МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))**

Кафедра физической химии

О. В. Альмяшева, О. В. Проскурина, А. А. Красилин, В. В. Гусаров

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРОБЛЕМЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2015

УДК 544.015.2

Альмяшева, О. В. Новые подходы к проблеме зародышеобразования: учебное пособие / О. В. Альмяшева, О. В. Проскурина, А. А. Красилин, В. В. Гусаров. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2015. – 79 с.

В учебном пособии рассмотрены вопросы, связанные с особенностями зародышеобразования в твердофазных системах. Основное внимание уделено рассмотрению влияния предыстории реакционной системы и пространственных ограничений различного вида на процессы зародышеобразования. Рассматриваются проблемы зародышеобразования в случае формирования необычного класса веществ - наносвитков.

Учебное пособие предназначено в первую очередь для магистрантов, обучающихся по программе профессиональной подготовки в области физической химии и химии твердого тела (направление подготовки 04.04.01 «Химия»), блок обязательных дисциплин вариативной части профессионального цикла, дисциплина «Термодинамика и кинетика зародышеобразования и роста кристаллов» с освоением компетенций в соответствии с рабочей программой дисциплины.

Учебное пособие будет полезно и студентам других направлений подготовки, прежде всего студентам, специализирующимся в области химии и физики материалов, химической технологии, а также бакалаврам старших курсов и аспирантам, научная деятельность которых связана с изучением процессов фазообразования.

Рис. 16, табл. 3, библиогр. 197 названий

Рецензенты:

1 Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия (СПХФА), А. П. Беляев, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии

2 Е. А. Власов, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой общей химической технологии и катализа СПбГТИ(ТУ)

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов 15.10.2015.

Рекомендовано к изданию РИСо СПбГТИ(ТУ)

Учебное пособие разработано в рамках государственного задания Минобрнауки России, НИР № 876 «Физическая химия наносистем - научная основа конструирования и технологии материалов»

СОДЕРЖАНИЕ

Введение…….…….. 4

1 Классификации моделей нуклеации и новые направления развития теории нуклеации…… 7

Контрольные вопросы……... 10

2 Роль метастабильных кластеров в зародышеобразовании….……. 12

Контрольные вопросы……. 22

3 Образование новых фаз и неавтономное состояние вещества ……. 23

3.1 Неавтономное состояние вещества…….. 23

3.2 Общие представления о неавтономных фазах…… 24

3.3 Строение и свойства неавтономных фаз..…… 30

3.4 Роль неавтономных фаз в процессах фазообразования и фазовых переходов……... 33

3.5 Зародышеобразование в условиях пространственных ограничений…….. 36

Контрольные вопросы и задания…..……... 53

4 Зародышеобразование при формировании наносвитков……. 55

Контрольные вопросы…… 61

Заключение……. 62

Литература…….…..……. 65

Приложение А Рекомендуемая литература …….. 76

Приложение Б Поверхностная энергия…….. 77

ВВЕДЕНИЕ

В конце концов, не скажешь ничего уже,
что не было б другими раньше сказано
Публий Теренций Афр

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 эквивалентных термина, чтобы не вызвать у читателя стойкой привычки к терминологическому закрепощению мысли и приучить следить за контекстом, а не за отдельными фразами.

Теория нуклеации имеет давнюю историю. Первые работы на эту тему появились еще в XIX веке. Но и до настоящего времени остается много вопросов, связанных с теоретическим описанием процессов образования зародышей новой фазы.

В данной работе основное внимание будет уделено описанию именно таких случаев формирования зародышей новой фазы, для описания которых развитые к настоящему времени теории зародышеобразования не применимы, или имеют ограниченную применимость.

В работе приводится обширная библиография, включающая работы, как ставшие уже классическими, так и совсем новые, отражающие последние достижения в области эксперимента и теории нуклеации. Такой подход выбран авторами, чтобы читатели могли критически и творчески подойти к рассмотрению приведенного в учебном пособии материала. Данная позиция авторов определяется ориентацией, главным образом, на читателей –

магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области химии, химической технологии, наук о материалах.

Авторы приводят также дополнительный список рекомендованной литературы (Приложение А), в которой 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 ответа на контрольные вопросы, приведенные в конце каждого раздела, не достаточно использовать материал только учебного пособия. Необходимо изучение рекомендованной литературы (Приложение А), а также ознакомление с литературой, на которую авторы ссылаются в тексте учебного пособия. Выполнение контрольных заданий потребует использования справочников, баз данных и программных продуктов для термодинамических расчетов (Приложение А), а также данных, приведенных в Приложении Б. В этом плане настоящее учебное пособие ориентировано на студентов, желающих получить углубленные представления о современном состоянии проблем описания процессов зародышеобразования в конденсированных средах, а не получить некоторый минимальный набор знаний с наименьшими затратами.

Учебное 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 диссертацией, 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. Данное учебное пособие рекомендовано, прежде всего, студентам, обучающимся по направлениям "Химия", "Химия, физика и

механика материалов", "Химическая технология", "Материаловедение и технология материалов". Пособие будет также полезно аспирантам, в первую очередь, специальностей "Физическая химия", "Химия твердого тела", "Неорганическая химия", "Технология неорганических веществ", "Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов", "Материаловедение".

1 Классификации моделей нуклеации и новые направления развития теории нуклеации

Из наблюдений устанавливать теорию, через теорию исправлять наблюдения.
М.В. Ломоносов “Рассуждения о большей точности морского пути” Полн. собр. соч. Т.4. С. 163

Не смотря на то, что первые работы по теории нуклеации появились более ста лет назад, до настоящего времени появляются экспериментальные данные, требующие уточнения или изменения существующих теоретических представлений о процессах зарождения новой фазы. Но нельзя создавать новые теории, не имея информации о том пути, который уже пройден учеными в познании процессов зародышеобразования. Поэтому ниже будет дан классификационный обзор основных теорий и представлений о зародышеобразовании, а также приведены ссылки на литературу, которая поможет читателям войти в круг проблем, связанных с теорией нуклеации.

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 века. Эти работы стали основой построения классической теорий гомогенной нуклеации, известной как теория Фольмера-Вебера-Беккера-Деринга-Френкеля-Зельдовича [1-5]. 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 [1-5].

Другое направление развития теории нуклеации связано с описанием процессов в рамках механизма гетерогенной нуклеации. Теория гетерогенной нуклеации рассматривалась в большом числе исследований, посвященных анализу образования новой фазы в неоднородных средах [6-9]. Влияние на нуклеацию гетерогенных центров разной формы, размеров, химического состава и строения создает ощущение значительно более широкого спектра возможных моделей нуклеации по сравнению с процессами в гомогенных средах. Вместе с тем, наличие общих закономерностей гетерогенной нуклеации, не зависимо от природы гетерогенного центра, делает множество моделей гетерогенной нуклеации не настолько широким, как можно было предполагать [10, 11].

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 [10]. В первом случае нуклеация рассматривается в рамках классической теории нуклеации, базирующейся на механизме гетерофазных флуктуаций [1-5]. Нуклеации по механизму спинодального распада, базирующемуся на модели гомогенной флуктуации, также посвящено большое число оригинальных и обзорных работ [10, 12-16].

Ряд работ, например работы [17-20], посвящены 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 [11, 14, 21].

Наиболее подробно в настоящее время рассмотрены процессы конденсации пара и испарения жидкостей.

В значительно меньшей степени в литературе освещены вопросы кристаллизации веществ из жидких и газообразных сред [12, 22, 23].

Еще меньше работ посвящено анализу процессов зародышеобразования при переходе кристаллов в жидкое, или в другое кристаллическое состояние. Причиной этого 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 рассмотрении 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 [24, 25]. Тем более, не учитывается тензорный характер химического потенциала кристаллов [26-28].

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.

Требует разработки и теория одновременной нуклеации кристаллических фаз, находящихся в состоянии безразличного равновесия, или в состоянии близком к безразличному равновесию. Вместе с тем, известны многочисленные 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 [1-5, 11,14].

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.

Мало внимания в литературе обращено и на теоретическое описание механизмов таких процессов, как формирование наносвитков, образование и стабилизация вещества в аморфном состоянии.

В данном учебном пособии основное внимание будет уделено описанию именно таких случаев формирования зародышей новой фазы, для описания которых развитые к настоящему времени теории зародышеобразования неприменимы или имеют ограниченную применимость.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается отличие гомогенной нуклеации от гетерогенной?
2. Каковы общие закономерности гетерогенной нуклеации?
3. Перечислите основные положения теории гомогенной нуклеации.
4. Чем отличается в термодинамическом и кинетическом плане бинодальный распад фаз от спинодального?

5. Поясните механизм гетерофазных флуктуаций, на котором базируется бинодальный распад фаз.
6. Поясните модель гомогенной флуктуации, на которой базируется спинодальный распад фаз.
7. Что общего и в чем различия у процессов зародышеобразования в газообразной, жидкой и твердофазной системах?
8. В чем различие между предзародышевым кластером и критическим зародышем?
9. Что такое наносвиток? Какие морфологические типы наносвитков могут сформироваться при сворачивании плоских кристаллических слоев?

2 Роль метастабильных кластеров в зародышеобразовании

Из ничего, словом, должно признать, ничто не родится,
Ибо все вещи должны иметь семена, из которых
Выйти могли бы они ...
Тит Лукреций Кар “О природе вещей. Из книги первой”

Данный раздел в большой степени опирается на работу авторов [29]. Поэтому для лучшего освоения данного материала советуем обратиться к материалу первоисточника и указанной в этой работе литературе, подробного рассмотрения которой в данном разделе читатель не найдет.

Важную роль в процессах зародышеобразования, прежде всего в конденсированных средах, а, тем более, в твердофазных системах, имеют метастабильные кластеры, определяющие высокую скорость процессов нуклеации, наблюдающуюся в ряде случаев при образовании твердых тел [29-32].

Теоретическому анализу возможности устойчивого существования малых кластеров в дисперсных системах посвящено значительное число публикаций [33-37]. Дискуссия на эту тему, которая велась во второй половине 20 века в работах групп, которые возглавлял Б.В.Дерягин с одной стороны и А.И.Русанов и П.А.Ребиндер – с другой [38], закончилась признанием теоретической обоснованности выводов о возможности устойчивого существования малых кластеров, имеющих размеры, меньшие размеров критического зародыша [33-35, 39-43].

Многочисленные экспериментальные исследования также показали наличие в жидкостях твердоподобных кластеров [44-47]. Такие кластеры нанометровых размеров были обнаружены в воде и водных растворах [48-51], в расплавах металлов [44, 46] и неорганических соединений [45, 47]. Структурные исследования расплавов показали, что эти кластеры имеют

кристаллическую или кристаллоподобную упорядоченную структуру [46, 47]. Количество таких малых кластеров увеличивается в жидкости при приближении к температуре начала кристаллизации (температуре плавления объемной фазы). Следует отметить, что во многих работах методами компьютерного эксперимента, моделирующих состояние вещества в жидкой фазе, также было показано формирование малых кластеров с упорядоченным строением [52].

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 [42, 43] на основании термодинамического анализа было определено распределение кластеров по размерам в дисперсной системе. В частности, в работе [42], для однокомпонентной системы было получено следующее выражение для распределения кластеров по размерам:

$$\rho_{\{\nu\}} \approx K\nu^{1/2} \exp\left(a\nu - b\nu^{2/3} + c\nu^{1/3}\right), \tag{2.1}$$

в котором

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

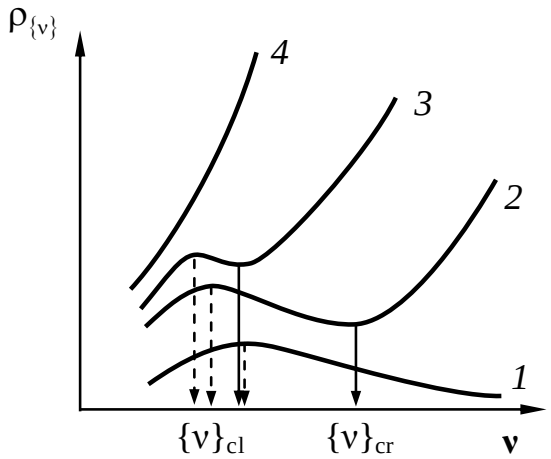
$$a = \frac{(\mu - \mu_\infty)}{kT};$$

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

$$c = 8\pi\sigma_\infty \frac{(4\pi\rho_\infty/3)^{-1/3}((\chi_\infty\sigma_\infty/3) + \delta)}{kT};$$

где ν – число молекул; символ $\{\nu\}$ обозначает соответствующий набор молекул в частице (кластере); ρ – объемная концентрация (величины ρ, ν и диаметр D связаны соотношением $\nu = \rho\,(\pi/6)\,D^3$); $\rho_{\{\nu\}}$ – объемная концентрация частиц (кластеров) с числом молекул в частице (кластере), равным $\{\nu\}$; μ –

химический потенциал; χ – изотермическая сжимаемость; σ – поверхностное натяжение; ρ_∞, μ_∞, χ_∞, σ_∞ – объемная концентрация, химический потенциал, изотермическая сжимаемость, поверхностное натяжение на границе частица – вакуум при значении диаметра частицы $D \to \infty$; δ – некоторая константа, по величине сопоставимая с толщиной межфазного слоя; k – константа Больцмана; T – температура, К. Анализ выражения (2.1) показывает, что в зависимости от соотношения величин поверхностного натяжения и объемных составляющих свободной энергии возможны различные типы кривых, описывающих зависимость $\rho_{\{\nu\}}$ от ν (рис. 2.1). Кривая *1* на рис. 2.1 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 выражении (2.1).



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

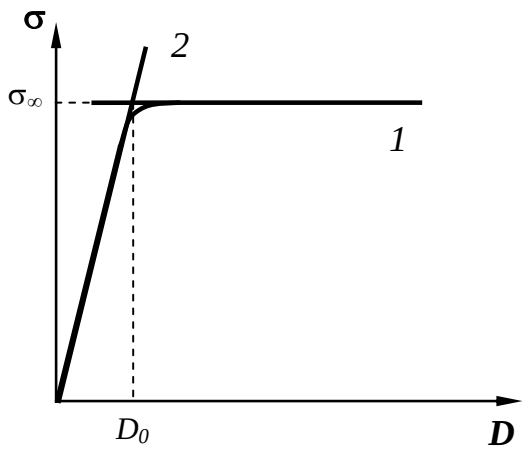
Рисунок 2.1 – Характерные виды распределения кластеров по размерам в соответствии с выражением (2.1)

В выражении (2.1) использовано асимптотическое уравнение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от размера частиц для больших частиц [53-56]. В данном случае, по-видимому, правильнее было бы использовать асимптотическое выражение для малых частиц, предложенное А.И.Русановым [25]. Это выражение можно представить в виде:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \cdot \frac{D}{D_0}, \qquad (2.2)$$

где D_0 – некоторая константа.

Следует отметить, что в области $D \approx D_0$ поверхностное натяжение переходит в константу $\sigma = \sigma_{\infty}$ (см. рисунок 2.2).



1 – случай больших частиц ($\sigma \sim const$);

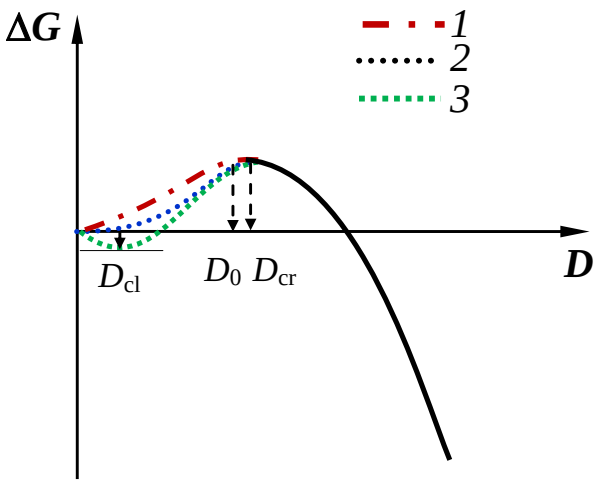
2 – случай малых частиц ($\sigma \sim D$) [25]

Рисунок 2.2 – Зависимость поверхностного натяжения частиц от их размера (диаметра)

При этом зависимость энергии Гиббса от размера частиц для случая, аналогичного случаю, изображенному в виде кривой зависимости $\rho_{\{\nu\}}$ от ν – кривые *2* и *3* на рисунке 2.1, будет иметь вид, представленный на рисунке 2.3.

В отличие от выражения (2.1), 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 рисунке 2.4.



Кривая *1* соответствует случаю, когда $\sigma = \sigma_\infty$;

Кривая *2* соответствует зависимости поверхностного натяжения, изображенной на рисунке 2.2;

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

Рисунок 2.3 – Изменение энергии Гиббса при образовании частиц новой фазы размером *D*

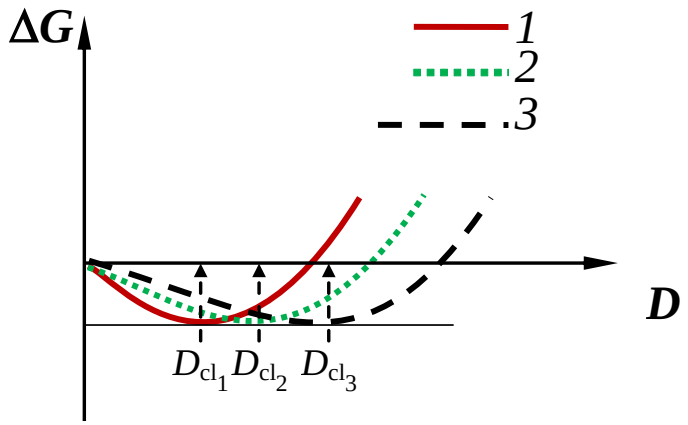


Рисунок 2.4 – Изменение энергии Гиббса при образовании малых кластеров различного строения (кривые *1*, *2* и *3*) и размеров (D_{cl1}, D_{cl2} и D_{cl3}), находящихся в состоянии безразличного равновесия друг с другом

Один из типов такой вариантности структуры кластеров обусловлен анизотропией кристаллической структуры и, следовательно, анизотропией поверхностного натяжения кластеров. Для термодинамического описания таких структур в уравнении (2.1) 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.

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 выражения (2.1), предложенного в [42], проведенный в данной работе для случая образования кристаллических кластеров с учетом их анизотропии, разнообразия их 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 среда, 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 нано-гетерогенными. 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.

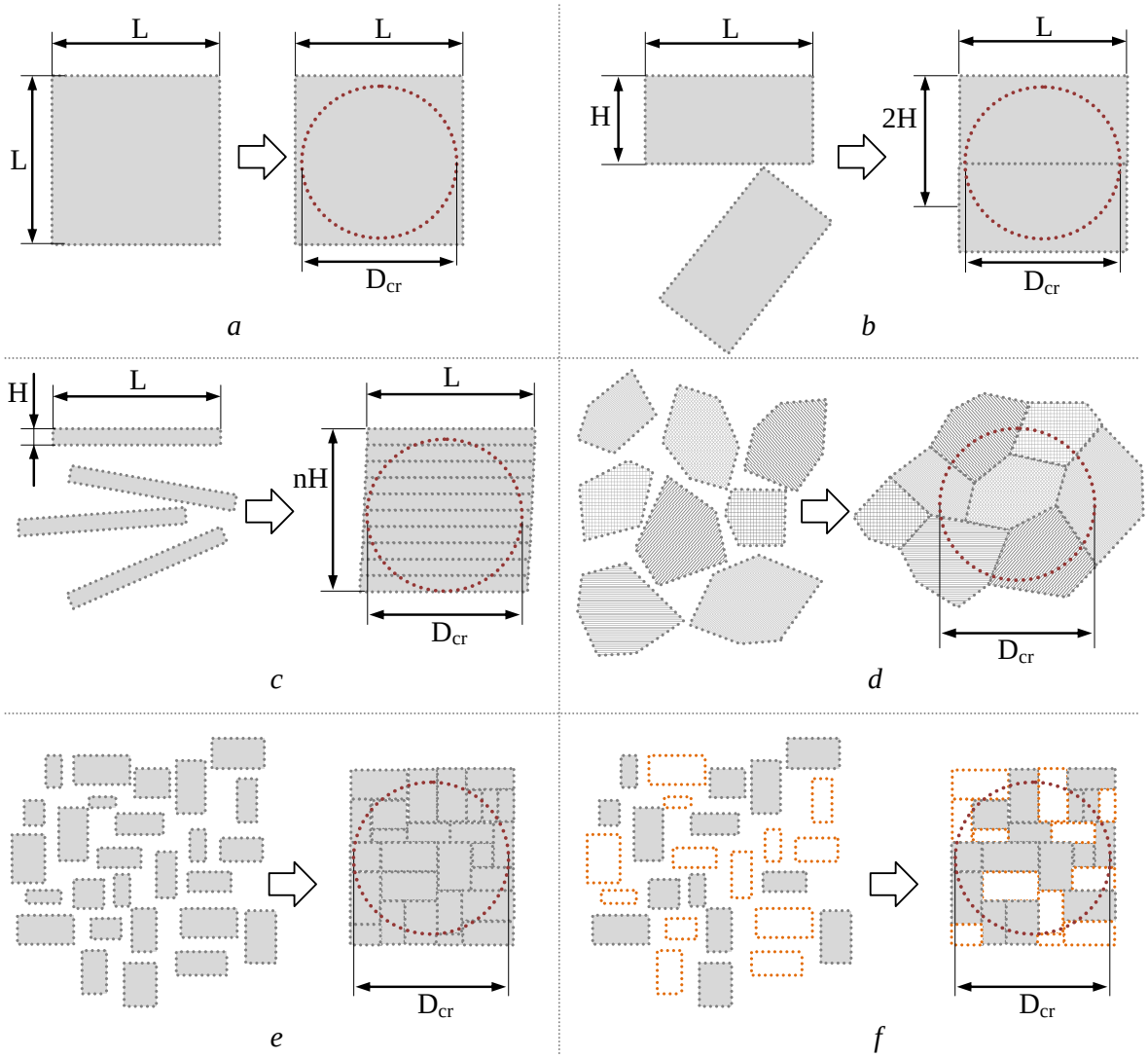
Таким образом, теоретические исследования и анализ экспериментальных данных свидетельствуют, что расплавы, независимо от их химического состава, могут содержать малые (наноразмерные) кристаллические кластеры. Состав и термодинамические параметры расплава определяют химический состав, структуру, размеры и форму малых кластеров [42-47, 52]. Потенциально возможно совместное существование в исходной фазе кластеров разного состава, структуры, формы и размеров.

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 малых кластеров по их составу, структуре, форме, размерам, взаимной ориентации 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 рисунке 2.5 приведены схемы образования зародышей новой фазы из кластеров, устойчиво существовавших в исходной фазе. Большая часть из этих схем иллюстрирует агрегационный механизм образования критического 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 критический зародыш может сформироваться, как показано на рисунке 2.5.b, даже при контакте всего двух кристаллических кластеров.

Особым случаем является образование критического зародыша из одного нанокластера. Схема такой нуклеации, показанная на рисунке 2.5*a*, 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 (рисунок 2.1, 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.



С левой стороны от стрелок, показывающих направление процесса зародышеобразования на схемах *a*-*f*, изображены метастабильные предзародышевые кластеры различной морфологии, размеров и состава, а справа от стрелок – формирующиеся из метастабильных предзародышевых кластеров (строительных блоков) критические зародыши новой фазы

Рисунок 2.5 – Схематическая диаграмма агрегационного механизма зародышеобразования

В случае, когда вследствие анизотропии кристаллические кластеры в исходной фазе имеют форму тонких пластин толщиной H и шириной L, сопоставимой с характерным размером критического зародыша новой фазы – $D \approx L$, процесс нуклеации можно представить в соответствии со схемой, изображенной на рисунке 2.5*c*. Подобный механизм нуклеации, по-видимому,

реализуется при формировании нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях, как было показано в работах [57-59].

Другим случаем нуклеации, учитывающим особенность строения кристаллических кластеров в исходной фазе, является вариант нуклеации твердого тела, при котором в исходной фазе в устойчивом состоянии находятся кластеры с различной структурой (рисунок 2.5*f*). Агрегация кластеров с разной структурой с образованием частиц размером, превышающим размер гетерогенного критического зародыша [60, 61], делает такие частицы устойчиво растущими.

Дальнейший устойчивый рост образовавшихся частиц, имеющих размер, равный или превышающий размер критического зародыша, может проходить либо по механизму Оствальда [52] с осаждением на них молекул (атомов, ионов), либо по агрегационному механизму роста стабильных частиц образующихся фаз, описанному в работах [63-66].

Следует отметить, что существование твердых частиц, состоящих из фрагментов с различным строением, было обнаружено давно [67, 68]. Агрегационный механизм нуклеации позволяет понять причины и механизм образования таких частиц, а также образование структур типа фазойдов [69].

Механизм агрегации метастабильных кластеров разного строения схематично изображен на рисунке 2.5*d*,*e*.

Учитывая, что в исходных многокомпонентных фазах могут существовать кластеры не только различной морфологии и строения, но и различного состава, можно утверждать, что при фазообразовании в таких средах будет наблюдаться значительно большее разнообразие образующихся структур – рисунок 2.5*e*,*f*. Например, в таких средах возможно фазообразование не только типа эвтектической кристаллизации, но и образование фаз, имеющих структуру фазойдов, упоминавшихся ранее [69].

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. Почему разделение механизмов нуклеации на гомогенную и гетерогенную является условным?
7. Чем отличается агрегационный механизм нуклеации от образования зародыша по механизму Оствальда?
8. При каком условии реализуется образование критического зародыша из одного нанокластера?
9. Какими термодинамическими параметрами определяется размер критического зародыша?
10. В каких случаях зависимость энергии Гиббса от размера частицы может иметь два экстремума?
11. При каком механизме кристаллизации можно ожидать с большой вероятностью образования наноструктур типа фазойдов?

3 Образование новых фаз и неавтономное состояние вещества

Правильно назвать – значит правильно понять

Конфуций

3.1 Неавтономное состояние вещества

В ряде работ, в том числе, и в работах авторов, была показана возможность влияния особенностей состава, строения и свойств так называемого ***неавтономного состояния вещества*** на химические и фазовые превращения веществ [70]. Эти особенности могут сказаться и на характере процессов нуклеации, по-видимому, прежде всего, в конденсированных средах.

Перед рассмотрением конкретных вопросов, связанных с влиянием неавтономности состояния вещества на особенности его состава, строения и свойств, по-видимому, целесообразно дать краткую историческую справку, иллюстрирующую процесс введения и использования понятий, ориентированных на описание роли пространственных ограничений в формировании вещества и его физико-химическом поведении.

По-видимому, впервые определение неавтономного состояния вещества было дано и активно использовалось в работах Дефэя и Пригожина [71, 72], для термодинамического описания вещества, локализованного в области границ раздела объемных фаз («non-autonomous phases»). Так как понятие «фаза», точнее, 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, но уже неавтономного состояния вещества. 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» [71-75].

В русскоязычной научной литературе понятие «неавтономная фаза» так же достаточно широко используется для описания особенностей поведения вещества на границе раздела фаз. Значительную роль в этом, вероятно, сыграла монография А.И. Русанова [25]. Следует отметить, что наиболее успешно понятие «неавтономная фаза» использовалось для описания твердофазных процессов (см., например, работы [76-97]), хотя при описании процессов в области контакта твердой, жидких и газообразных фаз такой подход так же показывает свою перспективность [25, 89, 98].

3.2 Общие представления о неавтономных фазах

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 (см., например, работы [79, 99-113]), роль неавтономных фаз будет особенно велика при описании наноразмерных систем. Для иллюстрации на рисунке 3.1 приведена объемная доля неавтономных фаз в дисперсной системе как функция размера частиц автономной фазы.

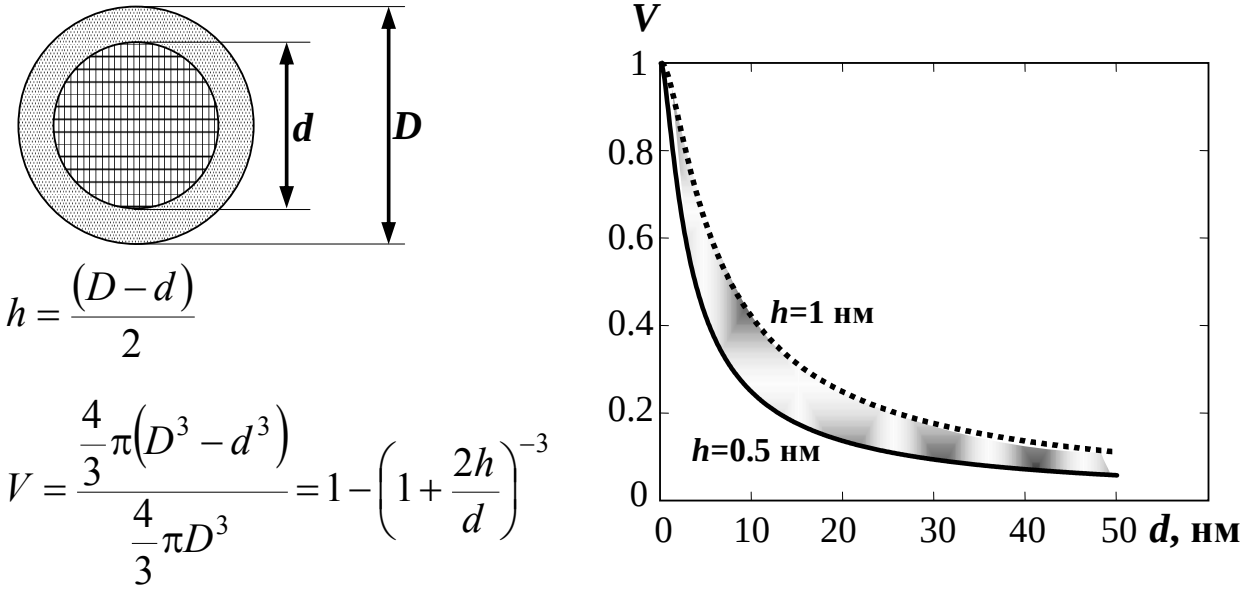


Рисунок 3.1 – Зависимость объемной доли неавтономной фазы в дисперсной системе от размера частиц автономной фазы

Как следует из анализа зависимости, представленной на рисунке 3.1, 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 толщина неавтономной фазы, являясь функцией температуры, резко возрастает при приближении к точкам фазовых переходов (см., например, [25, 79, 99, 101, 105]). В этом случае, 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, как хорошо известно (см., например, [28, 114-118]), 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, также как и в случае контакта объемных фаз, должно рассматриваться как неавтономное, т.е. зависящее от состава и строения 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 [28, 103, 116, 117], 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. Для более подробного ознакомления с характером зависимости размеров областей локализации неавтономного состояния вещества от указанных параметров можно посоветовать обратиться читателям к работам [28, 103, 111].

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 без пространственных ограничений. В таком случае строение и свойства вещества будет 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 (для примера можно указать работы [60, 61, 119-134]).

Специальным видом перечисленного класса пространственных ограничений являются поверхности, на которых происходит эпитаксиальное нарастание пленки другого вещества. Подробно данный тип ограничений анализировался, например, в работах [70, 135], в которых приведено большое число примеров формирования вещества в неавтономном состоянии.

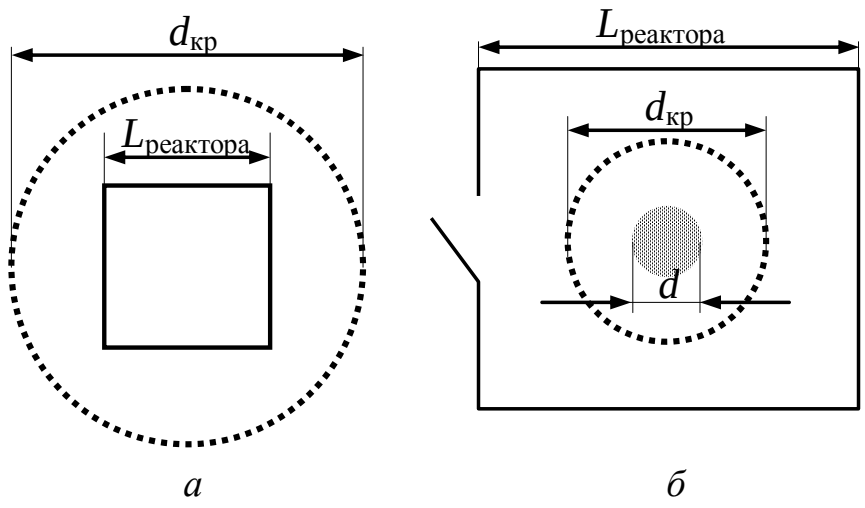
Особенности зародышеобразования в последнем из перечисленных выше случаев пространственных ограничений (матрица с наноразмерными включениями) были описаны в работах [60, 61, 70] и будут подробно рассмотрены ниже.

Перечисленные выше пространственно ограниченные области с характеристическими размерами в диапазоне 1-100 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 таблице 3.1 и на рисунке 3.2. 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.

Таблица 3.1 – Некоторые виды пространственных ограничений и характер формируемых ими веществ в неавтономном состоянии

Пространственные ограничения и образуемые ими объекты	**Вещество в неавтономном состоянии**
Двумерные границы телесных областей объемных (автономных) фаз Двумерные границы контактирующих друг с другом зерен кристаллов с различной ориентацией по отношению друг к другу	Двумерные неавтономные фазы (поверхностные фазы, межфазные образования) Вещество в межзеренном пространстве (в общем случае, неравновесные двумерные неавтономные фазы)
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	Одномерные неавтономные фазы (в общем случае находящиеся в неравновесном состоянии)
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. рисунок 3.2).	Вещество, находящееся в условиях пространственных ограничений, не позволяющих сформировать объемную (автономную) фазу, характерную для данных *P*-*T*-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. рисунок 3.2).



$L_{реактора}$ – характеристический размер нанореактора;

$d_{кр}$ – размер критическиго зародыша равновесной объемной (автономной) фазы; d – размер частицы вещества в нанореакторе

Рисунок 3.2 – Вещество в неавтономном состоянии в нанореакторах различного типа: а) ограничения по размеру нанореактора; б) ограничения по количеству вещества в нанореакторе

3.3 Строение и свойства неавтономных фаз

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 фазы того же состава, что было неоднократно показано в ряде экспериментальных и теоретических работ (см., например, [28, 76, 84, 104-109]). В работах [28, 76, 84] 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:

$$T_{m2n} \approx \frac{1-\alpha_H}{1-\alpha_S} = \gamma T_m \,, \qquad (3.1)$$

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; ΔH_{am} – энтальпия аморфизации; ΔH_m – энтальпия плавления; ΔS_{am} – энтропия аморфизации; ΔS_m – энтропия плавления; γ – некоторый безразмерный параметр. Значения параметров α_H, α_S и γ, рассчитанные из данных о термодинамических свойствах веществ приводились в работах [28, 76, 84]. Анализ полученных результатов расчета для металлических и оксидных систем показывает, что параметр γ в зависимости от состава вещества принимает значения от 0.5 до 0.8, причем для большинства оксидных соединений γ=0.65±0.05.

Другим важным параметром неавтономных фаз является их толщина. Расчету зависимости толщины двумерных неавтономных фаз от температуры посвящено значительное число публикаций (см., например, [25, 79, 99, 101, 105]). Полученные различными авторами уравнения приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Зависимость толщины двумерных неавтономных фаз от температуры

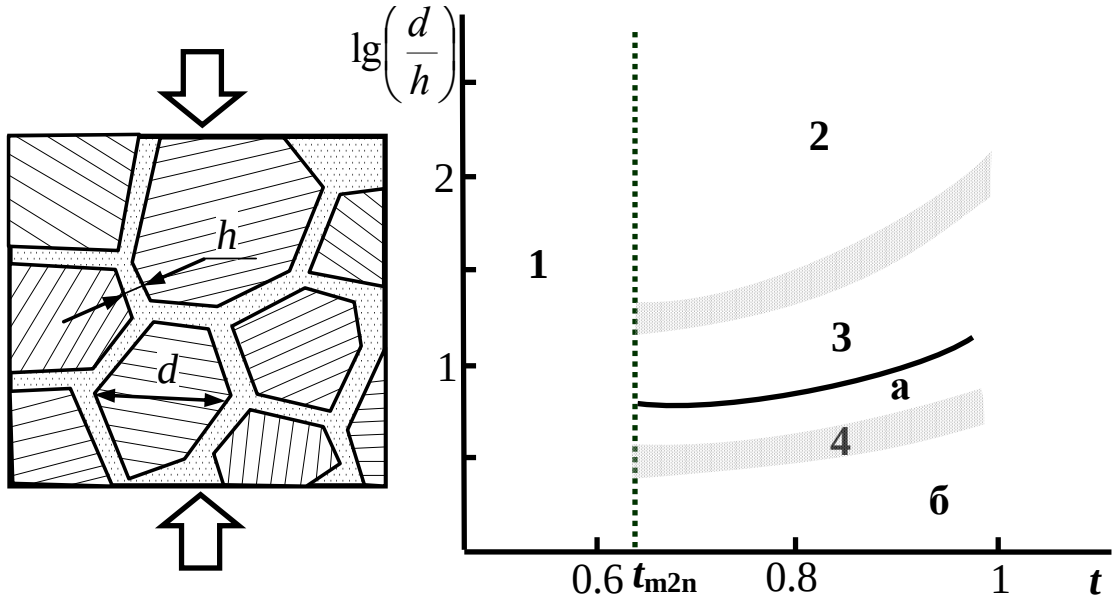
Зависимость *h(T)*	**Литература**
$h = \alpha \ln\left(\frac{\beta}{T_m - T} - \delta\right)$	[99]
$h = \frac{\alpha}{(T_k - T)^{1/6}}$	[25]
$h = \frac{\alpha}{(T_m - T)^{1/2.4}}$	[101]
$h = \alpha \ln(\beta T)$	[103]
$h = \frac{\alpha}{(T_m - T)^{1/3}}$	[105]
$h = \frac{\alpha}{(T_m - T + (T_{m2n} - T)\cdot \mathrm{H}(T_{m2n} - T)\beta + \delta)^{1/3}}$	[84]

В таблице 3.2: T_m и T_{m2n} – температура плавления автономной и двумерной неавтономной фаз соответственно; T_k – температура критической точки; H(…) – функция Хевисайда; остальные величины (α, β, δ) являются модельными параметрами, в общем случае имеющими различный смысл для различных выражений.

Исходя из данных о зависимости толщины неавтономной фазы от температуры, о ее температуре плавления и о характеристических размерах зерен поликристаллических материалов в работах [28, 77, 78, 80] были рассмотрены процессы деформирования поликристаллических материалов и построена диаграмма механизмов деформаций, которая позволила прогнозировать характер механического поведения материалов в зависимости от температуры и размера зерен (рисунок 3.3). Следует отметить, что особенность поведения нанокерамики в данном случае описывается для варианта, когда подавляющее число контактов зерен образуют большеугловые границы общего типа.

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 в работе [28] на основе модели регулярных растворов были получены зависимости состава вещества в неавтономном состоянии от состава автономных фаз. Отметим, что для случая зерен одной фазы аналогичный подход был использован в работах [136, 137] для анализа сегрегации вещества в межзернах металлических фаз. Анализ зависимости состава неавтономной фазы от состава сосуществующих автономных фаз показал, что он близок к составу эвтектики в этой системе [28]. Данный вывод с учетом зависимости толщины неавтономной фазы от температуры и соотношения между температурами плавления вещества в неавтономном и автономном состояниях позволил трактовать эвтектическое плавление, как увеличение толщины жидкой неавтономной фазы в соответствии с выражениями, приведенными в таблице

3.2, при приближении к температуре плавления, в данном случае, к температуре эвтектики [28, 76, 99].



$t = T/T_m$ – 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.

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)

Рисунок 3.3 – Диаграмма механизмов деформации поликристаллических материалов

3.4 Роль неавтономных фаз в процессах фазообразования и фазовых переходов

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.

Экспериментальными подтверждениями роли вещества, находящегося в неавтономном состоянии, в процессах массопереноса и фазообразования в поликристаллических системах являются многочисленные работы по влиянию неавтономных фаз на процессы в твердофазных поликристаллических системах (см., например, [76-97]).

Особый интерес представляет анализ влияния особенностей строения и свойств вещества в неавтономном состоянии на твердофазные химические реакции (см, например, [28, 86-88, 90, 96]), спекание [28, 78, 82] и неупругое деформирование поликристаллических материалов [28, 77, 115-117]. Так, в работе [86] на многочисленных примерах было показано, что практически все твердофазные реакции начинают протекать с достаточно заметной скоростью только при температурах, равных или превышающих температуру плавления неавтономной фазы. Заметим, что в связи с этим твердофазные реакции в определенной степени являются жидкофазными.

Объяснение отмеченного выше феномена можно дать, опираясь, например, на работы [28, 82, 104], в которых показано, 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 (σ_0) и фаз-компонентов (σ_{k_i}):

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

а так же 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 [138]. Примеры таких реакций подробно рассмотрены в [28, 139, 140].

Роль свойств неавтономной фазы в спекании керамики можно проиллюстрировать хотя бы тем фактом, что температура активации спекания по своей величине совпадает с температурой плавления неавтономной фазы [76, 78, 82]. Особенно велика роль неавтономной фазы при спекании нанопорошков, объемная доля неавтономных фаз в которых достаточно большая для обеспечения быстрого массопереноса в системе (см. рисунок 3.1).

То же относится и к неупругому деформированию керамических материалов при повышенных температурах. Так в соответствии с прогнозом, представленным на рисунке 3.3, при определенном соотношении толщины неавтономной фазы и размеров зерен керамики можно ожидать появления эффекта сверхпластичности поликристаллических материалов (области 4а и 4б – рисунок 3.3).

По-видимому, может представлять интерес и ряд эффектов, которые прогнозируются при трансформациях типа «твердая неавтономная фаза ↔ жидкая неавтономная фаза» и при течении неавтономной фазы по межзеренному и по межфазному пространству вследствие механического деформирования поликристаллического тела в области его неупругого поведения [77, 80, 83, 85]. Следует отметить, что если прогнозируемые эффекты, связанные с изменением формы и размеров зерен при различных режимах неупругого деформирования, имеют многочисленные подтверждения в литературе [115-117], то анализ возможности проявления предсказанного в [80] эффекта вихревого течения на тройных стыках зерен, потенциально инициирующего химическое расслоение при течении неавтономной фазы [83, 85], требует еще подтверждения специальными экспериментальными исследованиями. Представляет интерес и экспериментальная проверка предсказанного в [77] 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 может заметить читатель, 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.

3.5 Зародышеобразование в условиях пространственных ограничений

Данный раздел в большой степени по своему содержанию близок к работам авторов [60, 61, 70]. Поэтому любознательного читателя отсылаем за более подробной информацией к указанным работам, а дальнейшее изложение рассматриваемых вопросов будет иметь более краткий вид.

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, представляет интерес 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. Интерес к химическим и фазовым превращениям в таких средах, локализованных в областях, имеющих пространственные ограничения нанометрового масштаба по одному или нескольким базисным направлениям, в последние годы постоянно возрастает [25, 71-76].

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

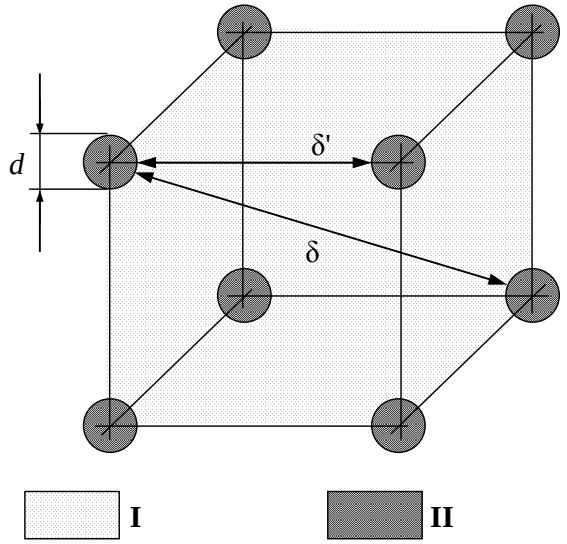
пространственными ограничениями являются принципиально новые свойства, которыми обладают эти вещества. Следует отметить и существенное увеличение в последние годы числа наноразмерных объектов, которые могут быть использованы в качестве нанореакторов.

Влияние условий, в которых протекает химическая реакция, на ход процесса было отмечено давно [141], так же как и влияние изменения размеров реакционной зоны (эффект реакторного масштабирования процесса) [142], но изменения в химических и фазовых превращениях при изменении размеров и формы реакторов при этом носили, как правило, количественный характер. Переход к пространственному ограничению реакционной среды в нанометровых масштабах приводит в ряде случаев к принципиально новому характеру протекания химических и фазовых превращений (см., например, [60, 61, 143-145]).

В работах [120, 121] было экспериментально показано, что в нанокомпозитах, 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. Такие нанокомпозиты, т.е. реакционные среды с пространственными ограничениями в виде включений наночастиц другой фазы, так же можно рассматривать как нанореакторы. Представляет интерес рассмотрение особенностей формирования вещества в описанных нанореакторах [60]. Отметим, что такие особенности могут быть связаны, как указывалось выше, прежде всего с неавтономностью состояния образующегося вещества.

Для примера рассмотрим нанокомпозит, 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 (рисунок 3.4), 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 δ, выражающийся зависимостью $\delta=\delta(d, v)$, представленной на рисунке 3.5. Область характеристических размеров, соответствующих наиболее типичным размерам критических зародышей, формирующихся в твердой фазе, и составляющих обычно единицы и десятки нанометров (см., например, [25, 28, 146], выделена на рисунке 3.5. Эта область является в определенной степени граничной, так как при бóльших значениях δ для формирования зародышей пространственные ограничения в виде шарообразных включений (см. рисунок 3.4) заведомо не являются преградой, а для меньших значений δ формирование критических зародышей по классической схеме [147] становится невозможным. Как можно заключить из анализа данных, приведенных на рисунке 3.5, критичными для формирования зародышей новой фазы в реакционной среде являются именно нанокомпозиты с частицами включений размером менее 100 нм.



I – вещество составляющее реакционную среду; II – вещество пространственных ограничений; *d* – диаметр частиц пространственных ограничений;

δ' - минимальное расстояние между частицами;

δ – максимальное расстояние между частицами

Рисунок 3.4 – Кубическая упаковка наночастиц в реакционной среде

В качестве примера рассмотрим потенциальные возможности для фазообразования в случаях, когда размер обычного критического зародыша образующейся равновесной фазы имеет значения, превышающие характеристический размер δ области, в которой он формируется. Так как образованию критического зародыша равновесной фазы с оптимальным соотношением объем/поверхность в этом случае препятствуют гетерофазные наноразмерные включения (см. рисунок 3.4), 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 δ.

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 перемещением метастабильных предзародышевых кластеров [29].

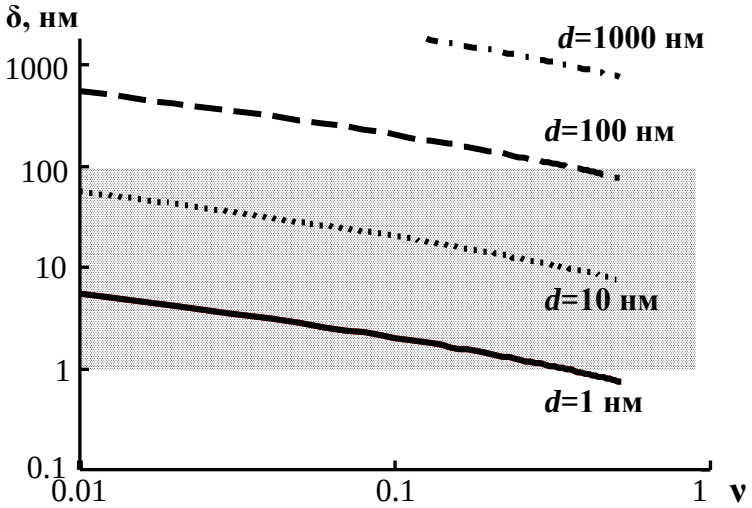


Рисунок 3.5 – Зависимость максимального расстояния между частицами (δ) от их размера (*d*) и объемной доли (ν). Выделена область характерных значений размеров критических зародышей оксидных фаз

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 σ_i и энергии Гиббса образования равновесной фазы *i* $\Delta g_{Vi}<0$ показывает, что если для критического зародыша изометрической формы (шар) величина характеристического размера составляет $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})} = 4\dfrac{\sigma_i}{|\Delta g_{Vi}|}$, то для критического зародыша этой фазы в форме слоя (плоского цилиндра) с максимальной толщиной, соответствующей зазору между наночастицами другой фазы (δ'), значение ширины (диаметра) выражается следующим образом:

$$h_{\text{кр}i} = \frac{\delta'}{2\delta'/d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})} - 1} \ . \qquad (3.2)$$

Отметим, что приведенное выражение получено в предположении эквидистантности расположения наночастиц второй фазы в среде. Анализ

выражения (3.2) показывает, что образование критического зародыша фазы i в виде слоя шириной $h_{\text{кр}i}$ и толщиной, соответствующей расстоянию (δ') между частицами второй фазы, возможно только для случаев, когда величина

$$\delta' > \frac{d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}}{2}. \qquad (3.3)$$

Так как $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}$ для различных фаз i имеют разные значения, то условие (3.3) вообще говоря, в некоторых случаях может выполняться при формировании метастабильных фаз и не выполняться при образовании равновесной фазы. Такие варианты возможны, если повышение $\Delta g_{V\text{i}}$ (уменьшение $|\Delta g_{V\text{i}}|$) для метастабильных фаз компенсируется одновременным уменьшением σ_i, так что $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}$ уменьшается до выполнения условия (3.3).

Вообще, подобная ситуация с фазообразованием в ограниченном пространстве характерна для любых геометрических форм критических зародышей. Например, если размер критического зародыша равновесной фазы i $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})} > \delta$, 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 могут образовываться и критические зародыши метастабильной фазы j (т.е. может сформироваться и устойчиво существовать вещество в неавтономном состоянии), если при этом будет выполнено условие $d_{\text{кр}j}^{(\text{шар})} < \delta$ (образование шарообразного зародыша) или $d_{\text{кр}j}^{(\text{шар})} < 2\delta'$ (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 [146], а будет находиться в нанотрубках в неавтономном состоянии. Для углеродных нанотрубок экспериментальным подтверждением данного вывода могут быть работы [126-128], в которых было показано, что при их заполнении вещество приобретает необычную для данных *P*-*T*-условий структуру.

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, как указывалось выше, что формирующаяся фаза и наночастицы изотропны, для характерного размера (диаметра) шарообразного критического зародыша с гетерогенным строением можно записать следующее выражение

$$d_{\text{кр}i}^{(\text{гет})} = \frac{d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}}{1 - \left(1 + \frac{3}{2}\frac{d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}}{d} \cdot \frac{\sigma_i^{'}}{\sigma_i}\right) \cdot v}, \qquad (3.4)$$

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 выражения (3.4) показывает, что образование критического гетерогенного зародыша термодинамически возможно только при выполнении условия

$$v < \frac{1}{1 + \frac{3}{2}\frac{d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}}{d} \cdot \frac{\sigma_i^{'}}{\sigma_i}} \ . \qquad (3.5)$$

Отметим, что если значения $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}$ и d близки по величине, так же как $\sigma_i^{'}$ и σ_i, то, как следует из выражения (3.5), $v \le 0.4$, а для случаев $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})} << d$ и/или $\sigma_i^{'} << \sigma_i$ – $v < 1$, т.е. в последнем случае реакционная среда может быть достаточно плотно упакована частицами, образующими пространственные ограничения. Указанным предельным случаям отвечают настолько бóльшие значения $d_{\text{кр}i}^{(\text{гет})}$, чем $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}$, что по кинетическим причинам с учетом затруднения этими ограничениями перемещения предзародышевых метастабильных кластеров [29] их реализация, по-видимому, практически невозможна, или крайне осложнена.

Анализ выражений (3.2) и (3.4) 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 уравнения (3.2) и (3.4), которые дадут не сильно отличающиеся от $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}$ значения характеристических размеров критических зародышей, может быть не частым, то образование зародышей рассмотренных типов по кинетическим причинам будет достаточно редким событием. Для формирования таких зародышей, по-видимому, потребуется длительная выдержка рассмотренных наногетерогенных сред в условиях, в которых в соответствии с выражениями (3.2), (3.4) термодинамически возможно зародышеобразование.

Приведем несколько примеров из литературы, в которых наблюдались случаи необычного зародышеобразования в системах с пространственными ограничениями, описанными выше, т.е. с пространственными ограничениями типа включений наночастиц в матрицу – реакционную среду.

В работах [120, 121, 148, 149] экспериментально исследовалось фазообразование в системах ZrO_2-$Al(OH)_3$ и ZrO_2-SiO_2, в которых наночастицы ZrO_2 ($d \approx 15$ нм) выступали в качестве гетерогенных включений. Системы отличались не только химическим составом, но и способом получения

исходной композиции, условиями проведения химических превращений и характером протекающих в них реакций [120].

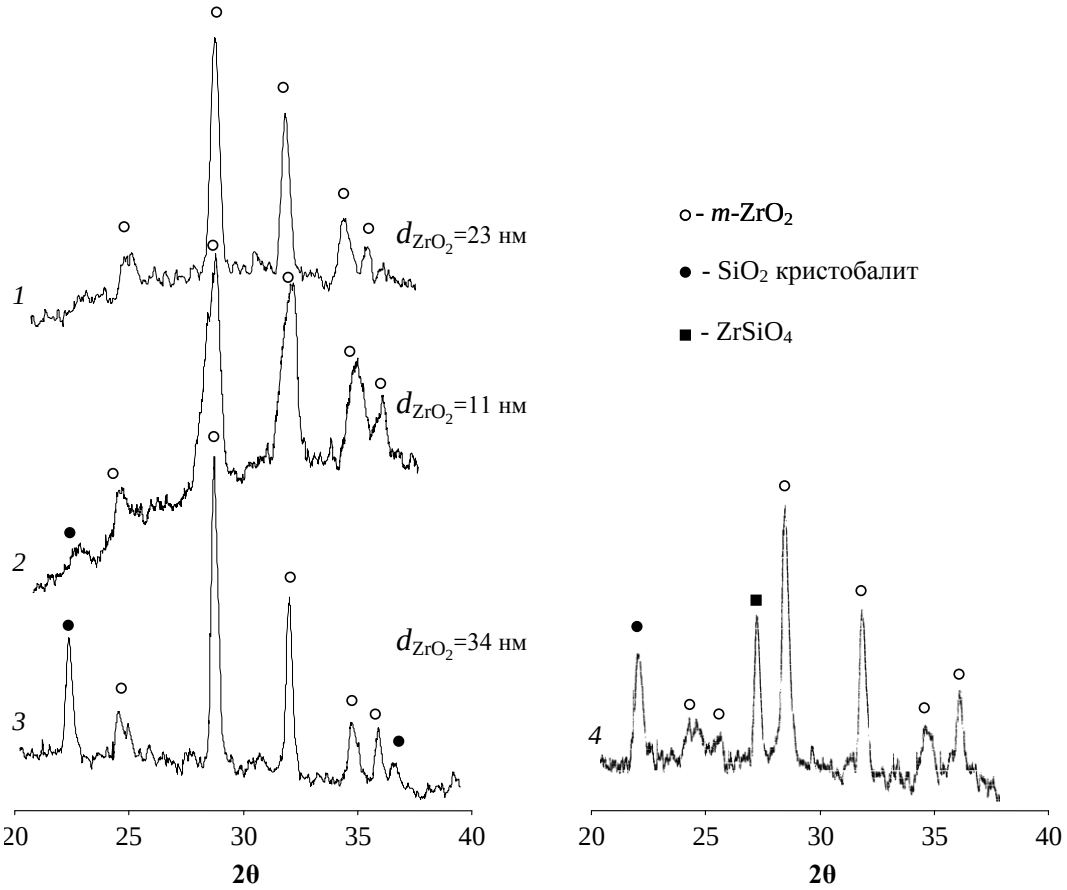
Исходная реакционная нанокомпозиция ZrO_2-$Al(OH)_3$ была получена в работах [121, 148, 149] осаждением гидроксида алюминия на наночастицы диоксида циркония, предварительно синтезированного по методике, описанной в работе [57]. Дегидратация $Al(OH)_3$ проводилась в гидротермальных условиях в соответствии с процедурой, описанной в [150]. В качестве эксперимента-сравнения был проведен синтез оксида алюминия в тех же условиях, но без присутствия наночастиц ZrO_2 в матрице $Al(OH)_3$ [150].

Сравнительный анализ результатов, полученных в работах [150] и [121, 148, 149], показывает, что если в системе Al_2O_3-H_2O в гидротермальных условиях (450°C, 75 МПа) происходит дегидратация $Al(OH)_3$ с образованием хорошо окристаллизованных частиц α-Al_2O_3 (структура корунда), как и следовало ожидать на основании результатов термодинамического расчета [146] и экспериментальных данных о фазовой диаграмме системы Al_2O_3-H_2O [151], то в системе ZrO_2-Al_2O_3-H_2O, в которой ZrO_2 присутствует в виде наноразмерных включений, при дегидратации гидроксида алюминия образуется аморфный оксид алюминия, не кристаллизующийся даже при температурах обжига, доходящих до 1200°C [121, 152]. Объяснением данного факта может быть то, что расстояние между наночастицами ZrO_2 в реакционной композиции ZrO_2-$Al(OH)_3$ меньше размера критических зародышей как α-Al_2O_3, составляющих в рассматриваемых условиях по данным работы [146] 40-60 нм, так и других его метастабильных кристаллических форм. В связи с этим, как следует из выражений (3.1)-(3.4), при дегидратации $Al(OH)_3$ может образовываться либо оксид алюминия в неавтономном состоянии в виде аморфного оксида алюминия, либо зародыши кристаллического Al_2O_3 неизометрической формы или гетерогенной структуры. Образование слоеобразного зародыша в данном случае невозможно в соответствие с условием (3.3), так как расстояние между наночастицами ZrO_2 не превышает значения $\delta' \approx 10$ нм (рисунок 3.1), а размер критического зародыша

кристаллического оксида алюминия в условиях эксперимента по всем расчетным оценкам превышает значение 40 нм [146], т.е. условие возможности формирования слоеобразного зародыша (3.3) оказывается не выполнимым. Формированию критического зародыша с гетерогенной структурой в данном случае, по-видимому, препятствует достаточно медленный характер процесса образования зародышей кристаллических форм Al_2O_3 в гидротермальных условиях [150], что в соответствии с данными, приведенными в [153], не способствует включению в кристаллизующееся вещество частиц другой фазы. Таким образом, наиболее реальным путем развития процесса в нанокомпозите ZrO_2-$Al(OH)_3$ при дегидратации $Al(OH)_3$ является образование оксида алюминия в неавтономном состоянии в виде аморфного оксида алюминия, что и подтверждается экспериментом.

Другим примером особенностей фазообразования в системах с наноразмерными пространственными ограничениями являются превращения в нанокомпозите ZrO_2-SiO_2. Такой нанокомпозит был приготовлен, как указано в работах [120, 146], механическим смешением эквимолярных количеств наночастиц ZrO_2 (размер частиц около 20 нм [57]) и аморфного SiO_2 (аэросил А-300). Для проведения сравнительного исследования была получена смесь аналогичного состава, но содержащая частицы ZrO_2 микронных размеров. В системе ZrO_2-SiO_2 имеется одно соединение $ZrSiO_4$ [154]. Таким образом, в отличие от нанокомпозита ZrO_2-$Al(OH)_3$, в данном случае ZrO_2 выступает и как гетерофазная составляющая реакционного композита, и как один из реагентов. Как показали результаты экспериментальных исследований, приведенные в [121, 146], и данные рентгенофазового анализа (рисунок 3.6), термообработка рассматриваемых смесей при 1500°С привела к тому, что в композите, содержащем микронные частицы ZrO_2, реакция образования $ZrSiO_4$ прошла в значительной степени, а в нанокомпозите, в котором частицы ZrO_2 более чем в тысячу раз меньше, и в соответствии с известными закономерностями [155] реакция должна была бы протекать существенно быстрее, образования $ZrSiO_4$ не обнаружено. Вместе с тем в системе ZrO_2-SiO_2 на начальном этапе

взаимодействия наночастиц ZrO_2 с аморфным SiO_2 наблюдается уменьшение размера кристаллитов ZrO_2, и кристаллизация аморфного SiO_2 с образованием наночастиц кристобалита (рисунок 3.6), и одновременно рост кристаллов ZrO_2.



1 - 3 – нанокомпозит после термической обработки при температуре 1500°C в течение 0.5, 1.0 и 1.5 ч, соответственно; *4* – смесь частиц ZrO_2 микронных размеров и аморфного SiO_2 после термической обработки в течение 1.5 ч

Рисунок 3.6 – Результаты рентгеновской дифрактометрии образцов на основе системы ZrO_2-SiO_2. Размер кристаллов ZrO_2 (d_{ZrO_2}) рассчитан по формуле Шеррера

Объяснением полученных результатов может быть тот факт, что размер критического зародыша $ZrSiO_4$ значительно превышает расстояние между наночастицами ZrO_2, что в соответствии с выводами предыдущего раздела препятствует процессу образования зародышей $ZrSiO_4$. Вместе с тем размер критического зародыша кристобалита оказывается сопоставимым с размером

свободного пространства между наночастицами ZrO_2 в нанокомпозите ZrO_2-SiO_2, что приводит к формированию и стабилизации структурного состояния нанокристаллов неравновесной в данных температурных условиях фазы на основе SiO_2 со структурой кристобалита [151] (рисунок 3.6). Это согласуется со сделанным ранее теоретическим выводом о возможности структурной селекции при формировании наночастиц путем управления процессом зародышеобразования в нанокомпозитах.

Проиллюстрированные на рисунке 3.6 изменения размеров кристаллов ZrO_2 в процессе термообработки связаны, по-видимому, с тем, что в аморфном диоксиде кремния, как известно, ZrO_2 растворяется в заметных количествах [156], и при этом размер наночастиц ZrO_2 уменьшается. При кристаллизации аморфной фазы на основе SiO_2, содержащей ZrO_2, с образованием кристобалита происходит обратный процесс – массоперенос диоксида циркония на поверхность кристаллических наночастиц SiO_2 вследствие очень низкой его растворимости в кристаллических модификациях SiO_2 [151, 154], а это, в свою очередь, и приводит к росту наночастиц диоксида циркония.

Таким образом, экспериментальные данные подтвердили вывод теоретического анализа о возможности образования критических зародышей неравновесной фазы и ее стабильного существования в нанокомпозитах. Вместе с тем в рассмотренных случаях не было обнаружено образования зародышей новой фазы со слоеобразной морфологией или гетерофазным строением, возможность формирования которых прогнозируется на основании выражений (3.2) и (3.4). Этот факт, возможно, связан с кинетической затрудненностью этих процессов.

Несмотря на наличие описанных выше и других наблюдавшихся в литературе фактов, свидетельствующих в пользу 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 (см. рисунок 3.2), т.е. блокирующие массоперенос вещества в систему и из системы. В некоторых случаях к таким пространственно ограниченным 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. Подобные случаи анализировалась во многих работах (см., например, обзор в [146]). 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, как показали многочисленные исследования [146, 157], всегда переходят при низких температурах не зависимо от размеров частиц в равновесную моноклинную модификацию, а наночастицы диоксида титана в зависимости от размеров могут иметь либо структуру рутила, либо структуру анатаза, что было показано в работах [158-162] на основании термодинамических расчетов. Используя уточненные данные о термодинамических свойствах рутила и анатаза [163] и значения средней удельной поверхностной энергии анатаза и рутила [160, 161], проведено определение зависимости термодинамического предпочтения рутильной модификации диоксида титана по отношению к анатазной от размера кристаллов (рисунок 3.7).

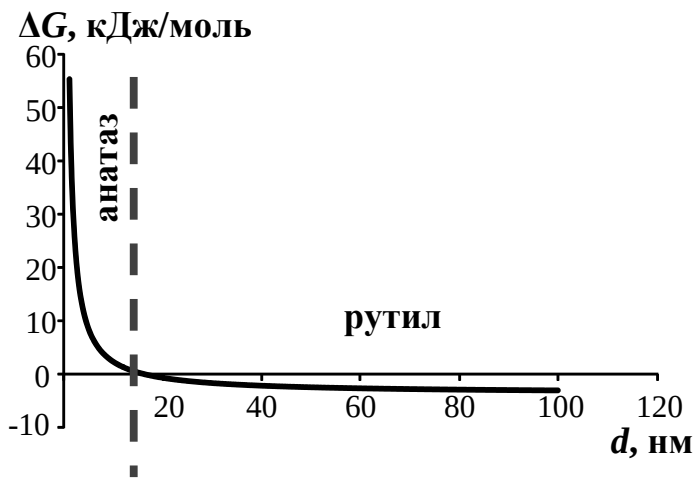


Рисунок 3.7 – Зависимость изменения энергии Гиббса при превращении наночастиц TiO_2 (TiO_2(анатаз)→TiO_2(рутил)) от их размера

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 возможен переход TiO_2(рутил)$\xrightarrow{d<\sim 16\text{ нм}}$$TiO_2$(анатаз), и устойчивое состояние диоксида титана со структурой анатаза с характеристическим размером кристаллов меньшим ~ 16 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 1) рутильной формой и 2) анатазной формой TiO_2.

Проведенные расчеты областей термодинамической устойчивого существования 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 (рисунок 3.8, а, б). При этом зависимости устойчивого существования указанных структур от температуры практически не наблюдается. Следует отметить, что данный вывод объясняет имеющиеся в литературе данные по влиянию на структуру слоя диоксида титана, осажденного методом молекулярного наслаивания, строения подложки и толщины слоя TiO_2 [164]. В работе [135] также анализировался эффект стабилизации анатаза при его когерентном сращивании с плоской подложкой при эпитаксиальном наслаивании, но полученные результаты количественно несколько отличаются от данных, приведенных на рисунке 3.8, что, по-видимому, связано с различием в исходных значениях термодинамических свойств, использованных при расчетах.

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 рисунке 3.8 *а*, *б* и осью абсцисс.

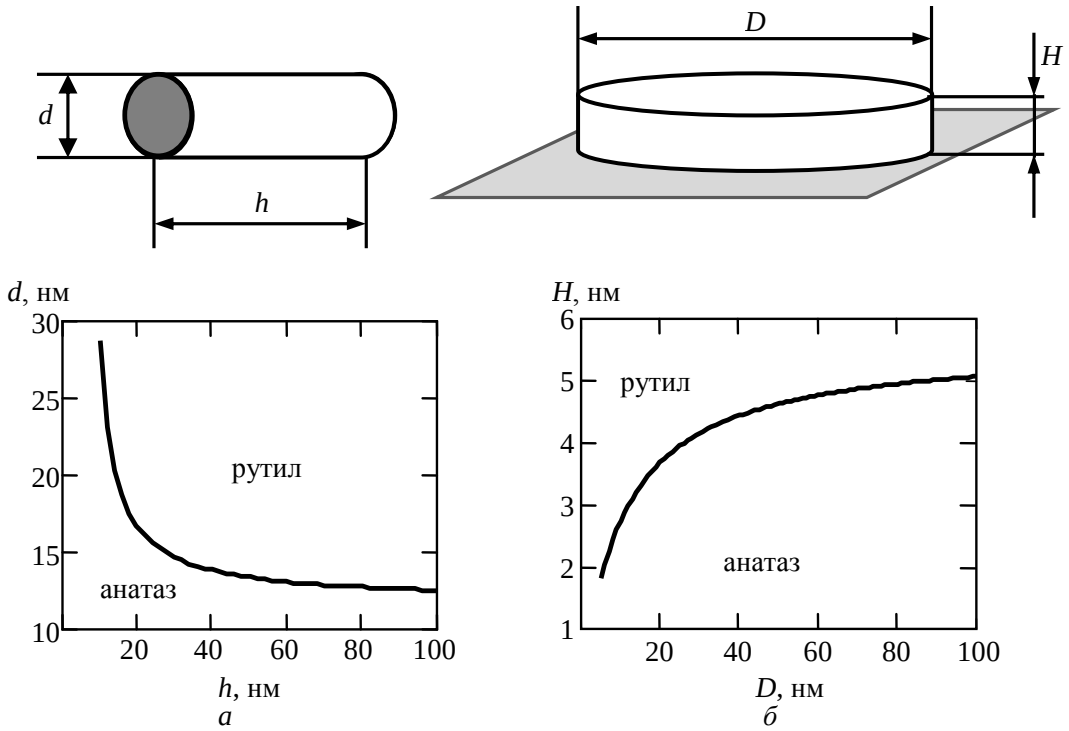


Рисунок 3.8 – Зависимость устойчивого состояния структурных модификаций TiO_2 от линейных размеров наночастиц, находящихся в условиях пространственных ограничений: *а*) внутри цилиндрического канала и *б*) на плоской поверхности в предположении, что вещество стенок пространственного ограничения когерентно срастается со структурой анатаза

Необычны не только статические проявления особенностей свойств вещества в неавтономном состоянии, но и характер массопереноса в наноразмерных каналах. Например, в работах [129-133] было показано, что при течении в наноканалах в зависимости от соотношения их размеров и величины твердоподобных наноразмерных кластеров в жидкости, доля которых может быть значительной вблизи температуры плавления (см., например, [28, 165-167]), а также в зависимости от характера взаимодействия кластеров со стенками пространственного ограничения возможно либо уменьшение эффективной вязкости жидкости с уменьшением размера канала, либо резкое ее увеличение до полного блокирования массопереноса. Отметим, что косвенным подтверждением указанных эффектов могут быть экспериментальные

результаты по анализу особенностей процессов массопереноса в полимерных нанокомпозитах, содержащих гидросиликатные нанотрубки [122], и в мембранах из окисленных слоев графена [134]. Если с физико-химической точки зрения стенки рассмотренных пространственных ограничений являются инертными, то, как механические объекты, они также могут существенно влиять на массоперенос внутри канала. Например, в работе [168] было показано, что при течении вещества в нанотрубке в ее стенке может сформироваться солитон, который окажет значительное влияние на характер массопереноса. Отметим, что в настоящее время имеется значительное число теоретических исследований по анализу особенностей течения жидкостей в наноканалах, учитывающих как различные граничные условия в области контакта жидкость – стенка (от полного закрепления до полного проскальзывания), так и разные варианты строения вещества, перемещающегося в канале, но недостаток надежных экспериментальных данных не позволяет оценить степень достоверности эффектов, прогнозируемых в теоретических работах.

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 являющихся составляющими этих материалов, путем создания 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, в этой области еще остается много нерешенных вопросов.

Авторы надеются, что данные проблемы заинтересуют читателей, а это позволит активизировать исследования в рассматриваемой области физикохимии процессов зародышеобразования.

Контрольные вопросы и задания

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. Перечислите типы пространственных ограничений.
5. Каким условиям должен удовлетворять нанореактор для получения вещества в неавтономном состоянии?
6. Какова зависимость между температурой плавления неавтономной и автономной фаз?
7. Как связаны значения температуры плавления неавтономный фаз и скорости протекания твердофазных химических реакций?
8. Приведите примеры различных вариантов зародышеобразования в системах с пространственными ограничениями типа включений наночастиц в матрицу – реакционную среду в зависимости от размеров пространственных ограничений и расстояния между ними.
9. Приведите примеры зародышеобразования в системах с пространственными ограничениями, образующими закрытые системы.
10. Постройте зависимость размера (значения диаметра) критического зародыша оксида магния при его образовании вследствие дегидратации

гидроксида магния в гидротермальных условиях от температуры и давления.

11. Сравните размеры (значения диаметра) критических зародышей Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, имеющих структуру типа корунда, полученных из соответствующих гидроксидов в температурном интервале 300-600°C.
12. Определите размеры пространственных ограничений, при которых можно ожидать, что при дегидратации гидроксида алюминия при значениях температуры 300, 400 и 500°C будет кристаллизоваться только γ-Al_2O_3, т.е. без какой-либо примеси α-Al_2O_3.
13. 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.
14. 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.
15. На примере расчета диаметра критического зародыша одного из оксидов, данные о которых приведены в Приложении Б, проанализируйте влияние разброса экспериментальных данных об удельной поверхностной энергии соединений, имеющихся в литературе, на вариацию рассчитанных значений размера критического зародыша.
16. При каких условиях можно ожидать кристаллизацию оксида алюминия из расплава только в виде кристаллических частиц γ-Al_2O_3, т.е. без какой-либо примеси α-Al_2O_3?
17. При каких условиях можно ожидать образования аморфных наночастиц ZrO_2 при быстром охлаждении расплава, т.е. без какой-либо примеси частиц ZrO_2 в форме моноклинной, тетрагональной или кубической модификаций диоксида циркония?

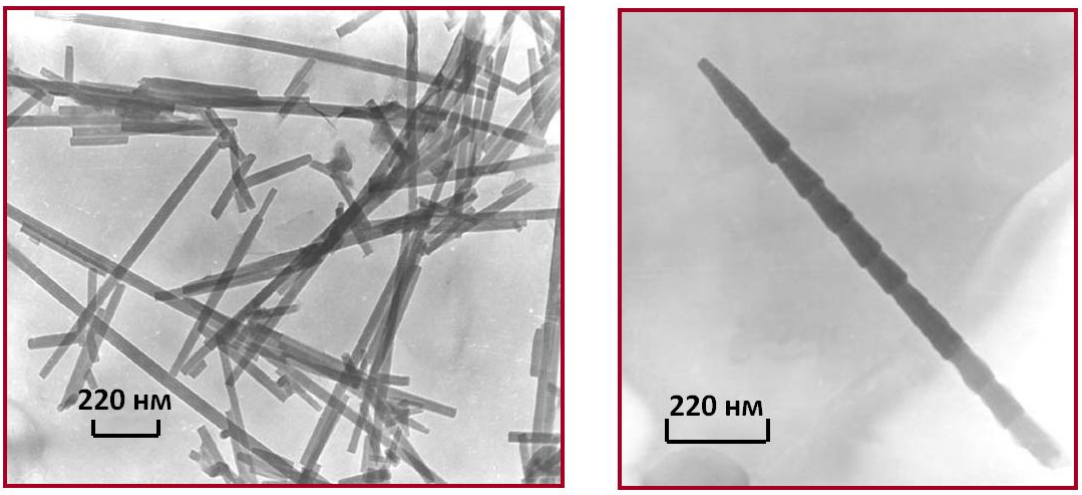
4 Зародышеобразование при формировании наносвитков

……..безмолвно предо мной
Свой длинный развивает свиток;
А.С. Пушкин «Воспоминание»

Особенности строения нанотрубок определяют и отличия в механизмах их формирования по сравнению с компактными (односвязными в топологическом смысле [169]) 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 зародышеобразование 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 рисунке 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 1930г. [170]. А практически через 20 лет было экспериментально доказано существование гидросиликатных кристаллических структур в виде нанотрубок [171]. Таким образом, сворачивание гидросиликатных кристаллических слоев в виде нанотрубок было открыто более чем за 40 лет до открытия углеродных нанотрубок [172].



а) б)

Рисунок 4.1 – Наносвитки со структурой хризотила различной морфологии: а) цилиндрические; б) с морфологией типа "конус в конусе"

Значительно позже исследования кристаллохимических причин сворачивания кристаллических плоскостей в нанотрубки [170, 173, 174] появились систематические исследования по энергетическому обоснованию возможности и в некоторых случаях предпочтительности нанотубулярного строения кристаллов [175, 176, 177]. Следует отметить, что экспериментальные термохимические исследования не смогли обнаружить существенного энергетического предпочтения тубулярного строения по сравнению с плоским пластинчатым состоянием кристаллов, т.е. выходящего за пределы погрешности эксперимента [178-180]. Вместе с тем, известный факт, что при некоторых внешних условиях пластинчатые формы ряда гидросиликатных кристаллов переходят в тубулярные, подтверждает теоретические выводы об энергетической (термодинамической) предпочтительности в определенных условиях свернутого в трубку состояния кристаллических слоев по сравнению с их плоским пластинчатым состоянием.

Значительным отличием от классического зародышеобразования [147] процесса образования зародыша наносвитка является то, что в последнем случае понятие критического зародыша требует существенной корректировки

[176] по сравнению с традиционным определением критического зародыша. Прежде всего, следует отметить, что в отличие от случая классического зародышеобразования состояние критического зародыша при образовании наносвитка будет зависеть от механизма формирования наносвитка. На рисунке 4.2 в схематическом виде представлено несколько возможных механизмов сворачивания наносвитков.

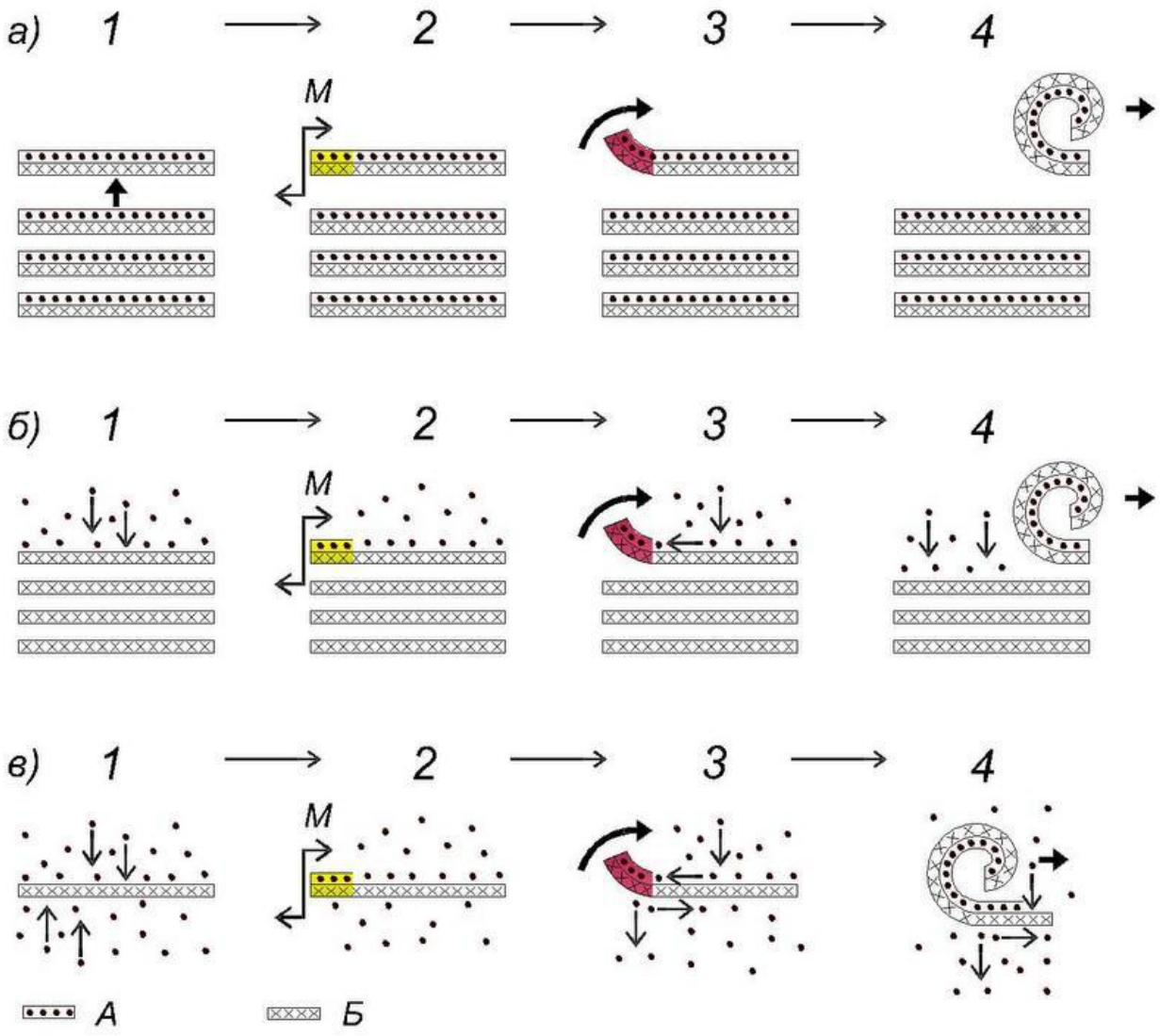


Рисунок 4.2 – Примеры схем формирования наносвитков. Светло-желтой областью выделены предзародышевые кластеры; темно-розовой областью – критический зародыш наносвитка; стрелками указаны устойчивые процессы в развитии свитка; А (частицы компонента 1) и Б (частицы компонента 2) – частицы (элементарные составляющие) формирующихся слоев (атомы, ионы, комплексы атомов и ионов разного типа)

Отметим, что примеров схем сворачивания наносвитков можно было бы привести значительно больше. Представленные на рисунке 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 поверхностных сил, формирование критического зародыша наносвитка; 4 – устойчивое сворачивание наносвитка, т.е. рост зародыша);

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, вызванного

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 рисунке 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. По-видимому, такая ситуация наблюдалась в работе [181], в которой изучалась структура наносвитков хризотила. Фрагмент микрофотографии хризотила из этой работы приведен на рисунке 4.3.

Следует отметить, что такие факторы, как слабая термодинамическая предпочтительность формирования наносвитков по сравнению с плоскими слоями, экспериментально показанная в [178-180], большое разнообразие возможных механизмов формирование 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. Этот вывод подтверждается результатами многочисленных исследований, посвященных синтезу гидросиликатных наносвитков разного состава [182-189].

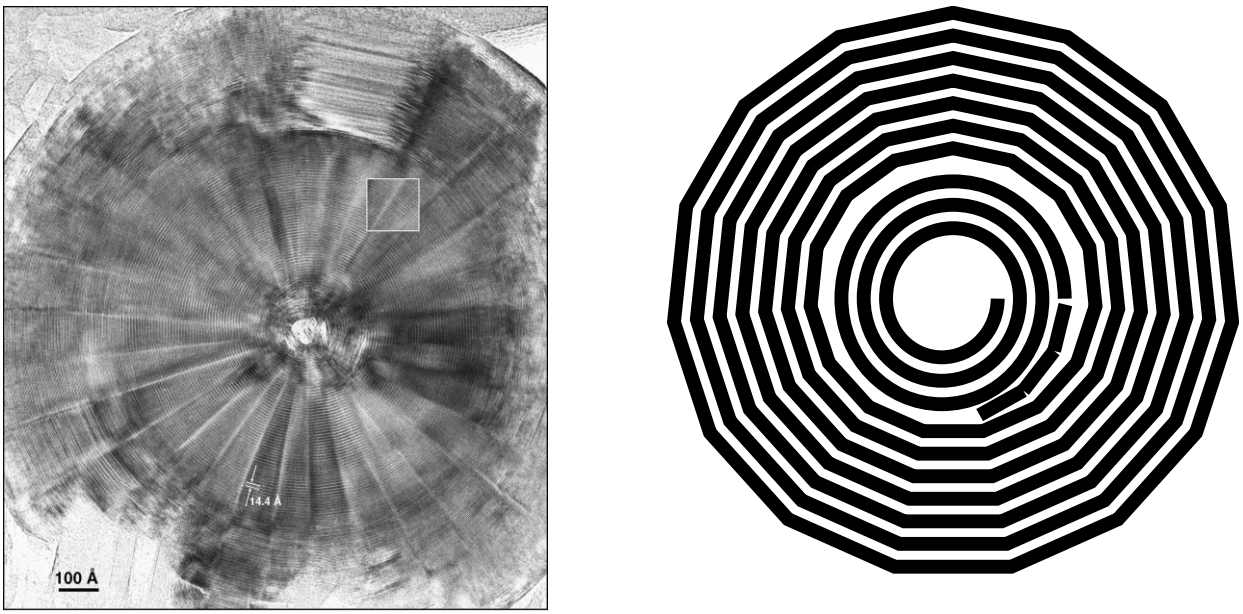


Рисунок 4.3 – Наносвиток после частичной полигонизации. Фрагмент микрофотографии из работы [181]

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 в этом плане можно утверждать только то, что 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 геометрическим 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 нанокомпозитом с неорганическими наносвитками в настоящее время большой в связи с наличием у них практически важных функциональных и конструкционных характеристик [190-197].

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

Если вы сажаете семечко каштана, из него никогда не вырастет хурма
Такуан Сохо “Вечерние беседы в храме Токайдзи”

Авторы надеются, что приведенный в учебном пособии материал позволил читателям заинтересоваться 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 ёлкой? Вообще, что было, когда этого ещё не было?" – это 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 этот вопрос формулируется 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 предложенной читателям работе 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 читателям в их научной работе по синтезу новых наноразмерных структур с заданным строением и свойствами. Вместе с тем надо отметить, что не только приведенные в работе 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, которые представляются нам приоритетными с точки зрения внутренней логики развития описанных подходов.

Предположим, что в исходной жидкой фазе существовали метастабильные кластеры, из которых в определенных условиях сформировалась новая фаза, путем их ориентированного срастания. Внешние условия меняются на противоположные – будет ли образовавшаяся фаза распадаться на эти же кластеры или процесс будет 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 (односвязного в топологическом смысле) 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 возможностей 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 в этом случае понятна. Мы столкнулись с принципиальным ограничением классической термодинамики. Размер элементарной ячейки, т.е. в некотором смысле "кристаллографической точки" вещества оказался

значительно больше не только "термодинамической точки", но больше и размера телесной области фазы, что противоречит исходным термодинамическим допущениям. Как описывать зародышеобразование в таких случаях? Применимо ли для таких случаев 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.

Литература

1. Volmer, M. Keimbildung in übersättigten gebilden / M. Volmer, A. Weber // Z. Phys. Chem. – 1926. – V.119. – P. 277-301.
2. Becker, R. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättiigten dämpfen / R. Becker, W. Döring // Ann. Phys. – 1935. – V. 416, №8. – P. 719-752.
3. Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung / M. Volmer. – Bd. IV der Sammlung „Die chemische Reaktion”, herausgegeben von K. F. Bonhoeffer. 220 S. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geh. RM. 19.
4. Frenkel, J. A general theory of heterophase uctuations and pretransition phenomena // J. Frenkel // J. Chem. Phys. – 1939. – V. 7, №7. – P. 538-546.
5. Зельдович, Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я. Б. Зельдович // ЖЭТФ. 1942. – V. 12, №11/12. – С. 525-538.
6. Wilson, C. T. R. Condensation of water vapour in the presence of dast-free air and other gases / C. T. R. Wilson // Phil.Trans. R. Soc. Lond. A. – 1897. – V. 189. – P. 256-307.
7. Wilson, C. T. R. On the condensation nuclei produced in gases by the action of Rontgen rays, uranium rays, ultra-violet light, and other agents/ C. T. R. Wilson // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 1899. – V.192. – P. 403-453.
8. Wilson, C. T. R. On the comparative effciency as condensation nuclei of positively and negatively charged ions / C. T. R. Wilson // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 1900. – V. 93. – P. 289-308.
9. Girshick, S. L. Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor / S. L. Girshick, C.P. Chiu // J. Chem. Phys. – 1990. – V. 93, №2. – P. 1273-1278.
10. Olemskoi, A. I. The theory of spatiotemporal evolution of nonequilibrium thermodynamic systems / A. I. Olemskoi, I. V. Koplyk // Phys. Usp. – 1995. – V.38, №10. - P. 1061-1097.
11. Kuni, F. M. Theory of heterogeneous nucleation for vapor undergoing a gradual metastable state formation / F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. P. Grinin // Phys. Usp. – 2001. – V.44, №4. – P. 331-370.
12. Hillert, M. A. Theory of nucleation for solid metallic solutions: Sc. D. Thesis / M. A. Hillert; MIT. – 1955. – 91 p.
13. Cahn, J. W. Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible uid / J. W. Cahn, J. E. Hilliard // J. Chem. Phys. – 1959. – V. 31, №3. – P. 688-700.
14. Abraham, F. F. Homogeneous nucleation theory / F. F. Abraham. – Academic Press, NY. – 1974. – 263 p.
15. Ruth, V. On the theory of homogeneous nucleation and spinodal decomposition in condensation from the vapor phase / V. Ruth, J. P. Hirth, G. M. Pound // J. Chem. Phys. – 1988. – V. 88, №11. – P. 7079-7087.
16. Antonov, N. M. Model of spinodal decomposition of phases under hyperbolic diffusion / N. M. Antonov, I. Yu. Popov, V. V. Gusarov // Phys. Solid State. – 1999. V.41, №5. – P. 824-826.
17. Ebeling, W. Physik der Evolutionsprozesse / W. Ebeling, A. Engel, R. Feistel. – Akademie-Verlag, Berlin. – 1990. – 371 p.
18. Пригожин, И. От существующего к возникающему / И. Пригожин. – М., 1985. – 328 с.

19. Климонтович, Ю. Л. Статистическая теория открытых систем. Т.1. / Ю. Л. Климонтович. - М.: Янус. – 1995. – 624 с.

20. Klimontovich, Yu. L. Relative ordering criteria in open systems / Yu. L. Klimontovich // Phys. Usp. – 1996. – V. 39, №11. – P. 1169-1179.

21. Slezov, V. V. Diffusive decomposition of solid solutions / V. V. Slezov, V.V. Sagalovich // Sov. Phys. Usp. – 1987. – V. 30, №1. – P. 23-45.

22. Pound, G. M. Kinetics of crystalline nucleus formation in supercooled liquid tin / G. M. Pound, V. K. La Mer // J. Amer.Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – P. 2323.

23. Wood, G. R. Homogeneous nucleation kinetics of ice from water / G. R. Wood, A. G. Walton // J. Appl. Phys. 1970. – V. 41, №7. – P. 3027-3036.

24. Русанов, А. И. Термодинамика поверхностных явлений / А. И. Русанов. – Л.: Изд. ЛГУ. – 1960. – 181 с.

25. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия. – 1967. – 388 с.

26. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии / А. И. Русанов. – СПб: Наука. – 2006. – 221 с.

27. Гринфельд, М. А. Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений / М. А. Гринфельд. – М.: Наука. – 1990. – 312 с.

28. Гусаров, В. В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов: автореферат дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / В. В. Гусаров; СПбГТИ(ТУ). – СПб. – 1996. – 44 с.

29. Almjasheva, O. V. Metastable Clasters and Aggregative Nucleation Mechanism / O. V. Almjasheva, V. V. Gusarov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2014. – V. 5, №3. – P. 405-416.

30. Федоров, П. П. Кооперативный механизм образования кристаллов путем агрегации и сращивания наночастиц / П. П. Федоров, В. К. Иванов // ДАН. – 2011. – Т. 437, №7. – С.468-471.

31. Иванов, В. К. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов / В. К. Иванов, П. П. Федоров, А. Е. Баранчиков, В. В. Осико // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, №12. – С. 1204-1222.

32. Иванов, В.К. Механизмы роста наночастиц. Глава 2. С. 29-55 в кн.: Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Коллектив авторов. Отв. редактор А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2014. – 456 с.

33. Русанов, А. И. К теории диспергирования. I. Термодинамика монодисперсных систем / А. И. Русанов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. 30, №5. – С. 573-580.

34. Русанов, А. И. К теории диспергирования. 3. Дисперсия в жидких средах / А. И. Русанов [и др.] // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. 30, №5. – Р. 735-753.

35. Rebinder, P.A. Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure / P. A. Rebinder, E. D. Shchukin // Sov. Phys. Usp. – 1973. – V. 15, №5. – P. 533-554.

36. Shchukin, E. D. Thermodynamic criterion of spontaneous dispersion. Colloid and interface science series. V. 1.; Colloid stability: The role of surface forces. Part 1. / E. D. Shchukin, A.V. Pertsov. – Wiley, NY. – 2007. – P. 23.

37. Samsonov, V. M. Surface characteristics, structure and stability of nanosized particles / V. M. Samsonov, S. D. Murav'ev, A. N. Bazulev // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 74, №11. – P. 1791-1795.

38. Русанов, А. И. Воспоминания о П. А. Ребиндере [Электронный ресурс] : Режим доступа: http://www.chem.msu.su/rus/history/Rebinder/17.html - Загл. с экрана.

39. Rebinder, P. A. Formation and aggregative stability of disperse systems / P. A. Rebinder // Colloid J. USSR. – 1958. – V. 20, №5. – P. 493-502.

40. Shchukin, E. D. The formation of new surfaces at deformation and destruction of a rigid body in a surface-active medium / E. D. Shchukin, P. A. Rebinder // Koll. Zh. – 1958. – V.20, №5. – P. 645-654.

41. Kligman, F. I. On the thermodynamic equilibrium states of disperse systems with solid particles / F. I. Kligman, A. I. Rusanov // Koll. Zh. – 1977. – V. 39, №1. – P. 44-47.

42. Kuni, F. M. Statistical theory of aggregative equilibrium / F. M. Kuni, A. I. Rusanov // Theor. Math. Phys. – 1970. – V. 2, №2. – P. 192-206.

43. Русанов, А. И. О термодинамических условиях самопроизвольного диспергирования тел / А. И. Русанов // Вестник ЛГУ. - 1987. - № 10. – С. 38–49.

44. Ubbelode, A. R. The Molten State of Matter / A. R. Ubbelode // London University, London. – 1978. – 384 p.

45. Денисов, В. М. Строение и свойства расплавленных оксидов / В. М. Денисов [и др.] // Екатеринбург, Институт металлургии УрО РАН. – 1999. – 497 с.

46. Ватолин, Н. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н. А. Ватолин , Э. А. Пастухов // М.: Наука. – 1980. – 188 с.

47. Ватолин, Н. А. Рентгенографическое исследование структуры силикатных расплавов / Н. А. Ватолин, Э. М. Керн, В. Л. Лисин // Структура и физико-химические свойства металлургических и оксидных расплавов. Свердловск. – 1986. – С. 38-56.

48. Tokushima, T. High Resolution X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Water: the Observation of Two Structural Motifs / T. Tokushima [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2008. – V.460, №4. – P. 387-400.

49. Wikfeldt, K. T. On the Range of Water Structure Models Compatible with X-ray and Neutron Diffraction Data / K. T. Wikfeldt [et al.] // J. Phys. Chem. B.- 2009. – V.113. – P. 6246-6255.

50. Huang, C. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions / C. Huang [et al.] // PNAS. – 2009. – V.106. – P. 15214.

51. Huang, C. Wide-angle X-ray diffraction and molecular dynamics study of medium-range order in ambient and hot water/ C. Huang [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V.13. – P. 19997-20007.

52. Полухин, В.А. Моделирование наноструктуры и прекурсорных состояний/В.А. Полухин // Екатеринбург: УрО РАН. – 2004. – 208 с.

53. Tolman, R. C. The effect of droplet size on surface tension / R. C. Tolman // J. Chem. Phys. – 1949. – V.17, №3. – P. 333.

54. Bykov, T. V. Surface tension, Tolman length, and effective rigidity constant in the surface layer of a drop with a large radius of curvature / T. V. Bykov, A. K. Shchekin // Inorg. Mater. – 1999. – V. 35, №6. – P. 641-644.

55. Magomedov, M. N. Dependence of the surface energy on the size and shape of a nanocrystal / M. N. Magomedov //Phys. Solid State. – 2004. – V. 46, №5. – P. 954-968.

56. Rekhviashvili, S. Sh. On the size dependence of the surface tension / S. Sh. Rekhviashvili, E. V. Kishtikova // Techn. Phys. – 2011. – V. 56, №1. – P. 143-146.

57. Пожидаева, О. В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава / О. В. Пожидаева [и др.] // Журн. общей химии. – 2002. – Т.72, №6. – С. 910-914.

58. Pozhidaeva, O. V. Phase state and particle size of ultradispersed zirconium dioxide as inuenced by conditions of hydrothermal synthesis / O. V. Pozhidaeva [и др.] // Russ. J. Gen. Chem. – 1999. – V. 69, №8. – P. 1219-1222.

59. Sharikov, F. Yu. Thermal analysis of formation of ZrO_2 nanoparticles under hydrothermal conditions / F. Yu. Sharikov, O. V. Almjasheva, V. V. Gusarov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – V. 51, №10. – P. 1538-1542.

60. Альмяшева, О. В. Особенности процесса фазообразования в нанокомпозитах / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Журн. общей химии. – 2010. – Т. 80, № 3. – С. 359-364.

61. Альмяшева, О. В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // ДАН. – 2009. – Т. 424, №5. – С. 641-643.

62. Ostwald, W. Ober die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Ober-chenspannung fester / W. Ostwald // Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl. – 1900. – V. 34. – P. 495-503.

63. Penn, R. L. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania / R. L. Penn, J. F. Banfeld // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V. 63, №10. – P. 1549-1557.

64. Banfeld, J. F. Conversion of perovskite to anatase and TiO_2 (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO2 minerals / J. F. Banfeld, D. R. Veblen // Am. Mineralogist. – 1992. – V. 77. – P. 545-557.

65. Penn, R. L. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO2 / R. L. Penn, J. F. Banfeld // Am. Mineralogist. – 1998. – V. 83. – P. 1077-1082.

66. Penn, R. L. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals / R. L. Penn, J. F. Banfeld // Science. – 1998. – V. 281 (5379). – P. 969-971.

67. Mitsuhashi, T. Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 / T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke // J. Am. Ceram. Soc. – 1974. – V. 57, №2. – P. 97-101.

68. Chaim, R. Phase equilibration in ZrO_2-Y_2O_3 alloys by liquid film migration / R. Chaim, A. H. Heuer, D. G. Brandon // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69, №3. – P. 243-248.

69. Rao, C. N. R. Transition metal oxides: structure, properties, and synthesis of ceramic oxides / C. N. R. Rao, B. Raveau // Wiley, NY. – 1998. – 392 p.

70. Гусаров, В. В. Роль неавтономного состояния вещества в формировании структуры и свойств наноматериалов. Глава 13. С. 384-409 в кн: Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / В. В. Гусаров, О. В. Альмяшева // Отв. редактор А. Б. Ярославцев. М.: Научный мир. – 2014. – 456 с.

71. Defay, R. Etude Thermodynamique de la Tension Superficielle / R. Defay // Paris: Gauthier-Villars and Cie. – 1934. – 372 s.

72. Defay, R. Tension superficielle et adsorption / R. Defay, I. Prigogine // Liege: Ed. Desoer. – 1951. – 295 s.

73. Defay, R. Surface thermodynamics / R. Defay, I. Prigogine, A. Sanfeld // J. Colloid Interface Sci. – 1977. – V. 58, № 3. – P. 498-510.

74. Sanfeld, A. Introdaction to the thermodynamics of charged and polarized layers / A. Sanfeld // N.Y.: Wiley. – 1969. – 258 p.

75. Goodrich, F. C. Surface and Colloid Science / F. C. Goodrich // E. Matijevic (Ed.), Vol. 1, Wiley, New York, 1969, p. 1.

76. Гусаров, В. В. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы / В. В. Гусаров, С. А. Суворов // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 8. – С. 1689-1694.

77. Гусаров, В. В. Трансформационно-транспортные процессы в поликристаллических системах и ползучесть материалов / В. В. Гусаров, С. А. Суворов // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 10. – С. 2377-2380.

78. Гусаров, В. В. Высокоскоростное термическое уплотнение материалов / В. В. Гусаров, С. А. Суворов // Журн. прикл. химии. - 1993. – Т. 66, № 3. – С. 525-530.

79. Гусаров, В. В. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы / В. В. Гусаров, С. А. Суворов // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 7. – С. 1529-1534.

80. Гусаров, В. В. Трансформационно-транспортные процессы формирования динамических структур в 2-мерных неавтономных фазах при термомеханической обработке оксидных и поликристаллических систем / В. В. Гусаров, И. Ю. Попов, Ю. В. Гугель // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, N 7. – С. 1116-1120.

81. Гусаров, В. В. Кинетика проявления теплового эффекта плавления в поликристаллических системах / В. В. Гусаров // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 3. – С. 525-530.

82. Гусаров, В. В. Термически стимулированные трансформации 2-мерных неавтономных фаз и уплотнение оксидных поликристаллических материалов / В. В. Гусаров [и др.] // Неорган. материалы. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 346-350.

83. Гусаров, В. В. Динамическое структурообразование в процессе высокотемпературной деформации поликристаллических оксидов / В. В. Гусаров, И. Ю. Попов // Изв. вузов. Физика. – 1995. – Т. 38, № 8. – С. 69-75.

84. Gusarov, V. V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems / V. V. Gusarov // Thermochim. Acta. – 1995. – V. 256, № 2. – p. 467-472.

85. Gusarov, V. V. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline systems / V. V. Gusarov, I. Yu. Popov // Nuovo Cim. D. – 1996. – V. 18D, № 7. – p. 1834-1840.

86. Гусаров, В. В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции / В. В. Гусаров // Журн. общей химии. – 1997. – Т. 67, № 12. – С.1959-1964.

87. Гусаров, В. В. Особенности твердофазной химической реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции / В. В. Гусаров [и др.] // ДАН. – 1997. – Т. 357, № 2. – С. 203-205.

88. Нейман, А. Я. Поверхностная реакционная диффузия при синтезе молибдатов и вольфраматов: роль фазового состава продуктов / А. Я. Нейман [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 367-372.

89. Первов, В. С. Метастабильные состояния и структура сплавов / В. С. Первов, И. Д. Михейкин // Нанотехника. – 2005. – № 4. – С. 97-104.

90. Нейман, А. Я. Химизм и маршруты массопереноса при формировании фаз системы V_2O_5-MoO_3 / А. Я. Нейман, М. Ф. Трафиева, Ю. П. Костиков // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 10. – С. 1582-1595.

91. Таусон, В. Л. Неавтономные фазы как потенциальные источники неавтономных элементов / В. Л. Таусон [и др.] // Доклады академии наук. – 2006. – Т. 406, № 6. – С. 806-809.

92. Neiman, A. Ya. Solid state surface and interface spreading: An experimental study / A. Ya. Neiman, N. F. Uvarov, N. N. Pestereva // Solid State Ionics. – 2007. – V. 177, №39–40. – P. 3361-3369.

93. Нейман, А. Я. Поверхностная диффузия, миграция и сопряженные процессы на гетерофазных границах $MeWO_4$|WO_3(Me = Ca, Sr, Ba) / А. Я. Нейман, Н. Н. Пестерева, Е. В. Ципис // Электрохимия. – 2007. – Т.43, № 6. – С. 704-713.

94. Герасимов, И. Н. Моделирование неавтономного фазообразования на поверхности неорганических и минеральных веществ Автореферат дис. … канд. хим. наук / И.Н. Герасимов : Иркутск. – 2010. – 19 с.

95. Липко, С. В. Неавтономные фазы на поверхности Минеральных и неорганических кристаллов, их роль в концентрировании элементов примесей. Автореферат дис. … канд. хим. наук / С. В. Липко: Иркутск. – 2010. – 18 с.

96. Нейман, А. Я. Взаимный электроповерхностный перенос и фазообразование на границе $MeWO_4$ |WO_3 (Me = Ca, Sr, Ba): данные электронной микроскопии / А. Я. Нейман // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 10. – С. 68-75.

97. Альмяшева, О. В. Неавтономное состояние вещества: классификация, особенности поведения, перспективы применения / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Тез. докл. VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – 25-28 сентября 2012. – Иваново.– С.8.

98. Новоселов, А. Р. Точечный контакт и линейные границы раздела как неавтономные фазы, их роль в процессах смачивания и гетерогенной конденсации / А. Р. Новоселов // Журнал физической химии. – 1991. – Т. 65, № 2. – С. 1379-1386.

99. Fletcher, N. H. Surface structure of water and ice / N. H. Fletcher // Philos. Mag. – 1962. – V. 7, № 74. – P. 255-269.

100. Gilpin, R. R. A model of the «liquid-like» layer between ice and a substrate with applications to wire regelation and particle migration / R. R. Gilpin // Journal of Colloid Interface Science. – 1979. – V. 68, №. 2. – P. 235-251.

101. Gilpin, R. R. Wire regelation at low temperatures / R. R. Gilpin // Journal of Colloid Interface Science. – 1980. – V. 77, №2. – P. 435-448.

102. Frenken, J.W.M. Observation of surface melting / J. W. M. Frenken, J. F. van der Veen // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 54. – P. 134-141.

103. Clarke, D. R. On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials / D. R. Clarke // J. Am. Ceram. Soc. – 1987. – V. 70, № 1. – P. 15-22.

104. Гусаров, В. В. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа / В. В. Гусаров // Журн. физич. химии. – 1987. – Т. 61, № 6. – С. 1652-1654.

105. Dash, J. G. Surface melting / J. G. Dash // Contemp. Phys. – 1989. – V. 30, № 2. – P. 89-100.

106. Dash, J. G. Thermomolecular Pressure in Surface Melting: Motivation for Frost Heave / J. G. Dash // Science. – 1989. - V. 246, № 4937. – P. 1591-1593.

107. Elbaum, M. Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice / M. Elbaum, M. Schick // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 66, №13. – P. 1713-1716.

108. Elbaum M. Optical study of surface melting on ice / M. Elbaum, S. G. Lipson, J. G. Dash // J. Cryst. Growth. – 1993. – V. 129. – P. 491-505.

109. Wettlaufer, J. S. A theory of premelting dynamics for all power law forces / J. S. Wettlaufer [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 76. – P. 3602-3609.

110. Wettlaufer, J. S. Melting below zero / J. S. Wettlaufer, J. G. Dash // Sci. Am. – 2000. – V. 282, № 2. – P. 50-53.

111. Luo, J. Existence and stability of nanometer-thick disordered films on oxide / J. Luo, Y.-M. Chiang // Acta Materialia. – 2000. – V. 48, № 18-19. – P. 4501-4515.

112. Rempel, A. W. Premelting dynamics in a continuum model of frost heave / A. W. Rempel, J. S. Wettlaufer, M. G. Worster // J. Fluid Mech. – 2004. - V. 498. – P. 227-244.

113. Wettlaufer, J. S. Premelting dynamics / J. S. Wettlaufer, M. G. Worster // Annu. Rev. Fluid Mech. – 2006. – V. 38. – P. 427-452.

114. Бокштейн, Б. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б. С. Бокштейн, Ч. В. Копецкий, Л. С. Швиндлерман. – М.: Металлургия. – 1986. – 272 с.

115. Пуарье, Ж.-П. Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах / Ж.-П. Пуарье. – М.: Мир. – 1988. – 287 с.

116. Фрост, Г. Дж. Карты механизмов деформации / Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби. – Челябинск: Металлургия. – 1989. – 328 с.

117. Каур, И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ. – М.: Машиностроение. – 1991. – 448 с.

118. Бокштейн, Б. С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев. – М.: МИСИС. – 2005. – 362 с.

119. Molz, E. Freezing and melting of fluids in porous glasses / E. Molz // Phys. Rev. B. – 1993. – V.48, № 9. – P. 5741-5750.

120. Альмяшева, О. В. Влияние нанокристаллов ZrO_2 на стабилизацию аморфного состояния алюминия и кремния в системах ZrO_2–Al_2O_3, ZrO_2–SiO_2 / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32, № 2. – С. 224-229.

121. Альмяшева, О. В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе ZrO_2-Al_2O_3-H_2O в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 8. – С. 1194-1196.

122. Кононова, С. В. Нанокомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии / С. В. Кононова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 12. – С. 2064-2070.

123. Takaiwa, D. Phase diagram of water in carbon nanotubes / D. Takaiwa [et al.] // Proceeding of the National Academy Sciences of the United States of America (PNAS). – 2008. – V. 105, № 1. – P. 39-43.

124. Findenegg, G. H. Freezing and melting of water confined in silica nanopores / G. H. Findenegg [et al.] // Chemphyschem. – 2008. – V. 9, № 18. – P. 2651-2659.

125. Jahnert, S. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores / S. Jahnert // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – № 10. – P. 6039-6051.

126.Чернышева, М. В. Синтез одномерных структур на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок. Автореферат дис. … кандидата химических наук / М. В. Чернышева: Москва. – 2008. – 27 с.

127.Чернышева, М. В. Синтез и исследование нанокристаллов во внутренних каналах одностенных углеродных нанотрубок / М. В. Чернышева // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т. 57. № 1. – С. 22-29.

128.Елисеев, А. А. Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями / А. А. Елисеев [и др.] // Успехи химии. – 2009. – Т.78, № 9. – С. 901-924.

129.Popov, I. Yu. Model of fluid flow in nanotube: classical and quantum features / I. Yu. Popov, S. A. Chivilikhin, V. V. Gusarov // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 248, №1. – P. 012006.

130.Chivilikhin, S. A. Planar flows in nanoscale regions / S. A. Chivilikhin, V. V. Gusarov, I. Yu. Popov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2011. – T. 2, №2. – C. 49-52.

131.Popov, I. Yu. Statistical derivation of modified hydrodynamic equations for nanotube flows / I. Yu. Popov // Phys. Scr. – 2011. – V. 83. – P. 045601.

132.Chivilikhin, S. A. Flows in nanostructures: hybrid classical-quantum models / S. A. Chivilikhin, V. V. Gusarov, I. Yu. Popov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2012. – T. 3, №1. – C. 7-26.

133.Chivilikhin, S. A. Liquid flow in nanotubes / S. A. Chivilikhin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 345, № 1. – P. 012036.

134.Nair, R. R. Unimpeded permeation of water through helium-leak–tight graphene-based membranes / R. R. Nair [et al.] // Science. – 2012. – V. 335. – P. 442.

135.Кауль, А. Р. Роль гетероэпитаксии в разработке новых тонкопленочных функциональных материалов на основе оксидов / А. Р. Кауль, О. Ю. Горбенко, А. А. Каменев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 232-253.

136.Murdoch, H. A. Stability of binary nanocrystalline alloys against grain growth and phase separation / H. A. Murdoch, C. A. Schuh // Acta Mater. – 2013. – V. 61, № 6. – P. 2121-2132.

137.Saber, M. Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys / Saber M. [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113. – P. 063515.

138.Гусаров, В. В. Автокаталитические твердофазные реакции / В. В. Гусаров, С. А. Суворов // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60, № 12. – С. 1953-1956.

139.Гусаров, В.В. Автокаталитическая твердофазная реакция образования хризоберилла / В. В. Гусаров, С. А. Суворов // Журн. общей химии. – 1988. – Т. 58, № 4. – С. 932-934.

140.Гусаров, В. В. Самоускоряющиеся процессы развития твердофазных систем (синтез и функционирование) / В. В. Гусаров, С. А. Суворов // Перспективные направления химии и химической технологии / Под общей редакцией А. С. Дудырева. Л.: Химия. – 1991. – С. 153–158.

141.Менделеев, Д. И. Основы химии. Т.1. 12-е издание / Д. И. Менделеев // М.-Л.: ОНТИ Госхимиздат. – 1934. – С. 47.

142.Кафаров, В. В. Анализ и синтез химико-технологических систем / В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин // М.: Химия. – 1991. – 432 с.

143.Суздалев, И. П. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров / И. П. Суздалев, П. И. Суздалев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 8. – С. 715-752

144. Третьяков, Ю. Д. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов / Ю. Д. Третьяков, А. В. Лукашин, А. А. Елисеев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 974-998.

145. Масленникова, Т. П. Взаимодействие нантрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с гидроксидом калия / Т. П. Масленникова, Э. Н. Корыткова, В. В. Гусаров // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, № 3. – С. 289-292.

146. Альмяшева, О. В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов на основе системы ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2. Автореф. дис. … канд. хим. наук. / О. В. Альмяшева : Санкт-Петербург. – 2007. – 24 с.

147. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М.Фольмер.– М.: Наука.– 1986.– 208 с.

148. Альмяшева, О. В. Термостабильный катализатор окисления водорода на основе нанокомпозита ZrO_2-Al_2O_3 / О. В. Альмяшева [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, № 6. – С. 75-82.

149. Кучук, И. С. Структурные превращения в нанокомпозите ZrO_2-Al_2O_3 в процессе термической обработки / И. С. Кучук, О. В. Альмяшева // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, №3. – С. 123-129.

150. Альмяшева, О. В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева [и др.] // Журн. неорган. матер. – 2005. – Т. 41, №5. – С. 540-547.

151. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н. А. Торопов. – Л.: Наука. – 1969. – 365 с.

152. Альмяшева, О. В. Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный Al_2O_3-нанокристаллы ZrO_2 / О. В. Альмяшева [и др.] // Журнал прикл. Химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 224-229.

153. Казин, П. Е. Микрокомпозиты на основе сверхпроводящих купратов / П. Е. Казин, Ю. Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 10. – С. 960-977.

154. Торопов, Н. А. Ликвация в системе ZrO_2-SiO_2 / Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов // Известия АН СССР. ОХН. – 1956. – № 2. – С.157-161.

155. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия. – 1978. – 360 с.

156. Мазурин, О. А. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник т. 1. / О. А. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская. – Л.: Наука. – 1973. – 444 с.

157. Олейников, Н. Н. Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе ZrO_2 / Н. Н. Олейников // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 9. – С. 1413-1420.

158. Choi, H. C. Characterization of the Structures of Size-Selected TiO_2 Nanoparticles Using X-ray Absorption Spectroscopy / H. C. Choi [et al.] // Applied Spectroscopy. – 2004. – V. 58, № 5. – P. 598-602.

159. Ding, X. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders / X. Ding, X. Liu // J. Mat. Res. – 1998. – V. 13, № 9. – P. 2556-2559.

160. Barnard, A. S. Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO_2 Nanocrystals in Water / A. S. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss // J. Chem. Theory Comput. – 2005. – V. 1. – P. 107-116.

161. Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // J. Mater. Chem. – 1998. – V. 8, №9. – P. 2073-2076.

162. Gribb, A. A. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 / A. A. Gribb, J. F. Banfield // American Mineralogist. – 1997. – V.82. – P.717-728.

163. База термодинамических данных и программный комплекс термодинамических расчетов ИВТАНТЕРМО (IVTANTHERMO)

164. Ишутина, Ж. Н. Фазообразование и свойства материалов в нанокомпозициях на основе системы Al_2O_3-SiO_2-TiO_2. Автореф. дис.… канд. хим. наук / Ж. Н. Ишутина: Санкт-Петербург. – 1997. – 20 с.

165. Ватолин, Н. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов. – М.: Наука. – 1980. – 188 с.

166. Уббелоде, А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббелоде. – М.: Металлургия. – 1982. – 376 с.

167. Глазов, В. М. Вязкость расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди / В. М. Глазов, А. С. Бурханова // Неорган. материалы.– 1994.– Т.30, №6.–С.741-746.

168. Попов, И. Ю. Солитон в стенке нанотрубки и стоксово течение в ней / И. Ю. Попов [и др.] // Письма в журнал Технической физики. – 2010. – Т.36, Вып.18. – С.48-54.

169. Гильберт, Д. Наглядная геометрия. 3 изд. / Д. Гильберт, С. Кон-Фоссен. - Москва: Наука, 1981. – 344 с.

170. Pauling, L. The Structure of The Chlorites / L. Pauling // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1930. V.16, № 9. – P. 578–582.

171. Bates, T. F. Tubular crystals of chrysotile asbestos / T. F. Bates, L. B. Sand, J. F. Mink // Science. – 1950. – V.111, № 2889. – P. 512–513.

172. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. - V.354, №6348. – P. 56–58.

173. Krivovichev, S. V. Crystal chemistry and polytypism of tyrolite / S. V. Krivovichev // Am. Mineral. – 2006. – V.91. – P.1378–1384.

174. Krivovichev, S. V. Highly porous uranyl selenate nanotubules / S. V. Krivovichev [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V.127. – P.1072–1073.

175. Ивановский, А. Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование / А. Л. Ивановский // Успехи химии. – 2002. – V.71, № 3. – P. 203–224.

176. Чивилихин, С. А. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости / С. А. Чивилихин, И. Ю. Попов, В. В. Гусаров // Доклады академии наук. – 2007. – V.412, № 2. – P. 201–203.

177. Красилин, А. А. Энергетика образования нанотрубок со структурой хризотила / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2014. – V.84, № 12. – P. 1937–1941.

178. Огородова, Л. П. Энтальпия образования природного и синтезированного нанотрубчатого хризотила / Л. П. Огородова [и др.] // Журнал физической химии. – 2006. – V.80, № 7. – P.1170–1173.

179. Огородова, Л. П. Калориметрическое изучение нанотрубчатых гидросиликатов системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$-$Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ / Л. П. Огородова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – V. 33, № 4. – P. 425–428.

180. Огородова, Л. П. Синтез и термохимическое исследование нанотрубок состава $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ / Л. П. Огородова [и др.] // Журнал физической химии. – 2010. – V. 84, № 1. – P. 49–53.

181. Dódony, I. Serpentines Close-Up and Intimate: An HRTEM View / I. Dódony, P. R. Buseck // Int. Geol. Rev. – 2004. – V. 46. – P. 507–527.

182. Jancar, B. The influence of hydrothermal-reaction parameters on the formation of chrysotile nanotubes / B. Jancar, D. Suvorov // Nanotechnology. – 2006. – V. 17, №1. – P. 25–29.

183. Bloise, A. Influence of synthesis conditions on growth of Ni-doped chrysotile / A. Bloise [et al.] // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc. – 2010. – V. 132, №1-2. – P. 239–245.

184. Falini G. et al. Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals / G. Falini [et al.] // Chemistry. – 2004. – V. 10, №12. – P. 3043–3049.

185. White, R. D. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions / R. D. White, D. V. Bavykin, F. C. Walsh // Nanotechnology. – 2012. – V. 23, №6. – P. 065705.

186. Корыткова, Э. Н. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов / Э. Н. Корыткова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2007. – V. 52, №3. – P. 388–394.

187. Корыткова, Э. Н. Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$-$Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ при повышенных температурах и давлениях / Э. Н. Корыткова [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – V. 41, №7. – P. 849–855.

188. Корыткова, Э. Н. Гидротермальный синтез Co-Mg-гидросиликатов со структурой хризотила / Э. Н. Корыткова [и др.] // Журнал общей химии. – 2007. – V. 77, №10. – P. 1600–1607.

189. Красилин, А. А. Влияние соотношения компонентов в соединении $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ на формирование нанотубулярных и пластинчатых частиц / А. А. Красилин, А. М. Супрун, В. В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2013. – V. 86, №11. – P. 1681–1685.

190. Yang, Y. $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ multi-walled nanotubes with tunable magnetic properties and their application as anode materials for lithium batteries / Y. Yang [et al.] // Nano Res. – 2011. – V. 4, №9. – P. 882–890.

191. Bian, Z. A highly active and stable Ni–Mg phyllosilicate nanotubular catalyst for ultrahigh temperature water-gas shift reaction / Z. Bian [et al.] // Chem. Commun. – 2015. – V. 51. – P. 16324-16326.

192. Lvov, Y. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds / Y. Lvov [et al.] // Adv. Mater. – 2015. DOI: 10.1002/adma.201502341

193. Pierini, F. Potential Technological Applications of Synthetic Geomimetic Nanotubes / Pierini F. [et al.] // Isr. J. Chem. – 2010. – V. 50, №4. – P. 484–499.

194. Кононова, С. В. Нанокомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными частицами различной морфлогиии / С. В. Кононова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – V. 80, №12. – P. 2064–2070.

195. Голубева, О. Ю. Нанокомпозиты на основе полиимидных термопластов и магниево-силикатных наночастиц со структурой монтмориллонита / О. Ю. Голубева [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – V. 80, №1. – P. 106–110.

196. Yudin, V. E. A comparative study on the mechanical and barrier characteristics of polyimide nanocomposite films filled with nanoparticles of planar and tubular morphology / V. E. Yudin [и др.] // Mech. Compos. Mater. – 2011. – V. 47, №3. – P. 335–342.

197. Wu, Y. Gas barrier behavior of polyimide films filled with synthetic chrysotile nanotubes / Wu Y. [et al.] // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. – 2013. – V. 51, №15. – P. 1184–1193.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(рекомендуемое)

Рекомендуемая литература

1. Русанов, А. И. Лекции по термодинамике поверхностей: Учебное пособие / А. И. Русанов. – СПб.: Издательство "Лань". – 2013. – 240 с.
2. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л: Химия. – 1967. – 388 с.
3. Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. – М.: Издательство МГУ. – 2006. – 342 с.
4. Кидяров, Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б. И. Кидяров. – Новосибирск: Наука. – 1979. – 135 с.
5. Анисимов, М. П. Нуклеация: теория и эксперимент / М. П. Анисимов // Успехи химии. – 2003. – Т.72, N 7. – С. 664-705.
6. Ярославцев, А. Б. Химия твердого тела / А. Б. Ярославцев. – М.: Научный мир. – 2009. – 328 с.
7. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч. 1, § 162 Образование зародышей при фазовых переходах / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1976. – 579 с.
8. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. –М.: Наука.– 1986. – 208 с.
9. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия. – 1968. – 288 с.
10. Уббелоде, А. Плавление и кристаллическая структура / А. Уббелоде. – М.: Мир. – 1969. – 287 с.
11. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия. – 1978. – 360 с.
12. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов. 4-е изд., перераб. и доп. / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат. – 1986. – 408 с.
13. База термодинамических данных и программный комплекс термодинамических расчетов ИВТАНТЕРМО (IVTANTHERMO)
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 6 томах / Под ред. В. П. Глушко. – М.: Наука. – 1978-2004.
15. Chase, Jr. M. W. JANAF Thermochemical Tables, 4th ed. 2 volumes / Jr. M. W. Chase [et al.]. – New York: American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology. – 1998. – 1961 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Поверхностная энергия

Таблица Б.1 – Значения поверхностной энергии

Соединение	Поверхностная энергия*, Дж/м^2	Литература	Примечание
γ-AlOOH (бёмит)	0.5±0.1	[1]	эксперимент
α-Al_2O_3	2.6±0.2	[1]	эксперимент
α-Al_2O_3	2.04	[2]	(0001), 800К
γ-Al_2O_3	1.7±0.1	[1]	эксперимент
γ-Al_2O_3	0.79	[2]	(001), 800К
TiO_2 (рутил)	2.2±0.2	[1]	эксперимент
TiO_2 (рутил)	$1.91-1.48\cdot10^{-4}$ (T−298)	[3]	–
TiO_2 (рутил)	1.5-1.42	[4, 5]	расчет
TiO_2 (рутил)	1.3-1.7	[6]	эксперимент
TiO_2 (анатаз)	0.4±0.1	[1]	эксперимент
TiO_2 (анатаз)	$1.32-1.48\cdot10^{-4}$ (T−298)	[3]	–
TiO_2 (анатаз)	1.275	[7, 8]	–
TiO_2 (брукит)	1.0±0.2	[1]	эксперимент
m- ZrO_2	6.5±0.2	[1]	–
m-ZrO_2	1.13	[9]	–
m-ZrO_2	$1.258 - 0.43\cdot10^{-3}$ T	[10]	–
t- ZrO_2	2.1±0.05	[1]	–
t- ZrO_2	$1.927 - 0.428\cdot10^{-3}$ T	[11]	–
t- ZrO_2	$1.353 - 0.43\cdot10^{-3}$ T;	[10]	–
c- ZrO_2	$1.428 - 0.431\cdot10^{-3}$ T	[12]	–
c- ZrO_2	$1.367 - 0.43\cdot10^{-3}$ T	[10]	–
ZrO_2 (аморф.)	0.5±0.05	[1]	–
α-Cr_2O_3	2.95 (5.06)	[13]	{0001}
α-Cr_2O_3	2.21 (4.77)	[14]	{0001}
α-Cr_2O_3	3.1 (9.3)	[15]	{0001}
α-Cr_2O_3	(5.1)	[16]	{0001}
α-Cr_2O_3	(4.36)	[17]	{0001}
MgO	1.16	[18]	–

*В скобках приведены значения поверхностной энергии для нерелаксированных геометрий, рассчитанные по Хартри-Фоку.

1. Navrotsky, A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism / A. Navrotsky // Geochemical Transactions. – 2003. – V.4, № 6. – P. 34-37.

2. McHale, J. M. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas / J. M. McHale [et al.] // Science. – 1997. – V.277, № 5327. – P. 788-791.

3. Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // J. Mater. Chem. – 1998. – V.8, № 9. – P. 2073–2076.

4. Moinov, S. G. Problemy mettalurgii titania / S. G. Moinov, V. A. Reznichenko. – Moscow, USSR. – 1967. – 215 p.

5. Brace, W. F. Some direct measurements of the surface energy of quartz and orthoclase / W. F. Brace, J. B. Walsh // The American Mineralogist. – 1962. – V.47. – P. 1111–1122.

6. Terwilliger, C. D. Measurements of excess enthalpy in ultrafine-grained titanium dioxide / C. D. Terwilliger, Y. Chiang // Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – V.78. – P. 2045-2055.

7. Gribb, A. A. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 / A. A. Gribb, J. F. Banfield // American Mineralogist. – 1997. – V. 82. – P. 717–728.

8. Barnard, A. S. Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO_2 Nanocrystals in Water / A. S. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss // J. Chem. Theory Comput. – 2005. - V.1. – P. 107-116.

9. Kato, E. Growth of whiskered ZrO_2 crystals by hydrothermal decomposition of zirconium oxide sulphate pseudo-crystals / E. Kato [et al.] // J. Mater. Sci. – 1997. – V.32, №4. – P. 1789- 1794.

10. Альмяшева, О. В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов на основе системы ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2. Автореф. дис. … канд. хим. наук. / О. В. Альмяшева : Санкт-Петербург. – 2007. – 24 с.

11. Sotiropoulou, D. Surface and grain-boundary energies of cubic zirconia / D. Sotiropoulou , P. Nikolopoulos // J. Mater.Sci. – 1991. – V.26, №5. – P. 1395-1400.

12. Holmes, H. F. Heat of immersion in the zirconium oxide – water system / H. F. Holmes, E. L. Fuller, R. B. Cammage // J. Phys. Chem. – 1972. – V.76, №10. – P. 1497-1502.

13 Sun, J. Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric α-Al_2O_3 and α-Cr_2O_3 / J. Sun , T. Stirner , A. Matthews // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V.201, №7. – P. 4205-4208.

14. Lawrence, P. J. Computer Simulation Studies of Perfect Defective Surfaces in Cr_2O_3 / P. J. Lawrence, S. C. Parker, P. W. Tasker // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V.71, №8. – P. C.389-391.

15. Rehbein, C. Structure of the a-Cr_2O_3 (0001) surface: An ab initio total-energy study / C. Rehbein, N.M. Harrison, A. Wander // Physical review B.– 1996-1. – V.54, №19. – P.14066-14070.

16. Ohira, T. Magnetite scale cluster adhesion on metal oxides surfaces: atomistic simulation study / Ohira T. [et al.] // Applied Surface Science. – 2001. – V.171, № 3–4. – P.175-188.

17. Rohr, F. Strong relaxations at the Cr_2O_3(0001) surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations / Rohr F. [et al.] // Surface Science. – 1997. – V.372, №1–3. – P. L291-L297.

18. Tasker, P. W. The structure and properties of the stepped surfaces of MgO and NiO / P. W. Tasker, D. M. Duffy // Surf. Sci. – 1984. – V.137, №1. – P. 91-102.

Кафедра физической химии

Учебное пособие

Новые подходы к проблеме зародышеобразования

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

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60×90 1/16
Печ. л. 5. Тираж 100 экз. Зак. № от

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Типография издательства СПбГТИ(ТУ) тел. (812) 494-93-65