

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСИЯ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СО СВОИМ ПАРОМ

© 2010 Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,
пр-т Октября 48, 246746 Гомель, Белоруссия

Поступила в редакцию: 25.11.2009 г.

Аннотация. Выявлены топологические особенности фазовой диаграммы равновесия «кристалл — пар». Предложено аналитическое выражение температурной зависимости давления насыщенного пара возгоняемого вещества. Найдена температурная зависимость молярного объема твердой фазы в области равновесия «кристалл — пар». Выявлены качественные и количественные закономерности влияния дисперсности поликристаллического вещества на его фазовые равновесия с учетом полиморфизма. Предложено аналитическое обобщение эмпирического «правила ступеней» Оствальда. Найдены размерные зависимости давления изотермических превращений и температуры изобарических превращений поликристаллического вещества.

Ключевые слова: равновесие «кристалл — пар», возгонка, давление насыщенного пара, диспергирование, размерный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные экспериментальные исследования показали [1], что поведение паровой фазы при ФР «К—П» подчиняется законам идеальных газов, а зависимость давления p_λ насыщенного пара от температуры T описывается приближенным выражением:

$$\lg p_\lambda \approx A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

где A и B — константы. Такое выражение можно вывести из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, считая молярную теплоту сублимации Θ независимой от температуры ($\Theta = \Theta_0$). Последнее допущение находится в явном противоречии с опытом, поэтому при интегрировании уравнения Клапейрона-Клаузиуса принимают:

$$\Theta = \Theta_0 + C_p T,$$

где C_p — изобарическая теплоемкость, Θ_0 — молярная теплота сублимации в некоторой реперной температурной точке. Полагая в окрестности этой точки:

$$C_p = c + kT,$$

где c и k — константы, получают выражение [2]:

$$\lg p_\lambda = A - \frac{B}{T} + CT + K \lg T, \quad (2)$$

в котором постоянные множители C и K пропорциональны соответственно константам c и k . С физико-химической точки зрения уравнение (2) является еще менее корректным, нежели (1): при обработке результатов измерений в соответствии с уравнением (2) для многих веществ (в частности, для металлов) приходится принимать $C < 0$, $K < 0$, что соответствует заведомо бессмысленному случаю $c < 0$, $k < 0$, т.е. $C_p < 0$.

До недавнего времени фазовое равновесие «кристалл ↔ пар» (ФР «К—П») изучалось преимущественно с тензиметрической точки зрения [3—5]. В последние годы в связи с массовым внедрением тонкопленочных устройств различного функционального назначения сформировалось дополнительное направление исследований — экспериментальное изучение поведения прекурсоров в газофазных процессах получения тонкопленочных покрытий [6, 7]. Вместе с тем, термодинамическая теория ФР «К—П» пока остается на полуэмпирическом уровне [1, с. 5—17]. Цель настоящей работы — термодинамический анализ однокомпонентного равновесия пара с моно- и поликристаллами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Считая, что изменение фазового состояния вещества определяется варьированием температу-

ры T и (или) давления p , сопоставим множеству возможных фазовых состояний вещества поверхность его термодинамического потенциала $G(T, p)$. Тогда линия ФР (λ -линия) будет представлять собой кривую пересечения поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ термодинамических потенциалов граничащих фаз, а проекция λ -линии на (T, p) -плоскость, далее называемая $\bar{\lambda}$ -линией, окажется линией фазовой диаграммы.

Ранее было показано [8], что при $T > 0$ состояния вещества изображаются на поверхности термодинамического потенциала эллиптическими точками. Последнее означает, что поверхность $G(T, p)$ целиком располагается по одну сторону от любой своей касательной плоскости (см. [9]). По этой причине λ -линия не может пересекаться своими касательными, т.е. не может иметь точек перегиба.

Обозначим $\Delta S = S'_\lambda - S''_\lambda$, $\Delta V = V'_\lambda - V''_\lambda$; здесь и далее одним и двумя штрихами различаем характеристики твердой и паровой фаз, а нижний индекс λ относит соответствующие величины к точке ФР. Так как наклон касательных плоскостей поверхности $G(T, p)$ определяют энтропия $S = -(\partial G / \partial T)_p$ и объем $V = -(\partial G / \partial p)_T$ моля фазы вещества, эллиптичность точек этой поверхности обуславливает отсутствие экстремумов и точек перегиба у функций $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$. Последнее, в свою очередь, обеспечивает существование такого значения $T_\lambda = T_\lambda^0$, что $\lim_{T_\lambda \rightarrow T_\lambda^0} \Delta S = 0$ либо $\lim_{T_\lambda \rightarrow T_\lambda^0} \Delta V = 0$. Для ФР «К—П» точки $\bar{\lambda}$ -линии, соответствующие значениям $\Delta S = 0$ и $\Delta V = 0$ ($\lambda^{(0)}$ -точки), являются точками прекращения этого ФР. В самом деле, достигнув нуля, $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$ не могут приобрести на отрезке кривой $T_\lambda(p_\lambda)$ за $\lambda^{(0)}$ -точкой противоположный знак или остаться равными нулю: такой отрезок $\bar{\lambda}$ -линии не имеет физико-химического смысла. Наряду с этим, на том же участке λ -линии ΔS {или ΔV } не может сохранить знак: это означало бы, что в $\lambda^{(0)}$ -точке зависимость $\Delta S(T_\lambda)$ {или $\Delta V(T_\lambda)$ } имеет минимум.

При ФР «К—П» во всей области существования твердой фазы $V' < V''$, поэтому линия возгонки заканчивается в тройной точке, не достигая изохорной точки прекращения. Так как кривая двухфазного равновесия, экстраполированная за тройную точку, располагается в области устойчивости фазы, не входящей в это равновесие [2], изохорная точка прекращения ФР «К—П» находится в области однофазного состояния жидкости. Оценка положения такой точки представляет интерес при исследовании веществ, легко поддающихся аморфизации

(адамantan, d -камфора, перфторциклогексан и т.п. [10]). Еще большее практическое значение имеет изоэнтропийная точка линии ФР «К—П». Обсудим положение этой точки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из теоремы Нернста:

$$S|_{T=0} = 0$$

следует, что изоэнтропийная точка $\bar{\lambda}$ -линии ФР «К—П» располагается на оси давлений (T, p) -плоскости, т.е. имеет координаты $(0, p_s)$. Обычно подразумевается, что начало кривой возгонки совпадает с началом координат этой плоскости, т.е. $p_s = 0$. Между тем, согласно основному уравнению термодинамики:

$$T\Delta S = \Delta U + p\Delta V$$

[где $\Delta U = U'_\lambda - U''_\lambda$, U — внутренняя энергия] при $T = 0$ равновесие «К—П» должно удовлетворять равенству:

$$\Delta U + p_s \Delta V = 0,$$

Если $p_s = 0$, то изоэнтропийная точка ФР «К—П» оказывается общей точкой поверхностей внутренней энергии граничащих фаз: $\Delta U = 0$. Однако поверхности внутренней энергии фаз, различающихся агрегатным состоянием, не могут иметь общих точек. Следовательно, $p_s \neq 0$. Поскольку вариант $p_s > 0$ лишен физико-химического смысла, заключаем:

$$p_s < 0, \quad (3)$$

т.е. изоэнтропийная точка $\bar{\lambda}$ -линии ФР «К—П» должна располагаться на оси давлений ниже начала координат (T, p) -плоскости фазовой диаграммы вещества. Это означает, что изоэнтропийная точка $(0, p_s)$ линии сублимации так же недостижима на опыте, как и ее изохорная точка, а началом линии сублимации является точка $(T_s, 0)$, причем:

$$T_s > 0 \quad (4)$$

(см. рис. 1).

Чтобы получить уравнение линии сублимации в аналитическом виде, рассмотрим термостатированный объем v , в котором находятся кристалл объемом v' , состоящий из N' молекул вещества, и пар из N'' молекул того же вещества, занимающий объем v'' :

$$N = N' + N'' = \text{const}, v = v' + v'' = \text{const}. \quad (5)$$

Основному энергетическому состоянию пара соответствуют обладающие нулевой кинетической энергией свободные молекулы, в то время как основному состоянию всей системы «К—П» соответствует кристалл, состоящий из N молекул

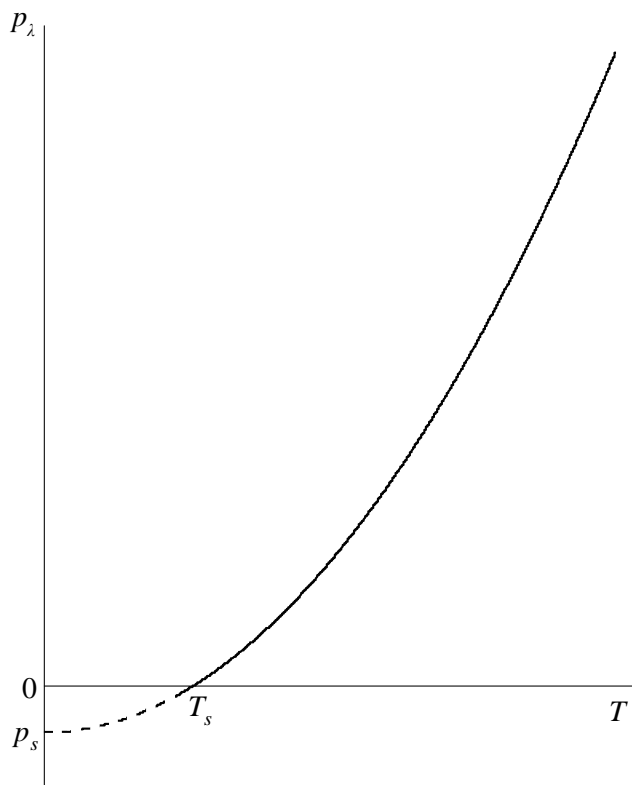


Рис. 1. Общий вид фазовой диаграммы однокомпонентного равновесия «кристалл — пар»

($N'' = 0$). Вследствие этого наборы энергетических уровней кристалла и пара вещества сдвинуты относительно друг друга на величину \hat{e} энергии связи молекулы.

Энергия системы «К—П» в состоянии, когда N' молекул вещества составляют кристалл, а остальные $N'' = N - N'$ молекул образуют пар, выразится в виде:

$$E_{(n,m)} = E'_n(N') + E''_m(N'') + N'' \hat{e}.$$

При заданном N для ФР безразлично, какие именно N'' молекул вещества образовали его пар. Поэтому кратность d вырождения значения $E_{(n,m)}$ равна:

$$d = N'! \frac{N!}{N'!N''!} = \frac{N!}{N''!}. \quad (6)$$

С учетом (6) статистическая сумма системы «К—П»:

$$Z = N! \sum_{N''=0}^N \sum_n \sum_m \frac{1}{N''!} \exp \left[-\frac{E_{(n,m)}(N'')}{\epsilon_B T} \right], \quad (7)$$

где κ_B — постоянная Больцмана.

Число N'' молекул вещества, находящегося при заданных значениях T , N и v в виде пара, определяется из (7) как наиболее вероятное и равно

$$N'' = \frac{z''}{z'} \exp \left[-\frac{\hat{e}}{\kappa_B T} \right], \quad (8)$$

где

$$z' = (Z')^{1/N'}, \quad z'' = (Z'')^{1/N''},$$

$$Z' = \sum_n \exp \left[-\frac{E_n(N')}{\kappa_B T} \right], \quad Z'' = \sum_m \exp \left[-\frac{E_m(N'')}{\kappa_B T} \right].$$

Вначале получим выражение для статистической суммы кристалла z' .

Рассматриваемый кристалл находится в равновесии с паром. Отрыву молекулы возгоняемого вещества предшествует «разрыхление» ее окружения в кристаллической решетке, сопровождающееся возникновением вращательных колебаний молекул. Исходя из этого, искомую статистическую сумму z' выразим в виде:

$$z' = z_{lat} z_{rot}, \quad (9)$$

где z_{lat} — статистическая сумма молекулярных состояний в регулярной решетке (вращательные степени свободы отсутствуют), z_{rot} — статистическая сумма состояний, связанных с вращательными колебаниями молекул в «разрыхленной» решетке.

Общее выражение статистической суммы ротатора, имеющего момент инерции J , хорошо известно:

$$z_{rot} = \frac{T}{\xi_J} + \frac{1}{3} + \frac{\xi_J}{15T}, \quad (10)$$

где $\xi_J = \frac{\hbar^2}{2\kappa_B J}$, \hbar — постоянная Планка. Применительно к нашей задаче необходимо дополнительно учесть два обстоятельства. Во-первых, имеет место ограничение (4), которое в контексте принятых модельных представлений означает, что возгонка связана с тепловыми колебаниями, возбуждающимися при $T > T_s$. Во-вторых, в обсуждаемом случае момент инерции заведомо велик: в противном случае при конденсации пара не могла бы образовываться кристаллическая структура. Поэтому даже при весьма низких температурах $T - T_s \gg \xi_J$. С учетом сказанного вместо (10) будем иметь:

$$z_{rot} \approx \frac{T}{\xi_J}, \quad T > T_s. \quad (11)$$

Составляющую z_{lat} найдем, сопоставив кристаллу из N' молекул совокупность $\eta N'$ гармонических осцилляторов, чьи собственные частоты f образуют непрерывный спектр:

$$0 < f \leq \bar{f},$$

где f — константа. Применяя известные приемы (см., например, [11]), находим:

$$z_{lat} = \exp \left[-\eta \left(\frac{3\xi}{8T} + \left(\frac{T}{\xi} \right)^3 \cdot F(\bar{g}) \right) \right],$$

где

$$F(\bar{g}) = \int_0^{\bar{g}} g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg; \quad g = \frac{2\pi\hbar f}{\kappa_B T}, \quad \xi = \frac{2\pi\hbar \bar{f}}{\kappa_B},$$

$$\bar{g} = \frac{\xi}{T}; \quad T > T_s.$$

Поскольку в области ФР «К—П» кристаллическая структура предполагается «разрыхленной», параметр g в нашем случае является малым, так что $\ln(1 - e^{-g}) \approx \ln g$. Тогда:

$$F(\bar{g}) \approx \frac{\bar{g}^3}{3} \left(\ln \bar{g} - \frac{1}{3} \right),$$

откуда

$$z_{lat} \approx \left(\frac{T}{\xi} \right)^\eta \exp \left[-\eta \left(\frac{3\xi}{8T} - \frac{1}{3} \right) \right], \quad T > T_s. \quad (12)$$

Известное выражение статистической суммы идеального газа N'' частиц:

$$Z'' = (N''!)^{-1} (v'')^{N''} \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3N''/2} \quad (13)$$

[где M — молярная масса, N_A — число Авогадро] содержит множитель $(N''!)^{-1}$, введенный для учета неразличимости частиц. В рассматриваемом случае предоставленный газу объем v'' ограничен не только «инертными» стенками сосуда [как это подразумевается при выводе равенства (13)], но и поверхностью твердой фазы возгоняемого вещества. Состояния молекул насыщенного пара вблизи поверхности твердой фазы заведомо неравноценны состояниям молекул того же вещества, находящихся вне этого приповерхностного слоя. По этой причине при ФР «К—П» молекулы пара не могут считаться неразличимыми, что вынуждает использовать вместо (13) выражение:

$$Z'' = (v'')^{N''} \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3N''/2},$$

откуда

$$z'' = v'' \left(\frac{M \kappa_B T}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (14)$$

Следуя [1], полагаем, что давление паровой фазы подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона. Подставив в него выражения (8), (9), (11), (12) и (14), получаем уравнение кривой возгонки в следующем виде:

$$p_\lambda \approx AT^{2-\eta} \exp \left(-\frac{B}{T} \right), \quad T > T_s, \quad (15)$$

где

$$A = \frac{\xi_J \kappa_B^{5/2} \xi^\eta}{\exp(\eta/3)} \left(\frac{M}{2\pi N_A \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad B = \frac{8\hat{e} - 3\kappa_B \eta \xi}{8\kappa_B}.$$

Развитые выше модельные представления позволяют также получить выражение температурной зависимости молярного объема твердой фазы в области ФР «К—П». Для этого предварительно рассмотрим величину:

$$\gamma_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s.$$

Если эволюция однофазного состояния кристалла однозначно отображается в виде непрерывных пространственных кривых на соответствующих термодинамических поверхностях, то величина γ_s определяет термодинамическую траекторию согласованного изменения величин T и p при неизменном значении $S = \text{const}$ (S -траекторию). Рассмотрение S -траектории на поверхностях термодинамического потенциала $G(T, p)$, внутренней энергии $U(S, V)$ и энтальпии $H(S, p)$ неплотодворно, т.к. для $G(T, p)$ параметры T и p суть независимые переменные, а на поверхностях $H(S, p)$ и $U(S, V)$ S -траектория лежит в плоскостях, параллельных координатным осям. Проанализируем расположение S -траектории на поверхности свободной энергии $\phi(T, V)$.

Поскольку $S = -(\partial\phi/\partial T)_V$, требование $S = \text{const}$ означает, что S -траектория поверхности $\phi(T, V)$ одновременно принадлежит цилиндрической поверхности, образующая которой соответствующим образом наклонена к оси T . Постоянство наклона S -траектории относительно оси T означает, что величина γ_s зависит только от давления, так что

$$\gamma_s = \text{const} \text{ при } p = \text{const}. \quad (16)$$

С учетом известного термодинамического соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

из (16) вытекает, что при $p = \text{const}$

$$V' = \gamma_s S' + V'_0, \quad (17)$$

где $V'_0 = V'|_{T=0}$. Воспользовавшись известной формулой:

$$S = \kappa_B \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right),$$

из (9), (11), (12), (17) находим: в области ФР «К—П»:

$$V' \approx V'_0 + \gamma_S \kappa_B N' \ln \frac{T^{\eta+1}}{\xi_J \xi^\eta}, T > T_s. \quad (18)$$

В изложенном выше твердая фаза подразумевалась монокристаллической. Обсудим теперь влияние дисперсности на ФР «К—П».

Дальнейшее рассмотрение основывается на трех предположениях.

1. Поверхностный слой кристалла дисперсной фазы (КДФ) имеет конечную толщину, не зависящую от размера КДФ.

2. Структура поверхностного слоя грани КДФ совпадает со структурой кристаллической решетки подповерхностного вещества КДФ с точностью до сжатия этой решетки в направлении ее трансляции, некомпланарной данной грани.

3. Многогранники КДФ конгруэнтны и целиком заполняют пространство, занимаемое твердой фазой.

Многогранники, заполняющие пространство, центросимметричны [12]. Поэтому в свете последнего предположения КДФ, имеющий n_f граней, можно рассматривать, как совокупность n_f попарно конгруэнтных пирамид, основаниями которых служат грани кристалла, а вершины совпадают с его центром. Тогда объем КДФ:

$$v_0 = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{n_f} s_n l_n, \quad (19)$$

где l_n — высота перпендикуляра, опущенного из центра КДФ на его n -ю грань, s_n — площадь этой грани.

Поверхностная свободная энергия КДФ выражается суммой:

$$\phi_\omega = \sum_{n=1}^{n_f} (\sigma s_n + \bar{\sigma}_n \Pi_n), \quad (20)$$

где σ — термодинамическое поверхностное натяжение (работа образования поверхности единичной площади), Π_n — периметр n -й грани. При этом, исходя из предположения 2, удельная (на единицу длины) реберная энергия n -й грани:

$$\bar{\sigma}_n = \sigma \bar{\tau}_n, \quad (21)$$

где

$$\bar{\tau}_n = \sum_{j=1}^{K_n} \tau_{jn},$$

где τ_{jn} — величина трансляции кристаллической решетки, параллельной j -му ребру n -й грани (см.

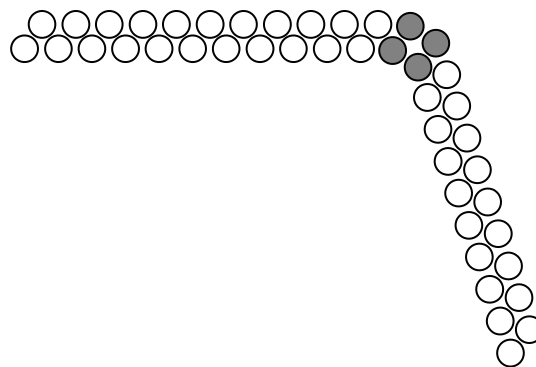


Рис. 2. Ребро кристалла как квазиодномерный поверхностный слой его граней. Схематически изображен фрагмент сечения модели поверхностного слоя пары граней с общим ребром (затемненные кружки), перпендикулярным плоскости сечения

рис. 2), K_n — число ребер, принадлежащих этой грани.

Если поликристаллическое вещество сосуществует со своим паром, то изотермическому равновесию такой двухфазной системы отвечает равенство:

$$\delta(\phi_\omega + \phi' + \phi'') = 0, \quad (22)$$

здесь ϕ_ω — объемная свободная энергия фазы, а один и два штриха относят соответствующие характеристики вещества к кристаллической и к изотропной (жидкой либо паровой) фазе. Записав вместо (5):

$$v' + v'' = \text{const}, v' + v'' = \text{const},$$

где v — число молей фазы, из равенства (22) получим:

$$\delta\phi_\omega + (\mu' - \mu'')\delta v' - (p' - p'')\delta v' = 0, \quad (23)$$

где μ — химический потенциал. Вариацию $\delta\phi_\omega$ поверхностной свободной энергии выразим, воспользовавшись соотношениями:

$$s_n = a_n l_n^2, \Pi_n = \bar{a}_n l_n, \quad (24)$$

где множители a_n и \bar{a}_n определяются геометрическими свойствами многогранника КДФ. Подставляя (19)—(21) и (24) в равенство (23), получаем условие равновесия в следующем виде:

$$(\mu' - \mu'')\delta v' + \sum_{n=1}^{n_f} [\sigma(2a_n l_n + \bar{a}_n \bar{\tau}_n) - (p' - p'')a_n l_n^2] \delta l_n = 0. \quad (25)$$

Поскольку вариации $\delta v'$ и δl_n заведомо независимы, равенство (25) выполняется лишь тогда, когда равны нулю множители при этих вариациях. Это означает, что, наряду с очевидным требованием:

$$\mu' = \mu'', \quad (26)$$

при равновесии кристалла вещества с его паром имеет место следующая закономерность: по отношению к внешнему давлению p'' , при котором находится указанная двухфазная система, давление p' , при котором находится кристаллическое вещество, повышено на величину:

$$p_\omega = p' - p'' = \sigma \left(\frac{2}{l_n} + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n l_n^2} \right) \quad (27)$$

[см. также далее формулу (35)]. Отсюда следует, что при равновесии кристаллов некоторой полиморфной модификации вещества с его паром взаимосвязь формы и размеров этих кристаллов можно выразить двумя эквивалентными соотношениями:

$$\frac{2}{l_n} + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n l_n^2} = \frac{1}{Y}, \quad (28)$$

$$l_n = Y + \sqrt{Y \left(Y + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n} \right)}, \quad (29)$$

где $n = 1, 2, \dots, n_f$. Величина Y зависит только от температуры. Воспользовавшись развитыми выше модельными представлениями, для функции $Y(T)$ можно получить следующее приближенное выражение:

$$Y \approx \left[3\kappa_B \Gamma \left(\frac{3\xi}{8} + \frac{\pi^4}{5\xi^3} T^4 \right) \right]^{-1}, \quad (30)$$

где Γ — постоянная Грюнайзена.

Равенство (28) означает, что при наличии подвижного равновесия кристаллической и изотропной фаз вещества форма ограничения (т. е. полиморфная модификация) его кристаллов, определяемая набором констант a_n и \bar{a}_n , зависит от размера кристаллов. Именно этим обеспечивается возможность «размерного» полиморфного превращения — структурной перестройки микрокристаллов при изменении их геометрических размеров.

В свою очередь, равенство (29) выражает зависимость размеров равновесного кристалла от формы его ограничения и (в неявном виде) от температуры. Наличие взаимно однозначной корреляции между формой ограничения и геометрическими размерами кристалла дисперсной фазы позволяет сопоставить ему вместо набора величин l_n его характерный размер r , т. е. использовать вместо равенств (19) и (24) соотношения:

$$v_\omega = b_\omega r^3, \quad s_n = b_n r^2, \quad \Pi_n = \bar{b}_n r, \quad (31)$$

где множители b_ω , b_n и \bar{b}_n выражаются линейными комбинациями констант a_n и \bar{a}_n . Тогда, развивая

исходное предположение **1**, для объема \hat{v}_0 подповерхностного вещества КДФ можно записать:

$$\hat{v}_0 = b_v (r - \zeta)^3, \quad (32)$$

где ζ — толщина поверхностного слоя кристалла.

При постоянном числе кристаллов вещества, сосуществующих с его паром, изобарно-изотермический дифференциал свободной энергии ϕ'_Σ поликристаллической фазы выражается очевидным равенством:

$$d\phi'_\Sigma = d(\phi' + \phi_\omega) = \left(\mu' + \sigma \sum_{n=1}^{n_f} \left[\left(\frac{\partial s_n}{\partial v'} \right)_{p,T} + \bar{\tau}_n \left(\frac{\partial \Pi_n}{\partial v'} \right)_{p,T} \right] \right) dv'. \quad (33)$$

Используя (31) и (32), после формальных преобразований из (33) находим: химический потенциал монокристалла (теоретически $r \rightarrow \infty$, практически $r \gg 100$ нм) меньше химического потенциала поверхностного слоя микрокристалла ($r < 100$ нм) на величину:

$$\Delta\mu = \frac{\hat{V}}{3b_v (r - \zeta)^2} (w_\omega r + z_\omega), \quad (34)$$

где

$$w_\omega = 2\sigma \sum_{n=1}^{n_f} b_n, \quad z_\omega = \sigma \sum_{n=1}^{n_f} \bar{b}_n \bar{\tau}_n,$$

\hat{V} — молярный объем подповерхностного вещества. Формула (34) не вступает в противоречие с равенством (26), поскольку разность химических потенциалов компенсируется давлением автоадсорбционного уплотнения, равным:

$$p_\omega = \frac{w_\omega r + z_\omega}{3b_v (r - \zeta)^2} \quad (35)$$

[ср. (27)]. Поэтому если при заданной температуре некоторая полиморфная модификация вещества в монокристаллическом состоянии равновесно сосуществует с паром этого вещества при внешнем давлении p_λ , то в дисперсно-кристаллическом состоянии с характерным размером КДФ $r = r_*$ равновесие этого вещества с паром наступит при давлении:

$$p_* = p_\lambda - \frac{w_\omega r + z_\omega}{3b_v (r - \zeta)^2}. \quad (36)$$

Аналогичное ограничение для изобарического случая непосредственно вытекает из равенства (34). Если в монокристаллическом состоянии соединение при $T \leq T_\lambda(p)$ устойчиво в виде структурной модификации I, а при $T \leq T_\lambda(p)$ — в виде модификации II, и притом существует такой температурный интервал $\Delta_\lambda^{(T)}$, что при $T_\lambda - \Delta_\lambda^{(T)} < T < T_\lambda$

$$\frac{\widehat{V}^{(I)}}{b_v^{(I)}(r_*^{(I)} - \zeta^{(I)})^2} \left(w_\omega^{(I)} + \frac{z_\omega^{(I)}}{r_*^{(I)}} \right) > \frac{\widehat{V}^{(II)}}{b_v^{(II)}(r_*^{(II)} - \zeta^{(II)})^2} \left(w_\omega^{(II)} + \frac{z_\omega^{(II)}}{r_*^{(II)}} \right) \quad (37)$$

[верхние индексы относят величины к соответствующей структурной модификации], то при изобарно-изотермической кристаллизации этого соединения в температурной области $T_\lambda - \Delta_\lambda^{(T)} < T < T_\lambda$ вместо кристаллов модификации I с характерным размером $r = r_*^{(I)}$ образуются кристаллы модификации II с характерным размером $r = r_*^{(II)}$.

Вещества, имеющие несколько полиморфных модификаций или образующие несколько кристаллогидратов, обычно осаждаются из пересыщенных растворов в своей менее устойчивой форме, переходящей затем в более устойчивую («правило ступеней» Оствальда [13]). Найденное соотношение (37) выражает критерий аналогичной «ступенчатой» кристаллизации полиморфного вещества из его пара.

В результате измельчения твердого вещества может быть достигнуто равенство:

$$\Delta\mu = \Theta(T_\lambda^\infty) - \Theta(T_\lambda^{(r)}), \quad (38)$$

где $\Delta\mu$ определяется выражением (34), T_λ^∞ — температура сублимации для крупного образца, $T_\lambda^{(r)}$ — температура сублимации для малого образца. При выполнении условия (38) вещество, возгоняемое из крупного образца при температуре T_λ^∞ , при измельчении сублимируется при температуре $T_\lambda^{(r)}$. Из опыта известно (см., например, [14]): если для двух различных температур фазового превращения $\frac{T_\lambda^{(1)} - T_\lambda^{(2)}}{T_\lambda^{(1)}} \ll 1$, то

$$\Theta(T_\lambda^{(1)}) - \Theta(T_\lambda^{(2)}) \approx h(T_\lambda^{(1)} - T_\lambda^{(2)}), \quad (39)$$

где $h = h(p)$. Полагая $T_\lambda^\infty = T_\lambda^{(1)}$, $T_\lambda^{(r)} = T_\lambda^{(2)}$, из (34), (38), (39) получаем:

$$T_\lambda^{(r)} \approx T_\lambda^\infty - \frac{B_\omega (w_\omega r + z_\omega)}{(r - \zeta)^2}, \quad (40)$$

где $B_\omega = V_\omega / (3b_v h)$. При этом возможны два случая:

$$T_\lambda^{(r)} > T_\lambda^\infty \text{ при } h < 0; \quad T_\lambda^{(r)} < T_\lambda^\infty \text{ при } h > 0.$$

В последнем случае имеет место так называемый эффект «отрицательного давления» (см. [15—17]).

Названные выше количественные закономерности равновесия поликристаллов со своим паром были получены посредством привлечения размерных соотношений (31), (32). Применение таких соотношений правомерно благодаря существова-

нию однозначной взаимосвязи между равновесным ограничением микрокристалла и его размерами [формулы (28), (29)]. Формальным аналогом соотношения (28) является ограничение [18]:

$$\frac{\sigma_n}{l_n} = \text{const}, \quad (41)$$

где σ_n — удельная поверхностная свободная энергия n -й грани. Соотношение (41) получается, если: 1) не учитывается энергия ребер; 2) предполагается, что разные грани кристалла имеют различные поверхностные натяжения. Некорректность первого допущения продемонстрирована в работах [19, 20]. Нецелесообразность второго допущения отмечалась в работе [21]. Обсудим второе допущение подробнее.

Любой природный кристаллический многогранник, а точнее, любая форма роста кристалла данного вещества есть простая кристаллографическая форма либо сочетание нескольких простых форм точечной группы симметрии кристаллической структуры этого вещества [22]. По этой причине все грани любой формы роста кристалла являются эквивалентными. Если бы поверхностные натяжения граней кристалла были различны, то работы образования кристаллической поверхности у этих граней различались бы в той же мере, в какой различаются их ретикулярные плотности. Тогда при любом нарушении термодинамического равновесия кристалл, сосуществующий с расплавом или насыщенным раствором, приходил бы в движение, прекращающееся с восстановлением равновесия кристаллической и изотропной фаз. Кажущееся различие поверхностных натяжений может наблюдаться для граней (hkl) и (\overline{hkl}) полярных кристаллов. Вследствие полярности кристаллической структуры такие грани имеют разную поляризацию, поэтому энергозатраты образования поверхности, включающие деполяризацию верхнего слоя атомов кристалла, для граней (hkl) и (\overline{hkl}) могут заметно различаться.

ВЫВОДЫ

Проведенный термодинамический анализ закономерностей однокомпонентного равновесия пара с моно- и поликристаллами дал следующее.

1. Выявлены топологические особенности фазовой диаграммы равновесия «кристалл — пар» [соотношения (3), (4)].

2. Предложено аналитическое выражение температурной зависимости давления насыщенного пара возгоняемого вещества [формула (15)].

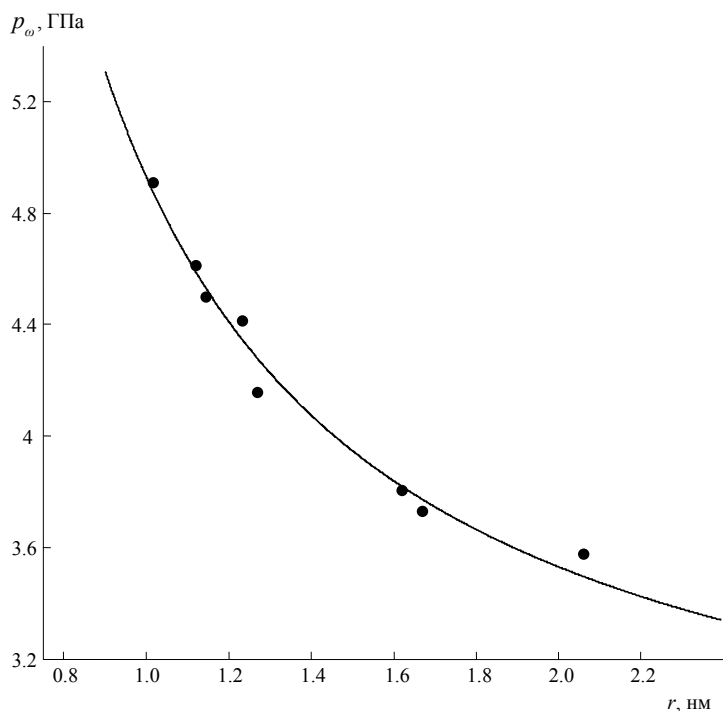


Рис. 3. Зависимость давления автоадсорбционного уплотнения микрокристаллов CdSe от их размера ($T = 25^\circ \text{C}$): сплошная линия — расчет по формуле (35), точки — экспериментальные данные [24]

3. Найдена температурная зависимость молярного объема твердой фазы в области равновесия «кристалл — пар» [формула (18)].

4. Исследовано влияние дисперсности поликристаллического вещества на его фазовые равновесия с учетом полиморфизма. Получены аналитические выражения: а) взаимосвязи формы и размеров микрокристаллов полиморфной твердой фазы при ее равновесии с паром [соотношение (28)]; б) зависимости размеров равновесного кристалла от формы его ограничения и от температуры [равенства (29), (30)].

5. Предложено аналитическое обобщение эмпирического «правила ступеней» Оствальда [соотношение (37)].

6. Найдены размерные зависимости давления изотермических превращений и температуры изобарических превращений поликристаллического вещества [формулы (36) и (40)]. Полученное выражение размерной зависимости давления автоадсорбционного уплотнения поверхностного вещества [формула (35)] сопоставлено с экспериментальными данными (см. рис. 3). Найдено, что формула (35) с параметрами

$b_v = 0.3$, $w_\omega = 163.82 \text{ МДж/м}^2$, $z_\omega = 43.99 \text{ МДж/м}$ хорошо описывает размерную зависимость давления автоадсорбционного уплотнения поверх-

ностного слоя микрокристаллов селенида кадмия CdSe ($\zeta = 0.11 \text{ нм}$ [23]), определенную по результатам наблюдений [24] за его насыщенным раствором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
2. Глазов В. М., Лазарев В. Б., Жаров В. В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С. 21.
3. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
4. Зеленина Л. Н., Чусова Т. П., Стенин Ю. Г. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 598.
5. Украинцева Э. А., Солдатов Д. В. // Журн. структурн. химии. 2005. Т. 46. Приложение. S171.
6. Стабников П. А., Байдина И. А., Сысоев С. В. и др. // Журн. структурн. химии. 2003. Т. 44. № 6. С. 1138.
7. Титов В. А., Рахлин В. И., Титов А. А. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2144.
8. Шабловский Я. О. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 6. С. 1039.
9. Каган В. Ф. Основы теории поверхностей. М.-Л.: ГИТТЛ, 1947. Ч. 1. 521 с. Ч. 2. 408 с.
10. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. С. 105—117.
11. Кацнельсон М. И., Трефилов А. В. Динамика и термодинамика кристаллической решетки. М.: ИздАТ, 2002. С. 113—132.

12. Александров А. Д. Выпуклые многогранники. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 326—328.
13. Ostwald W. // *Ztschr. für Phys. Chemie.* 1897. Bd. 22. № 3. S. 289.
14. Лесникович А. И., Левчик С. В. Корреляции в современной химии. Минск: Университетское, 1989. С. 52—59.
15. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. Под ред. Н. Т. Гладких. Харьков: Изд-во ХНУ, 2004. С. 232—233.
16. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 3. С. 213—216.
17. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 4. С. 223—227.
18. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957. С. 292—306.
19. Полтораки О. М. // *Журн. физ. химии.* 1957. Т. 31. № 11. С. 2477.
20. Полтораки О. М. // *Журн. физ. химии.* 1960. Т. 34. № 1. С. 3.
21. Сдобняков Н. Ю., Самсонов В. М., Базулев А. Н., Кульпин А. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 251—255.
22. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 41.
23. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. С. 62—78.
24. Alivisatos A. P. // *Journ. Phys. Chemistry.* 1996. V. 100. № 31. P. 13226.

Шабловский Ярослав Олегович — к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник НИС Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого; тел.: +375 (232) 480691; e-mail: shablov@gstu.by

Shablovsky Ya. O. — PhD in Physics and Mathematics, leading scientific employee, Gomel State Technical University; tel.: +375 (232) 480691; e-mail: shablov@gstu.by