

И. В. Мелихов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2006

Предисловие

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

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

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

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

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

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

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

Глава 1

Введение

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

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

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

1.1 Предмет рассмотрения

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Функция распределения удовлетворяет условию

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

при

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

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

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

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

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

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

1.2. Причины эволюции системы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3. Темп эволюции

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

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

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

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

а именно

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

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

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

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

1.4. Принципы описания

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

[...]