного раствора с низкой концентрацией малорастворимого вещества в порах [18]. Показано, что критическое пересыщение в малой системе выше, чем в макроскопической [19].

Опишем фазовые превращения в системе кристалл–раствор в рамках равновесной химической термодинамики.

<sup>1)</sup>e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Предлагаемая модель основана на функции Гиббса системы, в которой условия сохранения вещества определяются размером системы и концентрацией компонентов, учтены поверхностная энергия всех границ раздела и химические потенциалы всех компонентов.

Рассмотрим двухкомпонентную систему, состоящую из основного вещества 1 (растворителя) и ограниченно растворимого в нем компонента 2. Концентрация раствора  $x$  является параметром, определяющим состав системы.

Условия сохранения вещества сформулированы для закрытой системы, содержащей постоянное количество растворителя  $n_1$  и растворенного компонента  $n_2$ . При распаде пересыщенного раствора растворенное вещество перераспределяется между фазами  $\alpha$  (раствор) и  $\beta$  (кристалл). Раствор содержит  $n_{2\alpha}$  молей растворенного компонента, кристалл –  $n_{2\beta}$ . Рассмотрим частный случай, когда кристаллическая фаза не содержит растворителя ( $n_{1\beta} = 0$ ). При этом

$$n_1 = n_{1\alpha}, \quad n_2 = n_{2\alpha} + n_{2\beta}, \quad x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (1)$$

В качестве другого условия примем требование единственности зародыша или кристалла. Это ограничение корректно только при малых размерах системы, так как в макроскопических системах фаза  $\beta$  обычно обнаруживает дисперсию.

Рассмотрим наиболее простую геометрическую конфигурацию, полагая, что система имеет сферическую форму (капля раствора), а кристалл – форму куба. Для твердых растворов система может иметь кубическую форму [20]. Объем системы  $V$  складывается из объема обоих компонентов:

$$V = n_1 V_1 + n_{2\alpha} V_{2\alpha} + n_{2\beta} V_{2\beta}, \quad (2)$$

где  $V_1$ ,  $V_{2\alpha}$ ,  $V_{2\beta}$  – мольные объемы компонентов с учетом того, что один из компонентов находится в разных фазах.

Воспользуемся приближением

$$V_2 = V_{2\alpha} = V_{2\beta}, \quad V = n_1 V_1 + n_2 V_2, \quad (3)$$

которое позволяет пренебречь энтальпийными составляющими. Положим, что фаза  $\beta$  со всех сторон смочена раствором (случай гомогенного зародышеобразования), а ее объем  $V_\beta$  (куб со стороной  $L_\beta$ ) и площадь межфазной границы  $A_{\alpha\beta}$  связаны соотношениями

$$L_\beta = V_\beta^{1/3}, \quad A_{\alpha\beta} = 6V_\beta^{2/3}. \quad (4)$$

Поверхность системы (капли)  $A_\gamma$ , объем  $V$  и радиус  $R$  определены составом системы (2) и в приближении (3) имеют вид

$$R = \left(\frac{3}{4\pi}V\right)^{1/3}, \quad A_\gamma = (6\sqrt{\pi}V)^{2/3}. \quad (5)$$

Здесь и далее рассматривается только случай расположения кристалла внутри капли, при котором величины  $V$ ,  $R$  и  $A_\gamma$  не зависят от количества фазы  $\beta$ .

Функция Гиббса  $g$  описываемой системы в представлении идеального раствора имеет вид

$$g = n_1\mu_1 + n_{2\alpha}\mu_{2\alpha} + n_{2\beta}\mu_{2\beta} + \sigma_\gamma A_\gamma + \sigma_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}, \quad (6)$$

$$\mu_1 = \mu_1^o + RT \ln x_{1\alpha},$$

$$\mu_{2\alpha} = \mu_{2\alpha}^o + RT \ln x_{2\alpha}, \quad \mu_{2\beta} = \mu_{2\beta}^o,$$

где  $\sigma_\gamma$ ,  $\sigma_{\alpha\beta}$  – поверхностная энергия внешней и межфазной границ соответственно,  $x_{2\alpha} = \frac{n_2 - n_{2\beta}}{n_1 + n_2 - n_{2\beta}}$ ,  $x_{1\alpha} = 1 - x_{2\alpha}$  – мольные доли в фазе  $\alpha$ ,  $\mu_i^o$  – стандартные химические потенциалы компонентов.

От  $n_{2\beta}$  зависят все слагаемые (6), кроме поверхностной энергии системы  $\sigma_\gamma A_\gamma$ . Объединив величины, не меняющиеся при фазовых превращениях, в константу  $C(n_1, n_2) = n_1\mu_1^o + n_2\mu_{2\alpha}^o + \sigma_\gamma (6\sqrt{\pi}V)^{2/3}$  и подставив  $A_{\alpha\beta}$  в (6), получим

$$g(n_1, n_{2\beta}) = n_{2\beta}\Delta\mu_2 + n_1 RT \ln x_{1\alpha} + \dots + n_{2\alpha} RT \ln x_{2\alpha} + 6\sigma_{\alpha\beta} (n_{2\beta} V_2)^{2/3} + C(n_1, n_2). \quad (7)$$

Здесь  $\Delta\mu_2 = \mu_{2\beta}^o - \mu_{2\alpha}^o$  – изменение функции Гиббса при растворении одного моля компонента 2, которое оценивается на основе данных о растворимости  $s$  как  $\Delta\mu_2 = RT \ln x_{\text{sat}}$ , где  $x_{\text{sat}}$  – концентрация насыщенного раствора в макроскопической системе. Обычно при рассмотрении фазовых превращений в однокомпонентных системах или макроскопических бинарных системах концентрация системы считается постоянной и химический потенциал компонентов является постоянной величиной. Однако в закрытой системе ограниченного размера переход компонента в другую фазу обязательно сопровождается изменением концентрации фазы раствора.

Для сравнения систем разного размера и состава в качестве эталонного удобно использовать гомогенное состояние ( $n_{2\beta} = 0$ ). Отклонение функции Гиббса от эталонного состояния, пересчитанное на моль смеси ( $n_1 + n_2$ ):

$$G^E(n_1, n_{2\beta}) = \frac{1}{n_1 + n_2} [g(n_1, n_{2\beta}) - g(n_1, 0)], \quad (8)$$

является аналогом избыточных термодинамических функций [21].

При заданной концентрации системы  $G^E$  является функцией двух переменных. В качестве одной из них выбран линейный размер системы  $R$ , который однозначно определен составом системы в (1)–(5). В качестве другой переменной выбрана доля  $\varphi = n_{2\beta}/n_2$  компонента 2, перешедшего в фазу  $\beta$ . Для систем любого размера и состава  $0 \leq \varphi \leq 1$ , что позволяет сравнивать свойства нано-, микро- и макроскопических систем. На рис. 1 приведен характерный вид функции  $G^E(R, \varphi)$ .

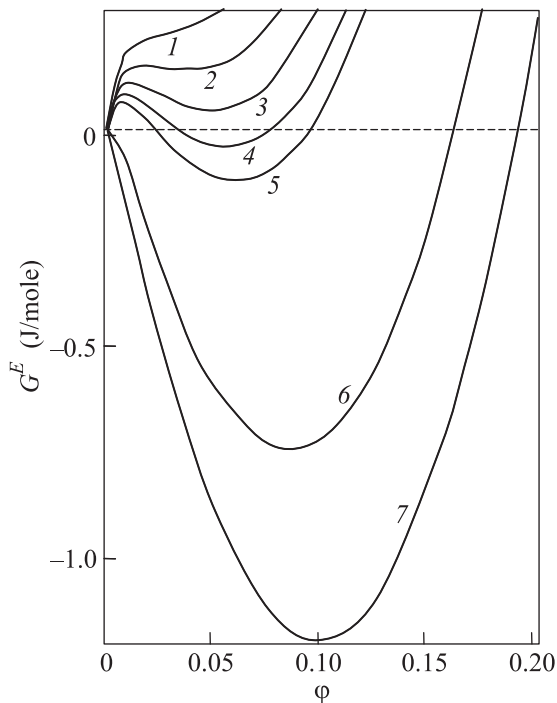


Рис. 1. Зависимость  $G^E$  раствора NaCl (степень пересыщения  $\zeta = 1.1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) от  $\varphi$  для капель разного радиуса  $R$ : 1 – 0.45 мкм, 2 – 0.5 мкм, 3 – 0.55 мкм, 4 – 0.6 мкм, 5 – 0.65 мкм, 6 – 1.5 мкм, 7 – 7 мкм. (При  $R \geq 7$  мкм максимум  $G^E(R, \varphi)$  отсутствует.)

Для проверки полученных закономерностей были проведены модельные эксперименты, основанные на наблюдении поведения капель водного раствора. Все количественные оценки, включая рис. 1, выполнены для конкретной системы, в которой ожидаемые закономерности наблюдаются экспериментально, – ансамбля испаряющихся капель раствора NaCl. Концентрация системы ( $x = \zeta x_{\text{sat}}$ ) задавалась степенью пересыщения  $\zeta$ . Концентрация насыщенного раствора NaCl  $x_{\text{sat}}$  при  $20^\circ\text{C}$  и  $\Delta\mu$  рассчитывалась на основе [22]. Для вычисления поверхностной энергии границы раствор–кристалл было использовано минимальное значение  $\sigma_{\alpha\beta} = 0.16$  Дж/м<sup>2</sup> поверхностной

энергии кристалла NaCl из приведенных в [23, 24] и других работах.

Существенной особенностью систем с ограниченными размерами является минимум функции Гиббса (рис. 1), который отсутствует при макроскопическом описании [25]. Минимум соответствует состоянию равновесия кристалла с окружающим раствором. В закрытой системе любое изменение размера кристалла приводит к изменению концентрации раствора (1). Рост кристалла уменьшает концентрацию раствора, делая его ненасыщенным. При этом  $G^E(R, \varphi)$  возрастает. При растворении кристалла возникает пересыщение, что тоже приводит к увеличению функции Гиббса системы.

Анализ экстремумов и особых точек функции  $G^E(R, \varphi)$  позволяет выделить основные термодинамические состояния. Для рассматриваемой ситуации условие экстремума  $dG^E/d\varphi = 0$  в общем случае имеет два решения. Минимум  $G^E(R, \varphi)$  определяет устойчивое или метастабильное термодинамическое равновесие. Максимум соответствует неустойчивому равновесию – критическому зародышу. Гомогенное состояние  $n_{2\beta} = 0$  является особым состоянием, в котором  $G^E(R, \varphi)$  может иметь как минимальное (рис. 1, кривые 1–3), так и максимальное (рис. 1, кривая 7) значение. Состояние с  $n_{2\beta} = n_2$  неустойчиво при любых концентрациях. В зависимости от размера системы метастабильным может быть как состояние гомогенного пересыщенного раствора, так и гетерогенное состояние. При изменении размера системы происходит инверсия равновесного и метастабильного состояний. Состояние гомогенного раствора при малых размерах системы может стать единственным состоянием равновесия (рис. 1, кривая 7). Тогда любое включение фазы  $\beta$  будет неустойчивым.

Согласно рис. 1 размер критического зародыша  $L_{\text{cr}}$  и энергия его образования  $G^E(R, \varphi_{\text{cr}}) = \max G^E(R, \varphi)$  зависят от размера системы. Согласно рис. 2 и 3, чем меньше  $R$ , тем больше размер и энергия образования критического зародыша. Эта закономерность означает, что в микро- и наноразмерных системах устойчивость метастабильных состояний повышается.

Для устойчивого термодинамического равновесия,  $G^E(R, \varphi_{\text{eq}}) = \min G^E(R, \varphi)$ , размер кристалла  $L_{\text{eq}}$  практически линейно зависит от  $R$  всюду, кроме области метастабильности кристаллической фазы,  $G^E(R, \varphi_{\text{eq}}) > 0$ .

В системах ограниченного размера концентрация насыщенного раствора  $x_{\text{eq}}$  в устойчивом равновесном состоянии превышает концентрацию  $x_{\text{sat}}$  насыщенного раствора в макроскопической системе. Эту зако-

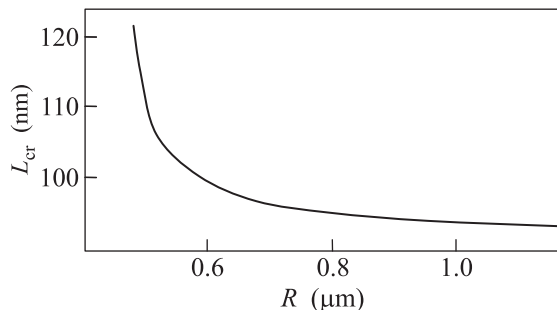


Рис. 2. Зависимость размера критического зародыша  $L_{cr}$  от размера системы  $R$  для сферической капли раствора NaCl со степенью пересыщения  $\zeta = 1.1$

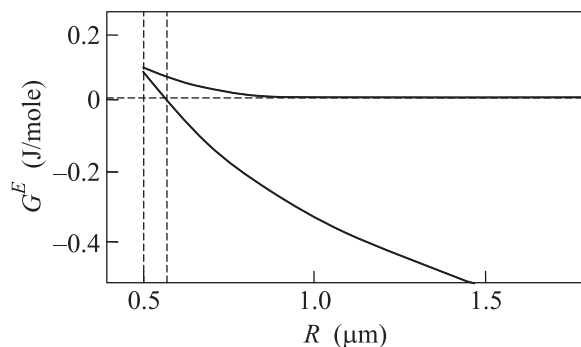


Рис. 3. Влияние размера системы  $R$  на энергию образования критического зародыша  $G^E(R, \varphi_{cr})$  и равновесного кристалла  $G^E(R, \varphi_{eq})$  для сферической капли раствора NaCl при степени пересыщения  $\zeta = 1.1$ . Верхняя ветвь –  $G^E(R, \varphi_{cr})$ , нижняя –  $G^E(R, \varphi_{eq})$ . В области между вертикальными штриховыми линиями кристаллическая фаза метастабильна ( $G^E(R, \varphi_{eq}) > 0$ )

номерность демонстрирует рис. 4. Рост  $\zeta_{eq}$  соответствует эффекту увеличения растворимости веществ в микрообъемах растворителя.

Согласно описанным закономерностям следует ожидать, что при распаде раствора в системах с малыми размерами фазовые превращения начнутся позже либо не произойдут вовсе. Для проверки этого утверждения выполнена серия экспериментов, основанных на наблюдении процесса испарения капель раствора на подложке. Использовались растворы ряда неорганических соединений. На рис. 5 показан результат одного из экспериментов с водным раствором NaCl. Испарение воды с поверхности капель сопровождается уменьшением размера капель, ростом концентрации соли и возникновением пересыщения. Скорость испарения определяется разностью химических потенциалов растворителя в жидкой и газовой фазах. Она зависит от кривизны поверхности капли, влажности воздуха, концентрации раствора. Характерный вид давления насыщенного пара для

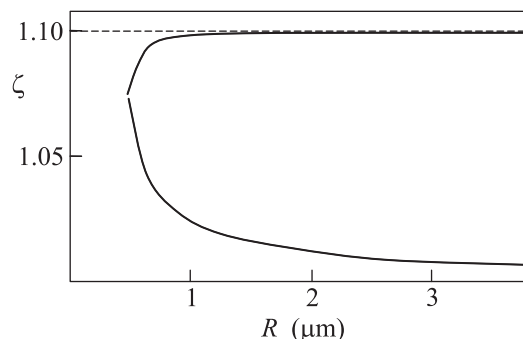


Рис. 4. Зависимость степени пересыщения  $\zeta(R)$  в растворе, находящемся в равновесии с критическим зародышем (верхняя ветвь) и с равновесным кристаллом (нижняя ветвь), для системы с  $\zeta = 1.1$

капель растворов соли приведен в [26, с. 21]. Капли наносились на стеклянную подложку распылителем. Процесс испарения и кристаллизации фиксировался с помощью цифрового микроскопа Dino-Lite Pro AM411. Выбранные кадры кинограммы демонстрируют последовательность испарения и кристаллизации капель.

Указанный эффект воспроизводим при разных концентрациях раствора, влажности и температуре воздуха. Его можно наблюдать и для некоторых других солей, например KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ . Наблюдаемое в отдельных опытах нарушение закономерности размер капли – время кристаллизации можно связать со случайными факторами, такими, как качество подготовки поверхности подложки, влияние плотности и расположения соседних капель. В контрольных опытах с дистиллированной водой наблюдалась обычная последовательность испарения капель: в первую очередь мелкие, затем крупные [27].

Результаты вычислений, приведенные на рис. 1–4, получены для раствора NaCl. Условия, в которых выполнены наблюдения, отличаются от рассмотренных в описанной модели. В опытах переменными величинами были количество растворителя и концентрация, а капли имели иную форму и внешнюю среду. В эксперименте невозможно поддерживать изотермические условия на стадиях испарения и кристаллизации отдельных капель. Тем не менее эксперименты и качественно, и количественно вполне соответствуют основным закономерностям, описанным в термодинамической модели: уменьшение размера системы затрудняет фазовый переход; в растворе NaCl при нормальных условиях размерный эффект наблюдается для капель микронного размера.

Термодинамическая модель позволяет объяснить некоторые существенные отличия в свойствах ма-

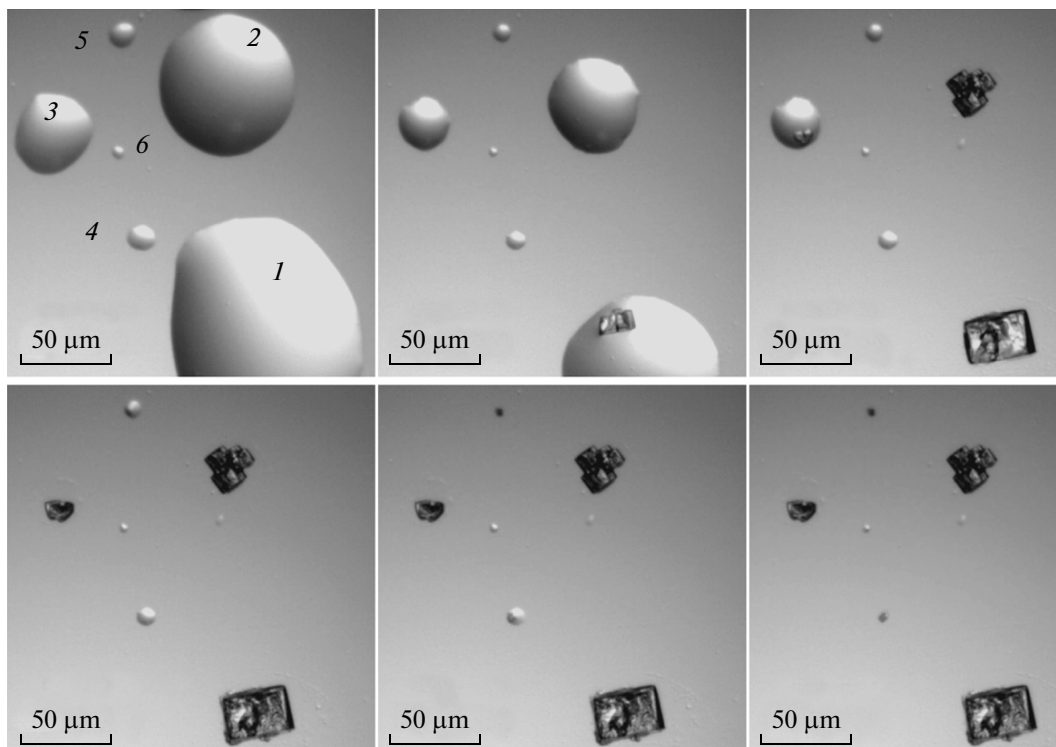


Рис. 5. Испарение капель раствора NaCl со стеклянной подложки. Время от начала съемки слева направо и сверху вниз 0 мин 00 с, 7 мин 30 с, 8 мин 50 с, 8 мин 58 с, 9 мин 06 с, 9 мин 08 с. Цифрами на первом кадре указана очередность кристаллизации капель

териалов сложного химического состава с крупно-, микро- и наноразмерной структурой. Эффекты роста растворимости веществ и устойчивости метастабильных состояний в микро- и наноразмерных системах представляют практический интерес при разработке новых материалов и устройств. Многовариантность равновесных и метастабильных состояний делает возможной постановку задачи об управляемом переходе системы между различными состояниями.

Автор признателен Г.А. Абакумову и Л.Н. Рапковичу за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

1. K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong et al., *Mat. Sci. Eng. A* **403**, 87 (2005).
2. Г. А. Малыгин, *ФТТ* **50**, 1480 (2008).
3. Л. Е. Карькина, И. Н. Карькин, Ю. Н. Горностырев, *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы* **1** (2007).
4. И. К. Разумов, Ю. Н. Горностырев, *Труды IV shk.-сем. Фазовые и структурные превращения в сталях*, Магнитогорск, 2006, с. 99.

5. И. А. Курзина, Ю. П. Шаркеев, И. А. Божко и др., *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы* **1** (2010).
6. В. В. Слезов, О. А. Осмаев, Р. В. Шаповалов, *Вопросы атомной науки и техники* **6**, 42 (2002).
7. В. И. Бренер, Е. А. Марченко, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 381 (1992).
8. П. Е. Львов, В. В. Светухин, А. В. Обухов, *Физика твердого тела* **53**, 384 (2011).
9. М. Н. Магомедов, *Теплофизика высоких температур* **28**, 1112 (1990).
10. М. Н. Магомедов, *Журнал технической физики* **80**(9), 141 (2010).
11. И. П. Суздаев, В. Н. Буравцев, Ю. В. Максимов и др., *Российский химический журнал* **14**(3), 66 (2001).
12. В. Б. Федосеев, *Вестник КГТУ* **1**, 62 (2010).
13. А. Г. Бембель, Е. Г. Зубов, В. В. Зубков, *Вестник ТвГУ. Сер. Физика* **4**(6), 144 (2004).
14. Л. Н. Сафронов, *Конденсированные среды и межфазные границы* **10**(4), 274 (2008).
15. V. Krishnamachari, J. McLean, V. Cooper et al., *Phys. Rev. B* **54**, 8899 (1996).
16. D. Reguera, R. K. Bowles, Y. Djikaev et al., *J. Chem. Phys.* **118**, 340 (2003).

17. J. H. McGaughey and C. Ward, *J. Appl. Phys.* **93**, 3619 (2003).
18. И. П. Суздаев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, М.: КомКнига, 2006.
19. В. Б. Федосеев, *Тезисы докл. VII межд. науч. конф. Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения*, Иваново, 2012, с. 45.
20. В. Б. Федосеев, Е. Н. Федосеева, *Прикладная механика и технологии машиностроения* **1(20)**, 89 (2012).
21. С. Уэйлес, *Фазовые равновесия в химической технологии*. Т. 1, М.: Мир, 1989 [S. M. Walas, *Phase equilibria in chemical engineering*, Butterworth, 1985].
22. В. А. Рабинович, З. Я. Хавин, *Краткий химический справочник*, Л.: Химия, 1978.
23. M. Bruno and D. Aquilano, *Cryst. Growth Des.* **8**, 2163 (2008).
24. С. В. Карпенко, А. Х. Кяров, А. И. Темроков, *ФТТ* **48**, 529 (2006).
25. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, М.: Наука, 1984.
26. *Атмосфера. Справочник*, Л.: Гидрометеоздат, 1991.
27. W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **34**, 495 (1900).