СОДЕРЖАНИЕ

Том 92, номер 4, 2022

К 90-летию со дня рождения Анатолия Ивановича Русанова	495
Мои открытия (обзор) <i>А. И. Русанов</i>	497
Эпитаксиальный карбид кремния на кремнии. Метод согласованного замещения атомов (обзор) С. А. Кукушкин, А. В. Осипов	547
Устойчивость метастабильных фаз и кинетика зародышеобразования в простой однокомпонентной системе (молекулярно-динамическое моделирование) (обзор) В. Г. Байдаков	578
О выборе уравнения состояния системы жестких сфер в расчетах профилей плотности и поверхностного натяжения капелек и пузырьков А. К. Щёкин, Д. В. Татьяненко, Л. А. Гостева, К. Д. Апицин	598
Жесткие ограничения приближения среднего поля пересыщения в кинетике нуклеации и широкие возможности подхода с исключенным объемом <i>А. Е. Кучма, А. К. Щёкин</i>	611
Обратные мицеллы и протомицеллы монододецилового эфира тетраэтиленгликоля в системах с гептаном и нильским красным <i>Т. Г. Мовчан, А. И. Русанов, Е. В. Плотникова</i>	621
Дикатионные имидазолиевые ПАВ с гидроксильным заместителем в спейсерном фрагменте Р. А. Кушназарова, А. Б. Миргородская, В. А. Михайлов, И. А. Белоусова, Т. М. Зубарева, Т. М. Прокопьева, А. Д. Волошина, С. К. Амерханова, Л. Я. Захарова	630
Самоассоциирующиеся системы комплексов алкилированных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октанов с Ag(I) и Gd(III) для увеличения растворимости гризеофульвина и оранж ОТ <i>Е. П. Жильцова, М. Р. Ибатуллина, Н. Х. Сафина, Л. Я. Захарова</i>	640
Некоторые динамические свойства поверхности раздела фаз В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, А. А. Маклакова, А. В. Семаков	652



К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АНАТОЛИЯ ИВАНОВИЧА РУСАНОВА

EDN: DEDMLO

20 апреля 2022 года исполняется 90 лет главному редактору Журнала общей химии Анатолию Ивановичу Русанову – действительному члену Российской академии наук, заслуженному деятелю науки Российской Федерации, заведующему кафедрой коллоидной химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Почетному профессору Санкт-Петербургского университета.

Родился Анатолий Иванович в Ленинграде. В 1949 г. поступил в Ленинградский университет, где учился сначала на физическом, а затем на химическом факультетах. В 1955 г. с отличием окончил университет и был оставлен для работы на кафедре теории растворов (возглавлявшейся А.В. Сторонкиным) химического факультета ЛГУ. В 1958 г. защитил кандидатскую диссертацию «Термодинамическое исследование критических явлений в многокомпонентных системах», а в 1963 г. – докторскую диссертацию «О равновесии гетерогенных систем с учетом поверхностных явлений». В 1967 г. основал на той же кафедре лабораторию поверхностных явлений и руководил ею до 1987 г., когда, после объединения лаборатории с кафедрой коллоидной химии, возглавил эту кафедру и остается ее заведующим по настоящее время.

Фундаментальные труды А.И. Русанова относятся к области физической и коллоидной химии. Он разработал термодинамику и статистическую теорию поверхностных слоев, сформулировал ряд общих законов поверхностных явлений, предложил новые методы их исследования. Среди его результатов: обобщенное правило фаз, уравнение адсорбции для твердых тел и для систем в электрическом поле, аналоги законов Коновалова для межфазных поверхностей, обобщенный принцип Гиббса-Кюри, новые уравнения состояния для фаз и монослоев, тензор химического потенциала в твердом теле, открытие нового термодинамического Ј-потенциала, понятие о протомицеллах и другие положения. Им открыты и объяснены новые явления: сильное возрастание толщины поверхностного слоя раствора на границе с газом при приближении к критической точке расслаивания, анизотропия смачивания деформированных полимеров, влияние знака деформации на растворимость твердых тел, повышенная температура максимальной плотности воды в поверхностном слое, дуализм поверхностного натяжения в жидкостях, линейные по заряду эффекты в процессах гидратации и нуклеации на заряженных центрах, инициирующие разделение зарядов в атмосфере.

А.И. Русанов – автор 791 научных публикаций, среди которых видное место занимают работы по физикохимии наночастиц и нанодисперсных систем, в их числе 10 монографий. Все эти труды широко используются как учебные пособия при подготовке будущих химиков. А.И. Русанов внес значительный вклад в подготовку научных кадров высшей квалификации – среди его учеников 9 докторов наук и член-корреспондент РАН.

А.И. Русанов удостоен Государственной премии СССР в области науки (1981 г.), премии имени С.И. Вольфковича Российского химического общества (1991 г.), премии имени Д.И. Менделеева РАН (1993 г.), премии имени П.А. Ребиндера РАН (2001 г.). В 2004 г. его труды были отмечены премией имени Д. И. Менделеева в области химических наук Правительства Санкт-Петербурга и Санкт-Петербургского научного центра РАН. В 2006 г. А.И. Русанов награжден Главной премией Международной академической издательской компании «Наука/Интерпериодика» за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах. В 2008 г. ему присуждена Золотая медаль имени Д.И. Менделеева РАН за монографию «Термодинамические основы механохимии». В 2003 г. А.И. Русанов награжден орденом Дружбы, в 2008 г. – орденом Почета.

С 1995 по 1998 г.г. А.И. Русанов был президентом Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, в настоящее время – вицепрезидент этого общества, в 1998 г. был председателем оргкомитета 16-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Многократно выступал в роли организатора международных конференций (последние из них – 5-ая Международная конференция по коллоидной химии и физикохимической механике в Санкт-Петербурге в сентябре 2018 г. и 22-ая Международная конференция по химической термодинамике в России в Санкт-Петербурге в июне 2019 г.). Научная деятельность А.И. Русанова снискала широкое международное признание. Он был членом редколлегий многих международных журналов, включая Journal of Colloid and Interface Science, Colloids and Surfaces, Journal of Surface Science and Technology, Progress in Surface and Membrane Science, активно участвовал в работе Союза европейских химических обществ, более 20 лет входил в руководящий совет Международной ассоциации ученых в области коллоидной химии и химии поверхности.

Многие годы А.И. Русанов был членом редколлегии, а затем главным редактором Коллоидного журнала, возглавлял Научный совет по коллоидной химии и физико-химической механике РАН. В настоящее время А.И. Русанов – главный редактор Журнала общей химии, член редколлегий журналов Успехи химии, Химия в России, Российского химического журнала и международного журнала Mendeleev Communications. Возглавляемая А.И. Русановым в СПбГУ научная школа коллоидной химии и физикохимии поверхности шесть раз, начиная с 1996 г., признавалась ведущей научной школой Российской Федерации. Монография А.И. Русанова «Surface thermodynamics revisited» (журнал Surface Science Reports, Elsevier, США, 2005) признана самой цитируемой в 2005-2010 г.г. публикацией этого журнала. С 1949 г. сначала студентом, а потом сотрудником, А.И. Русанов проводил свою деятельность в стенах СПбГУ и сохраняет высокую результативность до сих пор, активно развивая нанонауку. Университет четырежды удостаивал его 1-й премии СПбГУ за научные труды.

Многочисленные ученики и коллеги сердечно поздравляют Анатолия Ивановича с замечательным юбилеем и желают дальнейшей плодотворной деятельности на поприще науки и образования! УДК 53.01;531;536;544

МОИ ОТКРЫТИЯ (ОБЗОР)

© 2022 г. А. И. Русанов^{*a,b,**}

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199031 Россия ^b Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071 Россия *e-mail: airusanov@mail.ru

> Поступило в редакцию 8 января 2021 г. После доработки 18 января 2022 г. Принято к печати 27 января 2022 г.

Автор дает обзор своих открытий по линиям новых законов и новых явлений. Включены следующие разделы: объяснение атмосферных явлений, таких как возникновение атмосферного электричества и наличие осадков при низком пересыщении паров воды в атмосфере; развитие классических законов термодинамики (уравнений Лапласа, Юнга и Кельвина, правила фаз, уравнения адсорбции Гиббса и законов Коновалова), рассмотрение нано-поправок к принципу Гиббса-Кюри и условию фазового равновесия растворимой твердой частицы Гиббса. Раздел новых явлений открывают поверхностные свойства воды и анизотропия смачивания. Значительную часть обзора составляет раздел «Механохимия: законы и новые явления». Здесь характеризуются тензоры химического потенциала и химического сродства, описываются механохимические эффекты растворения и коррозии под напряжением, механохимические эффекты в окислительно-восстановительных реакциях с участием железа и механохимический эффект знака деформации в явлениях смачивания. Продолжают тему новых явлений сильная зависимость краевого угла от давления в жидкости и температурный пиннинг краевого угла. В заключительной части повествуется об открытии нового термодинамического потенциала, названного *J*-потенциалом. Необходимость введения такого потенциала проявляется в термодинамике твердотельных или смешанных систем, подвергнутых сложным механическим воздействиям. Продемонстрированы три приложения *J*-потенциала: при выводе классических уравнений Гиббса и Неймана, в термодинамике тонких пленок и в теории прочности материалов.

Ключевые слова: нуклеация, смачивание, растворение, коррозия, тенэор химического потенциала, механохимия, *J*-потенциал, прочность материалов, нанонаука

DOI: 10.31857/S0044460X22040011, EDN: IIJVZK

1. Введение	498
2. Объяснение атмосферных явлений	500
3. Развитие классических законов поверхностных явлений	506
4. Нано-поправки к основным законам	515
5. Открытие новых явлений	518
6. Механохимия: новые законы и явления	520
7. Другие новые явления	529
8. J-Потенциал – мой термодинамический потенциал	531
9. Заключение	542

Наука – самое важное, самое прекрасное и нужное в жизни человека, она всегда была и будет высшим проявлением любви, только ею одною человек победит природу и себя. А.П.Чехов

1. ВВЕДЕНИЕ

Наука и техника (в химии технологии) - вещи разные, но тесно связанные. Науку делают ученые, они совершают открытия и являются передовым отрядом исследователей. Техникой занимаются инженеры, они думают об использовании открытий на пользу человечеству и делают изобретения. Во времена Петра I и Ломоносова ремесла назывались художествами (важнейшим из художеств Ломоносов считал металлургию), а потому при создании Российской академии наук и художеств Петр I прозорливо ожидал, что одновременное нахождение в академии ученых и инженеров будет благотворным фоном для развития науки. Но он и различал эти категории членов академии: ученым были назначены значительно большие выплаты, чем «художникам». Эта разница со временем быстро исчезла. Наука не была и никогда не будет понятной ни простому люду, ни журналистам, ни властным структурам. Часто именно технику принимают за науку, а потому проводить такую градацию в составе академии стало нереальным.

В советское время между учеными и инженерами в составе Академии наук СССР не было никакой разницы (наоборот, незаметно прибавилась еще одна категория – администраторы, которая ныне особенно усилилась после насильственного внедрения в РАН медиков и сельхозработников). Разница же между открытием и изобретением была, наоборот, колоссальной. За рядовое изобретение (вопросы патентования мы здесь не будем обсуждать) давали авторское свидетельство с выплатой 150 рублей (как здесь не вспомнить туалет, оклеенный авторскими свидетельствами, в советском фильме «Гений»!). Выплата же за открытие была несопоставимо велика и составляла несколько тысяч рублей. Еще важнее был ореол славы и почета, окружавший каждое открытие. Стать автором открытия, получив соответствующее свидетельство от Института патентной экспертизы, было мечтой каждого советского ученого.

Но давайте разберемся, так ли уж необходимо регистрировать открытия. Если изобретение – это нечто новое, придуманное человеком, то открытие (как открытие Америки) – это то, что всегда было, но было незаметным и неизвестным. Чтобы открывать, нужно быть очень внимательным и вдумчивым, не говоря о том, что нужно просто много знать. Тысяча ученых может пройти мимо какого-то факта и не заметить его, а тысяча первый заметит. Но если и он не заметит, то это сделает кто-то из последующих, ибо, если что-то реально существует, будет рано или поздно открыто. Судьба открытий и изобретений совершенно различна. Если об открытии сообщается немедленно и как можно шире, то изобретение засекречивается до поры до времени. Приоритет открытия определяется по дате первой публикации. Таким образом, когда ученый подавал заявку на открытие, он уже точно был его автором. Не решенным был только вопрос, можно ли квалифицировать установленный новый научный факт как открытие.

Здесь мы приходим к известному положению о том, что не любая новизна является открытием, хотя каждая научная публикация должна обладать новизной. Открытие на пустом месте должно содержать нечто фундаментальное и очень важное для науки. Открытие же в каком-то развитом разделе науки должно переворачивать известные представления. Все это должен был оценить эксперт, и, согласитесь, субъективизма здесь не избежать. В конце 80-х годов мы подали заявку на регистрацию открытия анизотропии смачивания (подробнее об этом ниже) и получили отрицательную рецензию, подготовленную кафедрой В.А. Кабанова в Московском государственном университете. После моей встречи с ним на кафедре и сделанных разъяснений рецензия была переделана на положительную. Боюсь ошибиться, но к тому времени, открытия регистрировались лишь в трех странах (кроме СССР, помнится еще в Испании и Монголии). В остальном мире такая регистрация считалась бессмысленной бюрократической процедурой. Я тогда (начиная с 1989 г.) был народным депутатом СССР и подал в Совет министров СССР докладную записку с предложением прекратить регистрацию открытий. Соответ-

ствующее решение было принято. Таким образом, не в России, а еще в СССР было принято решение о прекращении регистрации открытий.

Это было ударом по научной бюрократии, ныне неимоверно разросшейся. Сейчас для начисления зарплаты ценность публикаций оценивается с помощью наукометрии, но открытие в ней даже не упоминается. Ценность статьи определяется не ее содержанием, а тем, в каком журнале она напечатана. А ведь неотъемлемым правом автора является решать, где публиковаться. Было время, когда президент РАН Ю.С. Осипов призывал публиковаться в отечественных журналах. Сейчас ситуация другая, и когда я прошу даже своих сотрудников что-то опубликовать в российском журнале, они отвечают, что боятся потерять в зарплате. Возвращаясь к открытиям, хочу отметить, что и в России существует журнал для публикации открытий – это Доклады РАН. По крайней мере, это точно было в разделе «Физическая химия», где я долгие годы был (вместе с академиком И.И. Моисеевым) членом редколлегии. Хотя бы это обстоятельство и роль Докладов РАН могли бы учитываться в российской наукометрии, чтобы сделать ее более объективной и справедливой.

Эксперты-патентоведы считают, что существуют два вида открытий: открытие новых законов и открытие новых явлений. Как известно, самые общие законы устанавливает термодинамика. В 19 веке она была центральной и самой модной наукой, но сейчас утратила свой блеск, хотя ее значение никто не отменял. Нынче заниматься термодинамикой непочетно и архаично, а истинного знатока термодинамики днем с огнем не найдешь. В области поверхностных явлений среди людей моего возраста таких специалистов в мире можно было пересчитать по пальцам, и почти все они были моими друзьями. А моя личная принадлежность к этой элитной группе ученых была обусловлена тем, что сам я был продуктом Санкт-Петербургской термодинамической школы (возглавляемой в мое время А.В. Сторонкиным). Я бы назвал ее великой и сравнимой в мире только с термодинамической школой Ван-дер-Ваальса в Голландии (подробнее об этом см. в работах [1, 2]). Моя квалификация обернулась и своего рода проклятием, ибо способность видеть термодинамические ошибки с первого взгляда часто приводит к порче человеческих отношений с самолюбивыми авторами, не придавшими особого значения термодинамике. Или, еще хуже, приходилось исправлять ошибки наших великих ученых прошлого (таких как академики А.Н. Фрумкин [3] и Б.В. Дерягин [4], я писал, что «казнюсь», делая это).

А что же классики – Гиббс и Ван-дер-Ваальс, были ли у них ошибки? Известна легенда о Гиббсе как ученом без единой ошибки, и это почти правда. Проштудировав Гиббса вдоль и поперек (речь идет о его знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ»), я нашел лишь одну ошибку в разделе об упругости жидких пленок [5]. Создатель единственно правильной химической термодинамики действительно работал практически без ошибок. Ошибками Ван-дер-Ваальса я специально не занимался, но в работе [6] отмечал наличие ошибки связанной с исключенным объемом в уравнении состояния. Ну а сам-то я совершенно безгрешен? Если бы! Я думаю, с дюжину ошибок в публикациях (число их приближается к 800) найдется, но все они к настоящему времени исправлены. Дело в том, что мои ошибки не бросаются в глаза, но видны мне самому, так что, в основном, я сам их и находил. Было лишь одно исключение, когда ошибку у меня обнаружил наш общий с Ф.М. Куни аспирант А.К. Щекин (ныне член-корреспондент РАН), что потребовало переформулировать основы термодинамики нуклеации на заряженных центрах [7].

Тут нужно отметить, что ошибка ошибке рознь. Одно дело ошибка по невнимательности и вообще за пределами принципов, а другое дело повторяющиеся фронтальные атаки на термодинамику Гиббса. Доморощенные «гении» создают свои варианты термодинамики и проявляют большую изобретательность в их отстаивании. Одним из первых был Батлер [8], теория которого (с жестким адсорбционным слоем) была довольно стройна, но несовместима с термодинамикой Гиббса. В СССР последователем Батлера был А.А. Жуховицкий [9, 10], школа которого действует до сих пор. Но в мире есть и другие последователи Батлера, против которых мне приходилось выступать. Моя критика [11] была опубликована в Journal of Physical Chemistry вместе с кратким ответом авторов типа «сам дурак» без вникания в мои аргументы [12]. В эту историю пытался вмешаться возмущенный

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

Я.К. Эрикссон (Швеция), один из лидеров мировой термодинамики, но главный редактор журнала ему ответил: обе точки зрения опубликованы, читатель сам решит, кто из них прав. Очень слабая позиция. Только законченная дискуссия была бы полезна читателю. Приведу контрастный пример: в паре с тем же Эрикссоном мы боролись за термодинамику Гиббса против некоей «термодинамики Херманна» в изнурительной дискуссии с целой группой западных ученых на страницах журнала Surface Science (привожу ссылку только на нашу первую статью в этой серии [13]). Дискуссия пришла к логическому завершению, и, я думаю, была весьма поучительна для читателей. Я привел только два примера, но их было много. Защита подлинной химической термодинамики Гиббса была на протяжении всей моей жизни благородным делом и остается таковым и сегодня [14] (теперь уже с учениками, чему я очень рад).

Поскольку подавляющая часть моих исследований носит термодинамический характер, они так или иначе связаны с открытием новых законов. В термодинамике поверхностных явлений трудно найти закономерность, которая не подверглась бы уточнению моими усилиями. Но уточнение чего-то уже открытого вряд ли можно считать новым открытием, хотя все зависит от значения сделанного уточнения. В этой части ниже будут приведены лишь наиболее значимые результаты. С другой стороны, термодинамические работы могут предсказывать новые явления и стимулировать их подлинное открытие. Такое было не раз и также будет представлено ниже. Открытие новых явлений часто происходит случайно, и не каждый экспериментатор может сразу понять, что он сделал. Неоднократно мне приходилось людям объяснять, что они открыли, создавать теорию нового явления и ставить новые опыты для его лучшего раскрытия. Тем самым я становился полноправным участником авторского коллектива открытия. Будет приятно представить подобные открытия ниже.

Наконец, еще один тип важных или даже важнейших работ, связанных с объяснением явлений, наблюдаемых человечеством с незапамятных времен. В историческом масштабе эксперимент был внедрен в науку (усилиями Галилея и других первопроходцев) сравнительно недавно. До этого ученые просто наблюдали природу и обобщали свои наблюдения в рамках натуральной философии (вспомним 8-томную физику Аристотеля). Но есть грандиозные явления, такие как атмосферное электричество, которые и после этого оставалось просто наблюдать, ну и, конечно, пытаться объяснять. Если за тысячелетия не нашлось строгого объяснения этого явления, а нам это удалось, то это кое-что. С этого я и начну.

2. ОБЪЯСНЕНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Как-то я шел с участником многих экспериментов с облаками, выдающимся профессором-метеорологом В.Г. Морачевским, и он, указав на большое облако, спросил: «Как Вы думаете, сколько в нем воды?». Я наугад ответил: «Думаю, больше тонны», и тут же был поправлен и ошеломлен: «В этом облаке сто тысяч тонн воды». Да, читатель, мы вторгаемся в научную область, где все грандиозно и демонстрируют свою мощь гигантские силы природы. Особенно наглядную и впечатляющую картину образует атмосферное электричество.

2.1. Атмосферное электричество

О громе и молнии человечество размышляло, естественно, на протяжении всей своей истории, но об атмосферном электричестве стало возможным говорить только после открытия самого электричества, т. е. после 1800 года, когда появилась первая в мире батарейка – «Вольтов столб». Последовавший за этим «век электричества» отметился невероятным числом важнейших открытий и изобретений, которые подвели, наконец, и к обсуждению атмосферного электричества с созданием более десятка теорий и вовлечение в обсуждение виднейших физиков и нобелевских лауреатов. Приведу мнения двух из них. Первый - первооткрыватель электрона Джозеф Томсон – считал, что если удастся доказать, что внешнее электрическое поле влияет на поверхностное натяжение воды своим знаком (сам он потерпел в этом неудачу), то тем самым будет объяснено и происхождение атмосферного электричества [15] (забегая вперед, отмечу, что именно это и удалось нам сделать). Томсон исходил из того, что при конденсации воды на атмосферных ионах образуется капля с зарядом в центре; поэтому поверхность капли находится в электрическом поле.

Другой нобелевский лауреат – один из создателей квантовой электродинамики Ричард Фейнманв своем знаменитом курсе теоретической физики (изданном у нас в 60-х годах в виде 9-томной серии «Фейнмановских лекций по физике») выделил целую главу проблеме атмосферного электричества [16]. В отличие от Томсона Фейнман не ставил проблему нуклеации во главу угла и считал в этой области наиболее важным открытие космических лучей. Он анализировал восходящие и нисходящие потоки воздуха и водяного пара с учетом многих превходящих факторов. Весьма впечатляет, что Фейнман объяснил внезапное налетание холодного ветра перед грозой. Однако некоторые факты брал из эксперимента и просто использовал как данность. Важнейшими из них являются отрицательный заряд Земли, поляризация облаков вопреки этому (с положительным зарядом наверху и отрицательным внизу) и преимущественно отрицательный заряд дождя. Очевидно, последнее вытекает из предпоследнего, а отрицательный заряд дождя способствует отрицательному заряду Земли. Но Фейнман считал, что заряд Земли формируется молниями (во время грозы разность электрических потенциалов между нижней частью облака и Землей доходит до ста миллионов вольт). Тут можно и поспорить: за год на Земле происходит примерно 300 гроз, а простых дождей – неисчислимое множество. Впрочем, это неважно, ведь оба фактора работают в одном направлении. Что касается разделения зарядов в облаке, то Фейнман привел два имеющихся в литературе объяснения и раскритиковал их. По существу, он заострил проблему, но не решил ее. Остался вопрос: что же это за гигантской мощи машина, которая вопреки заряду Земли (создающему у ее поверхности градиент потенциала 100 В/м) разделяет заряды в облаке?

Для дальнейшего продвижения было необходимо развивать теорию нуклеации (конденсации) воды на заряженных центрах с учетом поверхностного потенциала воды. Эта величина, обозначаемая как $\Delta \phi_0$, представляет собой скачок электрического потенциала при переходе из воздуха в воду и обусловлена спонтанной ориентацией диполей молекул воды на ее поверхности (индекс «0» указывает на отсутствие внешнего электрического поля). О $\Delta \phi_0$ давно велись разговоры. Я.И. Френкель считал его результатом диполь-квадрупольного взаимодействия [17, с. 329], а глава нашей (можно смело прибавить и мировой) электрохимии А.Н. Фрумкин определил его в опыте как $\Delta \phi_0 = +0.1$ В [18], т. е. с положительным знаком. Однако даже в отношении знака потенциала воды в мире были широкие разногласия. Чтобы преодолеть их, мы (я имею в виду сотрудников Лаборатории поверхностных явлений химфака ЛГУ) выбрали измерение потенциала на струе воды, т. е. в динамических условиях, наглядно показывающих, в какую сторону меняется знак потенциала при установлении равновесия. Удивительно, что полученный результат +0.1 В в точности совпал с результатом работы [18]. Это порадовало А.Н. Фрумкина, и он представил нашу статью в Доклады АН [19], но сказал, что сделал бы это, даже если бы знак потенциала у нас оказался противоположным. Тем самым, спор о знаке поверхностного потенциала воды был разрешен.

Окрыленный, я бросился формировать термодинамику конденсации воды на заряженных центрах, опубликовал у нас и за границей серию статей и, кажется, все объяснил. За этим сочувственно наблюдал мой друг и однокурсник по физическому факультету, выдающийся физик-теоретик Ф.М. Куни (ученик академика В.А. Фока, еще в студенческие годы объяснивший мне, что разница между академиком и профессором такая же, как между профессором и студентом). Ввиду важности темы мы решили продолжить ее, взяв совместно аспиранта. Им оказался А.К. Щекин, а дальнейшее читатель уже знает из введения: вся моя теория пошла в мусорную корзину. Взамен появились публикации, исправляющие положение [7, 20] и развивающие теорию далее [21-25].

История весьма поучительна, ибо для того, чтобы дать правильную теорию, нужно было пройти еще через одно открытие, переворачивающее существовавшие представления. Поясню это подробнее. Применяя термодинамику к твердым телам, Гиббс открыл дуализм поверхностного натяжения, состоящий в том, что термодинамическое определение поверхностного натяжения как работы об-



Рис. 1. Капля жидкости α радиуса *r* с центральным зарядом *q* в парогазовой смеси β .

разования единицы новой поверхности (обозначение самого Гиббса σ) и механическое определение как поверхностной силы на единицу длины (наше обозначение γ) приводят к разным величинам ($\sigma \neq \gamma$). В то же время для жидкостей, как считалось, всегда $\sigma = \gamma$. Так вот оказывается не всегда, о чем свидетельствует формула для сферической капли с зарядом в центре [7, 20]

$$\sigma = \gamma - \mathsf{P}D,\tag{1}$$

где Р – избыточная поверхностная поляризация капли и D – электрическая индукция (для сферической капли радиуса r с центральным зарядом q имеем $D = q/r^2$). В свое время это не было отмечено, но сейчас я констатирую, что формула (1) – это открытие. Открытие дуализма поверхностного натяжения для жидкостей в электрическом поле, перевернувшее сложившиеся тогда представления (на основе которых был создан первый вариант теории). С учетом формулы (1) в теории могут отслеживаться оба поверхностных натяжения, но, с другой стороны, любое соотношение можно выразить в терминах либо σ, либо γ. Отмечу, что в указанных работах электрическое поле направлено по нормали к поверхности жидкости. Общий случай произвольного направления электрического поля к поверхности жидкости был рассмотрен в работе [26].

Обратимся теперь непосредственно к результатам работ [20–25]. Объект рассмотрения – капля радиуса r с объемной фазой α и центральным зарядом q, находящаяся в газовой фазе β (рис. 1). В сферически симметричной системе положительным считается радиальное направление, так что теперь мы будем оценивать скачок электрического потенциала при переходе из жидкой фазе в газовую (в частности, для воды надо писать $\Delta \phi_0 =$ -0.1 В). Поверхностная поляризация Р может быть записана как [22]

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + k_1 \frac{q}{r^2} + k_2 \frac{q^2}{r^4},$$
(2)

где $P_0 = 4\pi \Delta \varphi_0$ – спонтанная поверхностная поляризация в отсутствие внешнего электрического поля, r – радиус капли. Коэффициенты линейной k_1 и квадратичной k_2 поляризуемости поверхностного слоя были оценены как

$$k_{1} \sim \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}} \right) \frac{\Gamma_{\infty}}{\rho_{\infty}^{\alpha}}, k_{2} \sim -\frac{\kappa}{4\pi\rho_{\infty}^{\alpha}} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}} \right) \frac{\mathsf{P}_{0\infty}}{k_{\mathrm{B}}T}.$$
 (3)

где є – диэлектрическая проницаемость, ρ – число молекул в единице объема, Γ – адсорбция конденсата, индексы α и β относятся к жидкой и, соответственно, к газовой фазам, индексом ∞ помечены величины, относящиеся к плоской границе раздела жидкость–пар в отсутствие электрического поля, численный множитель к зависит от природы конденсата (для воды к ~ 1.4).

Выражение для работы образования капли имеет вид [7, 20, 22, 23]

$$W = \frac{4\pi}{3} \gamma_{\infty} r^{2} \left(1 - 2\delta_{1} - 6\delta_{5}\right) - 4\pi \mathsf{P}_{0\infty} q$$
$$+ \frac{2q^{2}}{3r^{4}} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right) \left(1 + \frac{1}{4}\delta_{1} - \frac{5}{4}\delta_{4} + \frac{3}{4}\delta_{5} - \frac{7}{6}\delta_{6}\right) + \Omega_{n}, \quad (4)$$

где Ω_n – минимальная работа переноса иона из газовой фазы в жидкую фазу. Малые параметры δ_i даются выражениями

$$\delta_{1} \equiv \frac{\Gamma_{\infty}}{\rho_{\infty}^{\alpha} r}, \ \delta_{4} \equiv 8\pi k_{1} / \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right) r,$$

$$\delta_{5} \equiv q / \left(\frac{dP_{0}}{d\mu}\right)_{\infty} \rho_{\infty}^{\alpha} r^{3}, \ \delta_{6} \equiv -\frac{qP_{0\infty}}{\rho_{\infty}^{\alpha} kTr^{3}},$$
(5)

где μ – химический потенциал молекул жидкости. В выражении (4) имеются линейные по заряду слагаемые – $4\pi P_{0\infty}q$, $8\pi\gamma_{\infty}r^2\delta_5$ и Ω_n , которых так не хватало Дж. Томсону. Казалось бы, их наличие должно сохраниться и в выражении для скорости нуклеации, которая при гомогенной нуклеации

пропорциональна $\exp(-W/kT)$. Однако, в отличие от гомогенной нуклеации в пересыщенном паре, конденсация капель вокруг ионов происходит даже в ненасыщенном паре. Это означает, что у работы образования W капли на ионе существует не только максимум $W(r_{max})$ при некотором радиусе $r = r_{max}$, но и минимум $W(r_{min})$ с отрицательным значением W при $r = r_{min}$. В этом случае скорость нуклеации задается не работой образования зародыша, а активационным барьером нуклеации ΔW , который определяется как разность указанных величин

$$\Delta W = W(r_{\max}) - W(r_{\min}), \qquad (6)$$

и будет пропорционален $\exp(-W/kT)$. При этом все указанные выше линейные по заряду члены элиминируются.

Для выявления эффекта знака заряда более полезным и наглядным оказывается выражение химического потенциала конденсата [22]

$$\mu = \mu_{\infty} + \frac{2\gamma_{\infty}}{\rho_{\infty}^{\alpha}r} \left(1 - 2\delta_1 - \frac{1}{2}\delta_2\right)$$
$$-\frac{q^2}{8\pi\rho_{\infty}^{\alpha}r^4} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right) \left(1 - 2\left(\delta_1 + \delta_4\right) - \delta_2 + \frac{1}{2}\delta_3 - \frac{8}{3}\delta_6\right), \quad (7)$$

в котором, по сравнению с уравнением (4), добавлены параметры

$$\delta_2 \equiv \frac{2\chi_{\infty}\gamma_{\infty}}{r}, \, \delta_3 \equiv \chi_{\infty} \left(\frac{1}{\epsilon^{\beta}} - \frac{1}{\epsilon^{\alpha}}\right) q^2 \left/ 8\pi r^4, \qquad (8)$$

где χ – сжимаемость жидкой фазы. Сравним теперь химические потенциалы μ^+ и μ^- молекул жидкости в каплях одного размера, но с противоположными по знаку зарядами. Для их разности из выражения (7) получаем в главном порядке

$$\mu^{+} - \mu^{-} = \frac{8}{3} \frac{|q|^{3} k_{2}}{\rho_{\infty}^{a} r^{7}} \approx -\frac{8}{3} \frac{\kappa |q|^{3}}{4\pi (\rho_{\infty}^{a})^{2} r^{7}} \left(\frac{1}{\epsilon^{\beta}} - \frac{1}{\epsilon^{\alpha}}\right) \frac{\mathsf{P}_{0\infty}}{kT}$$
$$= -\frac{8}{3} \frac{\kappa |q|^{3}}{(\rho_{\infty}^{a})^{2} r^{7}} \left(\frac{1}{\epsilon^{\beta}} - \frac{1}{\epsilon^{\alpha}}\right) \frac{\Delta \varphi_{0}}{kT}.$$
(9)

Знак правой части выражения (9) противоположен знаку $\Delta \phi_0$. Для воды $\Delta \phi_0 = -0.1$ В, и, следовательно, правая часть выражения (9) положительна,

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

т. е. химический потенциал молекул в капле с положительным зарядом выше, чем в капле с отринательным зарядом. Вешество всегда переходит от мест с повышенным химическим потенциалом к местам с пониженным химическим потенциалом. Это значит, что если бы на ионах разного знака случайно образовались одинаковые капли воды, то немедленно началась бы перекачка воды из положительно в отрицательно заряженную каплю. Иными словами, в нормальных (равновесных) условиях отрицательно заряженные капли должны быть крупнее положительно заряженных. Крупнее значит, тяжелее, и тогда гравитационное поле переносит отрицательно заряженные капли в нижнюю часть облака, чем и объясняется разделение зарядов. Таким образом, выражение (9) позволяет объяснить разделение зарядов в облаке.

Весь процесс разделения зарядов можно проследить следующим образом. Благодаря ионизирующему действию космических лучей в атмосфере всегда имеется разнообразное множество свободных ионов и других заряженных частиц. В присутствии паров воды все они становятся центрами конденсации. Благодаря существованию поверхностного потенциала воды, капли на отрицательно заряженных центрах растут быстрее и становятся более крупными и тяжелыми, чем положительно заряженные капли. Тогда гравитационное поле Земли, преодолевая поляризующее действие ее собственного заряда, переносит отрицательно заряженные капли в нижнюю часть облака. Из нее льет отрицательно заряженный дождь и бьют молнии, придавая нашей планете отрицательный заряд. Из этого объяснения ясно, что загадочная сверхмощная машина, разделяющая заряды в атмосфере, – не что иное, как гравитационное поле Земли.

2.2. Осадки при слабом пересыщении паров воды в атмосфере

Помимо происхождения атмосферного электричества в метеорологии есть и другие загадки. Самая важная из них поражает простотой вопроса: почему идет дождь? Дождь – это фазовый процесс (конденсация воды), который для своего осуществления требует определенной степени пересыщения материнской фазы (водяного пара), т. е. чтобы парциальное давление пара воды *р* или химиче-



Рис. 2. Зависимость химического потенциала μ от толщины зародышевой пленки воды *h* на нерастворимом ядре. Точка *l* соответствует устойчивому, а точка *2* – неустойчивому зародышу.

ский потенциал пара μ были соответственно выше равновесных значений p_{∞} и μ_{∞} для плоской поверхности. Степень пересыщения $\zeta \equiv (p - p_{\infty})/p_{\infty}$ и химический потенциал связаны соотношением

$$\mu - \mu_{\infty} = \kappa T \ln(1 + \zeta). \tag{10}$$

Согласно опытам с камерой Вильсона, конденсация воды даже на ионах требует 4.5-кратного пересыщения (для чисто гомогенной конденсации требуется 8-кратное пересыщение). Такой степени пересыщения в облаках не бывает. Конденсация воды происходит при ничтожной степени пересыщения (скажем, $\zeta = 0.02$), т. е. практически безбарьерно [согласно выражению (10), при малых ζ химический потенциал, отсчитываемый в единицах kT от μ_{∞} , также мал]. Казалось бы, никакого дождя быть не должно, но он есть. Откуда берется такое чудо?

Чтобы лучше пояснить проблему, посмотрим, как меняется химический потенциал воды при утолщении пленки конденсата на сферической смачиваемой частице [27, 28]. На рис. 2 μ – хи-мический потенциал молекул воды в пленке и h – толщина пленки. μ_{∞} – значение μ в равновесной макроскопической системе вода–пар с плоской межфазной поверхностью. Это состояние отвечает насыщению, а пересыщению соответствует раз-

ность $\mu - \mu_{\infty} > 0$. Рассмотрим зависимость химического потенциала от толщины пленки конденсата. В области малых *h* и недосыщения $\mu - \mu_{\infty} < 0$, очевидно, имеем $d\mu/dh > 0$ по законам адсорбции: чем выше химический потенциал, тем толще адсорбционная пленка. В области же больших значений *h* макроскопическая капля должна подчиняться уравнению Кельвина (позже мы к нему вернемся). согласно которому (с учетом того, что с толщиной пленки растет и радиус капли) $d\mu/dh < 0$. Возрастание при малых и снижение при больших значениях *h* означает наличие максимума химического потенциала при некотором значении µ₀ (рис. 2). Разность $\mu_0 - \mu_{\infty}$ отвечает предельному (мы будем говорить «пороговому», ибо слово «предельный» обычно связывают со спинодалью) пересыщению, выше которого энергетический барьер нуклеации исчезает, и конденсация воды происходит свободно. Ниже µ0 каждому значению химического потенциала отвечают два зародыша: устойчивый (точка 1), который образуется самопроизвольно без затраты работы, и неустойчивый (точка 2), переход к которому требует работы, называемой энергетическим барьером нуклеации. В предыдущем разделе мы сталкивались с такой ситуацией для капель на заряженных ядрах. Теперь мы видим, что она характерна для любых ядер конденсации, не обязательно заряженных.

Из проведенного рассмотрения ясно, что если мы найдем причину, по которой предельное пересыщение воды в атмосфере реально может стать очень малым, то объясним и существование дождя. Термодинамическая теория решила и эту проблему, причем оказалось, что к сверхнизкому предельному пересыщению могут приводить два независимых механизма. Первый это расклинивающее давление (термин из коллоидной химии, связанный с игрой молекулярных сил в тонкой пленке) при образовании зародыша в виде тонкой пленки на смачиваемом ядре (чаще всего силикатные частицы песка, происходящие от многочисленных пустынь). Второй механизм – растворение самого ядра в процессе образования зародыша (роль таких ядер играют частицы солей, образующиеся в атмосфере при высыхании океанских брызг). Рассмотрим оба механизма по отдельности.

Расклинивающее давление. В 1930-х годах Б.В. Дерягиным была открыта одна из важнейших

величин коллоидной науки – расклинивающее давление тонких пленок П. Одно из данных им определений гласит [29]:

$$\Pi \equiv p^{\beta} - p^{\alpha}, \tag{11}$$

где p^{α} – давление в равновесной материнской объемной фазе α тонкой пленки при тех же значениях температуры и химических потенциалов, какие есть в пленке, и p^{β} – внешнее давление на пленку. Выражение (11) подразумевает, что пленка плоская. При переходе к сферической пленке радиуса *r* используется соотношение [30, с. 70]

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \frac{2\gamma_{\infty}}{r} - \Pi(h), \qquad (12)$$

где первое слагаемое в правой части – капиллярное давление Лапласа (о нем поговорим подробнее в другом разделе). Величина γ_{∞} представляет собой поверхностное натяжение макроскопической капли (при $r = \infty$). Нужно отметить, что понятие расклинивающего давления, как и само явление, выходит за рамки химической термодинамики Гиббса. Задача внедрения расклинивающего давления в термодинамический аппарат и определения ему места в химической термодинамике пришлась на мою долю [31, 32].

Покажем теперь, как можно построить количественную теорию для однокомпонентного зародыша в виде жидкой пленки на ядре [27, 28]. В изотермических условиях уравнение Гиббса–Дюгема для фазы α упрощается к виду

$$d\mu^{\alpha} = v^{\alpha} dp^{\alpha}, \qquad (13)$$

гду v^{α} – молекулярный объем жидкости, практически постоянный вдали от критической точки. Интегрирование выражения (13) дает

$$\mu^{\alpha} - \mu_{\infty}^{\alpha} = v^{\alpha} (p^{\alpha} - p_{\infty}^{\alpha}).$$
⁽¹⁴⁾

Подстановка выражения (12) в уравнение (14) с учетом равенства фазовых давлений p_{∞}^{α} , p_{∞}^{β} и постоянства внешнего давления p^{β} (благодаря присутствию воздуха в атмосфере), приводит к соотношению

$$\mu^{\alpha} - \mu_{\infty}^{\alpha} = v^{\alpha} \left[\frac{2\gamma_{\infty}}{r_n + h} - \Pi(h) \right], \tag{15}$$

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

где r_n – радиус смачиваемого ядра (очевидно, $r_n + h = r$). Формула (15) характеризует зависимость $\mu^{\alpha}(h)$ на рис. 2. Правда, выше мы описывали восходящую ветвь в адсорбционных терминах (считая пленку зародыша адсорбционным слоем), а теперь (считая зародыш тонкой пленкой) – в терминах расклинивающего давления. В квадратных скобках стоят два противоборствующие члена, приводящие к появлению максимума.

Соотношение (15) можно записать в виде

$$\ln(1+\zeta) = \frac{v^{\alpha}}{kT} \left[\frac{2\gamma_{\infty}}{r_n + h} - \Pi(h) \right].$$
 (16)

Для пленок воды на кварце эксперимент дает зависимость вида [33]

$$\Pi(h) = K \exp(-h/l), \qquad (17)$$

где *K* и *l* – постоянные. С учетом выражения (17) с использованием экспериментальных значений *K* и *l*, из соотношения (16) для смачиваемого ядра радиусом 10 нм было рассчитано пороговое пересыщение $\zeta_0 \approx 0.1$ [27]. Тем самым подтверждена роль расклинивающего давления в создании дождя при сверхнизких пересыщениях в атмосфере.

Растворимые ядра конденсации. Усложним теперь задачу тем, что будем считать ядро растворимым. Тогда зародыш будет не просто жидкой пленкой, а пленкой раствора вещества ядра, и соотношение (15) заменяется выражением [34]

$$b = -x + \frac{2\gamma_{\infty}v^{\alpha}}{kTr} - \frac{v^{\alpha}\Pi}{kT},$$
(18)

где $b \equiv (\mu - \mu_{\infty})/kT$, x – мольная доля вещества ядра в растворе и v^{α} – парциальный молярный объем воды в растворе. Рис. 3 иллюстрирует ситуацию для растворимого ядра графически. В качестве независимой переменной взята разность $r - r_n$. Пока ядро не растворилось, эта разность представляет собой толщину h пленки зародыша, а после полного растворения ядра ($r_n = 0$) – радиус капли раствора вещества ядра. Пунктиром показаны вклады отдельных слагаемых в формуле (18). Особенно интересен вклад растворимости ядра. Видно, что зависимость b(h) в присутствии ядра даже качественно (знаком производной) отлича-



Рис. 3. Зависимость величины $b \equiv (\mu - \mu_{\infty})/kT$ от разности радиусов $r - r_n$ в случае растворимого ядра (*сплошная линия*) согласно формуле (18) [34]. *1*, 2 и 3 – вклады первого, второго и третьего слагаемых в правой части выражения (18).

ется от зависимости b(r) при полном растворении ядра. Интересно также наличие двух максимумов b (фактически в работе [34] открыто, что пороговое пересыщение может быть не единственным).

С использованием формулы типа (17) в работе [34] были проведены численные оценки пороговых пересыщений при наличии ядер солей NaCl, Na₂SO₄ и CaSO₄ с убывающей растворимостью при 271 К. Все они указывают на малость порогового пересыщения. К примеру, для исходного ядра CaSO₄, содержащего 125000 недиссоциированных молекул, было получено $\zeta_0 \approx 0.13$. Величины, о которых мы сейчас говорим, соответствуют левому максимуму на рис. 3. Аналогично строится теория для правого максимума, когда ядро полностью растворилось и теперь оказывает влияние через фиксированное количество вещества ядра, находящееся в капле раствора [35, 36]. Поведение ядер ПАВ, влияние адсорбционных слоев и много других нюансов для растворимых ядер читатель найдет в работах [37-40].

Наконец, заключая раздел, связанный с объяснением атмосферных явлений, отметим следующее. Как уже отмечалось выше, существуют и другие теории. Однако только наша теория построена на термодинамическом основании, а это значит, что она наиболее обоснована. Строгость, происходящую из термодинамики, опровергнуть невозможно.

3. РАЗВИТИЕ КЛАССИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Все, что в теории поверхностных явлений было сделано до Гиббса, называют традиционной теорией капиллярности. По существу ее образуют уравнения Лапласа и Юнга (вообще-то Янга) для поверхностного натяжения. Выдающийся математик, механик и астроном Пьер-Симон Лаплас был на 24 года старше Томаса Юнга, который был почти сверстником Наполеона. Оба они относились к Лапласу с большим пиететом. Юнг написал статью о Лапласе в Британскую энциклопедию, а Наполеон (он был членом-корреспондентом Парижской академии наук, где и сблизился с Лапласом) пытался привлечь его к государственной деятельности и даже одно время включил в правительство. По сравнению с (графом при Наполеоне и маркизом после реставрации) де Лапласом в расшитом зо́лотом мундире со звездами Юнг выглядел очень скромно, и я охарактеризовал бы его лишь одним словом – гений. Начав что-то делать с двух лет, он в 21 год был избран в Королевское общество как врач за работу по аккомодации хрусталика глаза. Позже он объяснил цветность зрения и сделал вклады в самые разные области науки, причем не только естественные. Модуль Юнга в механике, волновая теория света – это все он, а как вам нравится расшифровка египетских иероглифов! Один из некрологов Юнга был озаглавлен «Последний человек, который знал все».

Юнг пережил обоих великих французов и скончался в 1829 г., а через 10 лет родился Д.В. Гиббс. Но, поскольку, в отличие от Юнга, Гиббс публиковался в весьма зрелом возрасте, в развитии теории капиллярности образовался полувековой антракт. Однако, пока теория капиллярности томилась в ожидании Гиббса, ее посетил «король викторианской физики» Вильям Томсон (будущий лорд Кельвин) и оставил там свое знаменитое уравнение (мы будем называть его уравнением Кельвина, чтобы не путать с работами Джозефа Томсона) о давлении пара малой капли [41]. Фактически мы уже использовали его при объяснении атмосферных явлений [например, второе слагаемое в правой части формулы (18) предыдущего раздела]. Урав-

нение Кельвина является центральным соотношением теории нуклеации, и примыкает к главным законам традиционной теории капиллярности.

Нужно сказать, что в период указанного антракта в развитии теории капиллярности сама термодинамика развивалась семимильными шагами. Появление работ Гиббса ознаменовало создание химической термодинамики благодаря введению им химического потенциала (главной величины химии вообще). Уже упомянутую выше работу «О равновесии гетерогенных веществ» Гиббс опубликовал в двух частях: первую (термодинамику гетерогенных систем) в 1876 г., и главным законом здесь было правило фаз. Вторая же часть (1878 г.) как раз и составляла теорию капиллярности, где главным законом было уравнение адсорбции Гиббса. Таким образом, у нас набралось уже пять законов. С них мы и начнем, а потом добавим кое-что еще.

3.1. Уравнение Лапласа

Уравнение Лапласа наиболее известно в своей простейшей классической форме

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \frac{2\gamma}{R}, \qquad (19)$$

где *p* – гидростатическое давление, α и β – символы соприкасающихся фаз, разделенных сферической поверхностью с натяжением у и радиусом *R*. Формула (19) - это условие механического равновесия между двумя изотропными фазами, разделенными искривленной межфазной поверхностью. Было много попыток обобщить уравнение Лапласа (заинтересованного читателя отсылаем к обзорам автора [42, 43]). При рассмотрении общего случая анизотропных фаз наиболее полный аналог уравнения Лапласа был дан в работах [44, 45], но приведенное там соотношение – лишь одна составляющая полного условия механического равновесия на искривленной поверхности. Полное же условие механического равновесия было получено в [46, 47], и мы остановимся на этом подробнее.

Самый общий подход предполагает анизотропию механического состояния как в объеме, так и на поверхности. Механическое состояние задается в каждой точке объемной фазы тензором давления \hat{p} или, эквивалентно, тензором напряжений $\hat{E} \equiv$ журнал обшей химии том 92 № 4 2022



Рис. 4. Элемент несферической межфазной поверхности.

 $-\hat{p}$, а в каждой точке поверхности – тензором поверхностного натяжения $\hat{\gamma}$ (не обязательно двумерным). При этом необходимо учитывать, что градиент кривизны поверхности может сопровождаться градиентом тензора поверхностного натяжения. Кроме того, результат должен согласовываться с общим условием равновесия механики сплошных сред

$$\nabla \cdot \hat{p} = 0, \tag{20}$$

где ∇ – векторный оператор градиента, а под \hat{p} понимается полный тензор давления (с учетом внешних полей). Эквивалентно выражению (20) условие механического равновесия внутри элемента двухфазной системы с межфазной поверхностью (рис. 4) можно записать как

$$-\oint (\hat{p} \cdot d\mathbf{A}) = -\oint \mathbf{P} dA = 0, \qquad (21)$$

где $-\hat{p}$ – локальный тензор напряжений, $d\mathbf{A} = vdA$ – вектор дифференциала поверхности элемента (v – единичный вектор внешней нормали к поверхности элемента, A – площадь), $-\mathbf{P} = -\hat{p}v$ – вектор силы, приложенной к единице поверхности элемента (вектор напряжений), интегрирование проводится по всей замкнутой поверхности. Детализация условия (21) приводит к соотношению [46, 47]

РУСАНОВ



Рис. 5. Капля на поверхности твердого тела: θ – краевой угол, *r* – радиус линии трехфазного контакта.

$$\mathbf{P}_{3}^{\alpha} - \mathbf{P}_{3}^{\beta} = -\frac{\partial \gamma_{1}}{\partial l_{10}} - \frac{\partial \gamma_{2}}{\partial l_{20}}, \qquad (22)$$

где l_1 и l_2 – длины координатных линий в системе криволинейных координат, а дополнительный индекс «0» указывает на их принадлежность к произвольно выбранной разделяющей поверхности (к которой, естественно, относится и тензор поверхностного натяжения). Обозначения γ_1 и γ_2 соответствуют силовому определению вектора поверхностного натяжения на поперечных разрезах поверхностного слоя, перпендикулярных направлениям 1 и 2. Физический смысл γ_1 и γ_2 состоит в том, что они представляют для каждого из поперечных разрезов поверхностного слоя избыточные напряжения на линиях l_{20} и l_{10} соответственно.

Соотношение (22) удивляет простотой, которая достигнута благодаря представлению в векторной (а не в тензорной) форме (как тут не вспомнить изречение Гиббса о том, что каждый исследователь должен выбрать такую точку зрения, чтобы предмет предстал в наибольшей простоте). По компактности соотношение (22) ничуть не уступает уравнению (19), а по общности значительно превосходит как само уравнение Лапласа, так и все более ранние его обобщения. По своему виду и (векторному) характеру соотношение (22) значительно отличается от уравнения Лапласа и не может быть названо его обобщением. Другое дело, что последнее можно вывести как одно из следствий данного соотношения. Последовательным скалярным умножением (22) на орты ортогональной криволинейной системы координат с использованием дифференциальной геометрии соотношение (22) детализируется тремя скалярными равенствами

$$p_{13}^{\alpha} - p_{13}^{\beta} = -\frac{\gamma_{31}}{R_{10}} - \frac{\partial \gamma_{11}}{\partial l_{10}} - \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial l_{20}},$$
 (23)

$$p_{23}^{\alpha} - p_{23}^{\beta} = -\frac{\gamma_{32}}{R_{20}} - \frac{\partial \gamma_{21}}{\partial l_{10}} - \frac{\partial \gamma_{22}}{\partial l_{20}},$$
 (24)

$$p_{33}^{\alpha} - p_{33}^{\beta} = \frac{\gamma_{11}}{R_{10}} + \frac{\gamma_{22}}{R_{20}} - \frac{\partial\gamma_{31}}{\partial l_{10}} - \frac{\partial\gamma_{32}}{\partial l_{20}}.$$
 (25)

Последнее равенство и есть обобщение уравнения Лапласа, полученное ранее в работе [44]. В работах [45, 47] обращалось внимание на трехмерный аспект поверхностного натяжения, который иллюстрируется в равенствах (23)–(25) величинами γ_{31} и γ_{32} . Если бы поверхностное натяжение было чисто двумерным тензором, этих составляющих не было бы.

3.2. Уравнение Юнга

Уравнение Юнга относится к явлению неполного смачивания твердой поверхности, когда жидкость образует с ней краевой угол. В своем классическом виде уравнение Юнга предстает как

$$\sigma_{\rm SV} = \sigma_{\rm SL} + \sigma_{\rm LV} \cos\theta, \qquad (26)$$

где о – термодинамическое (в отличие от механического у в уравнении Лапласа) поверхностное натяжение, θ – краевой угол, индексы S, L и V относятся к твердой, жидкой и газообразной (или второй жидкой) фазам соответственно, а их двойные комбинации - к соответствующим поверхностям (рис. 5). Развитие уравнения Юнга имеет долгую историю, и мы вновь отсылаем читателя к обзорам [42, 43]. Здесь же отметим, что работа происходила по ряду направлений. Первое связано с учетом (термодинамического) линейного натяжения к, которое появляется в связи с наличием линии трехфазного контакта. Сначала в уравнении Юнга появился дополнительный член κ/r , где r – радиус линии трехфазного контакта, а затем (впервые в работе [48]) – производная $\partial \kappa / \partial r$ при постоянстве температуры и химических потенциалов. В той же работе было выведено обобщенное уравнение Юнга с поправкой на линейное натяжение [48]

$$\sigma_{\rm SV} = \sigma_{\rm SL} + \sigma_{\rm LV} \cos\theta + \left(\frac{\kappa}{r} + \frac{\partial\kappa}{\partial r}\right) \cos\varphi, \qquad (27)$$

где φ – угол между подложкой и локальной плоскостью линии трехфазного контакта (учет рельефа смачиваемой поверхности). Нужно подчеркнуть, что производная $\partial \kappa / \partial r$ является важным фактором обобщения уравнения Юнга, и ее немотивированное отбрасывание недопустимо. В частности, эта производная отражает зависимость поверхности, эта производная отражает зависимость поверхностного и линейного натяжений от положения разделяющей поверхности (радиуса *R*). Это видно из соотношения [49]

$$\frac{\partial \kappa}{\partial r} = \left[\frac{d\kappa}{dr}\right] + \frac{r \operatorname{tg} \theta}{2} \left[\frac{d\sigma_{\rm LV}}{dR}\right],\tag{28}$$

где прямыми скобками отмечены производные, соответствующие мысленному перемещению разделяющей поверхности.

Второе направление в развитии уравнения Юнга – это учет шероховатости и мозаичности поверхности твердого тела и, как следствие, шероховатости линии трехфазного контакта. Коэффициент шероховатости поверхности определяется как

$$k_{\rm s} \equiv A_{\rm SV}'/A_{\rm SV} = A_{\rm SL}'/A_{\rm SL}, \qquad (29)$$

где *А* – видимая, а *А'* – реальная площади поверхности твердого тела (считается, что при смачивании коэффициент шероховатости не меняется). Аналогично вводится коэффициент шероховатости линии

$$k_1 \equiv L'/L, \tag{30}$$

где L – видимая, а L' – реальная длина линии трехфазного контакта, причем шероховатость линии может проявляться даже на гладкой, но микрогетерогенной (мозаичной) поверхности. С учетом этих двух видов шероховатости обобщенное уравнение Юнга принимает форму [42, 50, 51]

$$\cos\theta = k_{\rm s} \frac{\sigma_{\rm SV} - \sigma_{\rm SL}}{\sigma_{\rm LV}} - \frac{k_{\rm l}}{\sigma_{\rm LV}} \left(\frac{\kappa}{r} + \frac{\partial\kappa}{\partial r}\right).$$
(31)

В пренебрежении линейным натяжением ($\kappa = 0$) выражение (31) переходит в известное уравнение Венцеля [52], так что соотношение (31) является также обобщением уравнения Венцеля.

Еще одно направление развития уравнения Юнга – учет деформации подложки, вызванной, с

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

одной стороны, избыточным лапласовым давлением внутри капли, что приводит к продавливанию подложки, а с другой – поверхностным натяжением капли, что приводит к вытягиванию подложки и образованию ранта вдоль линии трехфазного контакта. В классическом уравнении Юнга такие эффекты не учитываются, ибо смачиваемое тело предполагается абсолютно твердым. Но для подложки типа каучука или, еще лучше, геля их нужно учитывать. Теория смачивания упругих тел была сформулирована в работах [48, 51-58]. Поскольку работа деформации непосредственно связана с линией трехфазного контакта, ее удобно включить в термодинамическое линейное натяжение. Таким образом, теория сводится к расчету эффективного линейного натяжения (на порядки превышающее обычное линейное натяжение на нелеформируемых поверхностях) в виде работы деформации, отнесенной к единице длины линии трехфазного контакта. Все остальное можно тогда рассчитывать с помощью обобщенного уравнения Юнга (31).

3.3. Уравнение Кельвина

Хотя, как уже отмечалось, уравнение Кельвина для давления пара капли относится к догиббсовской термодинамике, свое полное звучание (невозможное без понятия химического потенциала) оно получило в термодинамике Гиббса. Классическое уравнение Кельвина имеет вид

$$\ln \frac{p}{p_{\infty}} = \pm \frac{2\gamma_{\infty}}{rRT\rho_{\infty}},$$
(32)

где p – равновесное давление пара над сферической поверхностью жидкости радиуса r, p_{∞} – значение p для плоской поверхности (при $r = \infty$), γ_{∞} – значение поверхностного натяжения жидкости для плоской поверхности, R – газовая постоянная, T – температура и ρ_{∞} – молярная плотность жидкости в объемной фазе. Знак «+» относится к выпуклой, а «-» – к вогнутой поверхности жидкости. В случае капли давление ее пара возрастает при уменьшении размера капли (этот случай иллюстрируется кривой 2 на рис. 3). Чем меньше капля, тем заметнее эффект, описываемый уравнением (32), и потому его часто называют уравнением для давления пара малых капель. На самом же деле уравнение Кельвина – асимптотическое соотношение как раз для больших капель в том смысле, что их радиус должен быть много больше молекулярных размеров. Случай нанокапель, а, тем более, предел $r \rightarrow 0$ не могут обсуждаться в рамках уравнения Кельвина.

Тем не менее, если уравнение Кельвина – асимптотическое соотношение, то, помимо главного асимптотического члена, представленного формулой (32), должен быть и поправочный (следующего порядка по кривизне) член. Эта поправка была найдена и придала уравнению Кельвина следующий вид [59]:

$$\ln \frac{p}{p_{\infty}} = \pm \frac{2\sigma_{\infty}}{rRT\rho_{\infty}} \left[1 \mp \left(\sigma_{\infty}\chi_{\infty} + \frac{2\Gamma_{\infty}}{\rho_{\infty}} \right) \frac{1}{r} \right], \quad (33)$$

где χ – изотермическая сжимаемость и Γ – адсорбция.

Как бы то ни было, с поправкой или без нее, уравнение Кельвина остается асимптотическим соотношением для больших г. Случай малых размеров частиц им не охватывается. Более того, есть экспериментальные данные о наночастицах, ведущих себя прямо противоположно уравнению Кельвина. Такими частицами являются, например, мицеллы ПАВ, для которых точно установлено, что их размер увеличивается с концентрацией ПАВ в растворе, а, значит, и с химическим потенциалом (не говоря о давлении пара) [60-62]. Мицеллы не имеют макроскопического аналога, и сказать, как они себя ведут в области действия уравнения Кельвина, невозможно. Однако малые частицы часто образуют равновесные популяции, и, как оказалось, именно термодинамика агрегативного равновесия может дать предсказание поведения химических потенциалов малых частиц. Равновесная популяция характеризуется распределением молекулярных агрегатов по размерам. Особое значение имеют экстремумы на кривой распределения: они отвечают не только агрегативному (как и все другие точки на кривой распределения), но и фазовому равновесию [63, 64].

В теории агрегативного равновесия было найдено примечательное соотношение [65]

$$\left(\frac{d\mu}{dn_e}\right)_{T,p} = -kT\left(\frac{d^2\ln a_n}{dn^2}\right)_{n=n_e},$$
(34)

где и – химический потенциал вещества в агрегативной системе, *n* – число агрегации, *n_e* – число агрегации, соответствующее экстремуму на кривой распределения, и *a_n* – активность молекулярного агрегата с числом агрегации п. Производная слева характеризует зависимость химического потенциала от экстремального размера частицы. Это реальная физическая зависимость. Правая же производная относится к кривой равновесного распределения активностей молекулярных агрегатов по их размерам. И это уже удивительно: просто глядя на кривую распределения, с помощью выражения (34), определить, как будет вести себя система при изменении физического состояния! Максимум соответствует устойчивым частицам, например, мицеллам ПАВ. Для него фигурирующая в выражении (34) вторая производная отрицательна, и тогда соотношение (34) предсказывает увеличение химического потенциала мицеллы с ростом ее размера. Это прямо противоположно предсказанию уравнения Кельвина. В случае же минимума на кривой распределения (отвечающего неустойчивым фазовым или мицеллярным зародышам) предсказание соотношения (34) согласуется с предсказанием уравнения Кельвина. Таким образом, фазовые зародыши ведут себя одинаково при больших и малых размерах (которые зависят от степени пересыщения материнской фазы): их химический потенциал всегда возрастает с уменьшением размера зародыша.

Соотношение (34) имеет фундаментальное значение для термодинамики агрегативных систем, и его можно смело отнести к главным законам коллоидной науки. Установление же такого закона [65] следует считать открытием.

3.4. Правило фаз

Кажется, правило фаз является наиболее известным результатом из всего бесконечно многого, что сделал Гиббс. В своей классической формулировке оно гласит

$$f = n - r + 2, \tag{35}$$

где f – вариантность (число степеней свободы) равновесной гетерогенной системы, n – число независимых компонентов и r – число макроскопических фаз. Число 2 подразумевает температуру и

давление (которое в случае макроскопических фаз одинаково во всей системе при равновесии и при условии, что все межфазные поверхности можно считать плоскими). В каждом случае правило фаз определяет не только число степеней свободы, но и максимально возможное число фаз (например, число фаз не может быть больше трех при n = 1, известная тройная точка). Отметим, что Гиббс вывел правило фаз из уравнения Гиббса–Дюгема

$$dp = s_v^{\alpha} dT + \sum_{i=1}^n c_i^{\alpha} d\mu_i, \qquad (36)$$

где p – давление, s_v – плотность энтропии, T – температура, c_i и μ_i – концентрация и химический потенциал компонента i, α – символ фазы. Число переменных в выражении (36) n + 2, а число уравнений (36) совпадает с числом фаз. Отсюда и следует выражение (35).

Уравнение (35) относится к объемной многофазной системе. Но фазовые переходы могут происходить и на поверхности (их называют двумерными). Кроме того, для коллоидной науки характерно наличие искривленных межфазных поверхностей, и ясно, что в виде (35) правило фаз неприменимо. Первоначально его обобщение шло по линиям учета кривизны межфазных поверхностей и двумерных фазовых переходов [66]. Например, если все фазы разделены искривленными поверхностями, то, в соответствии с уравнением Лапласа, каждая из фаз имеет свое давление, отличное от других. Тогда число переменных увеличивается на r - 1, и мы получаем f = n + 1. Типичным же для коллоидных систем является одновременное наличие как макроскопических, так и дисперсных трехмерных и двумерных фаз. Для этого общего случая автором сформулировано правило фаз [67].

$$f = n - r_0 - p_0 + z + y + 1, \tag{37}$$

где r_0 – общее число объемных фаз, имеющих на своей границе хотя бы одну плоскую поверхность; p_0 – общее число поверхностных фаз, имеющих на своей границе хотя бы одну прямую линию; z – число объемных многофазных областей с единым давлением; y – число поверхностных областей с единым поверхностным натяжением.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

Отметим важнейшие частные случаи правила (37). Для системы только с плоскими поверхностями и прямолинейными границами [66]

$$f = n - r + 2 - (p - l), \tag{38}$$

где *p* – число двумерных фаз, *l* – число межфазных поверхностей. Для системы только с искривленными поверхностями и геодезическими линейными границами [66]

$$f = n + 1 - (p - l).$$
(39)

Наконец, в отсутствие двумерных фазовых превращений выражение (36) упрощается до [68]

$$f = n - r_0 + z + 1. (40)$$

Все сказанное выше о правиле фаз относилось к открытым системам. Для закрытых и частично открытых систем, а также систем в жесткой и/или адиабатической оболочке оценивается как вариантность, так и полная вариантность [69], включающая в себя в качестве переменных массы фаз (которые в определенных условиях могут играть роль параметров состояния). Расчет обоих типов вариантности в капиллярных системах подробно проведен в монографиях [60-62]. Вершиной всех этих обобщений является вариантность капиллярных систем при наличии химических реакций. Здесь число компонентов заменяется числом реагирующих веществ, и в ход идут матрицы стехиометрических коэффициентов реакций. Основной результат записывается в виде [70]

$$f = c - k - r - p + x + y + z - b + s^*, \tag{41}$$

где c – общее число веществ; b – число веществ, в отношении которых система закрыта; k – ранг матрицы из стехиометрических коэффициентов всех веществ; r и p – число объемных и поверхностных фаз соответственно; x, y, z – общее число областей однородных соответственно по температуре, поверхностному натяжению и давлению; s^* – ранг концентрационно-стехиометрической матрицы неподвижных веществ (которые не выходят из системы).

3.5. Уравнение адсорбции Гиббса

Уравнение, которое Гиббс вывел для поверхностного натяжения жидкостей, теперь широко известно под названием уравнения адсорбции Гиббса. В своем классическом виде оно записывается как

$$d\sigma = -\overline{s}dT - \sum_{i} \Gamma_{i}d\mu_{i}, \qquad (42)$$

где \bar{s} – избыток энтропии на единицу разделяющей поверхности, а Г_і – абсолютная адсорбция компонента і (его избыток на единицу поверхности). Уравнение (42) – аналог уравнения Гиббса–Дюгема для двумерного случая, но, если в последнем все величины однозначно определены физически, в первом все избытки зависят от положения разделяющей поверхности. Для искривленной межфазной границы в качестве разделяющей поверхности выбирается поверхность натяжения, что делает уравнение (42) самодостаточным. В случае же плоской границы уравнение (42) Гиббс рассматривал совместно с двумя уравнениями Гиббса-Дюгема для прилегающих объемных фаз, что привело к изменению коэффициентов при dT и $d\mu_i$ и уменьшению числа химических потенциалов на единицу. Измененные коэффициенты, инвариантны к положению разделяющей поверхности, и уравнение (42) обретает физический смысл. Формально же все выглядит так, как если бы мы выбрали разделяющую поверхность из условия равенства нулю абсолютной адсорбции одного из компонентов (обычно растворителя, такая поверхность называется эквимолекулярной). Тогда все другие адсорбции становятся относительными, каковыми и будем считать далее все адсорбции в уравнении (42).

Развитие уравнения адсорбции Гиббса произошло в двух направлениях: для раствора электролитов и для твердого тела.

Раствор электролита. Закрепив температуру и выразив химические потенциалы через концентрации c_i и коэффициенты активности f_i , получаем из выражения (42) уравнение изотермы поверхностного натяжения

$$d\sigma / kT = -\sum_{i} \Gamma_{i} d \ln(c_{i} f_{i}), \qquad (43)$$

которое имеет силу для жидкой смеси частиц любой природы, включая и ионы. Но для ионов индивидуальные коэффициенты активности трудно определимы, в связи с чем на практике пользуются средними коэффициентами активности электролитов. Соответствующее преобразование уравнения (43) напрашивается само собой, и можно только удивляться, что оно не было сделано до работ автора. Правда, результат выглядит несколько громоздко [71]

$$d\sigma / kT = -\sum_{r} \Gamma_{r} d \ln(c_{r} f_{r}) - \sum_{k} \Gamma_{k} v_{k} d \ln(c_{k} f_{k\pm})$$

+
$$\sum_{k \neq s} \Gamma_{k} c_{s} d \ln(c_{k} / c_{s}) \sum_{i} \left(v_{ik} v_{is} / \sum_{t} c_{t} v_{it} \right).$$
(44)

Здесь индекс r относится к присутствующим в системе неэлектролитам, индексы k, s и $t - \kappa$ электролитам (пробегают одни и те же значения), а индекс *i* – к ионам; v_{*ik*} – стехиометрический коэффициент иона і в электролите k (число ионов сорта i, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита k) и $v_k \equiv \Sigma_i v_{ik}$ – общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита k. Первые два слагаемых в правой части выражения (44) выглядят довольно тривиально, но третье (с тройным суммированием) вызывает интерес. Во-первых, оно не содержит коэффициентов активности, а, во-вторых, реализуется лишь в том случае, если разные ($k \neq s$) электролиты имеют общие ионы (только тогда произведение $v_{ik}v_{is}$ отлично от нуля).

Добавим, что третье слагаемое в выражении (44) еще и коварно, так как возможность его реализации не сразу видна. Допустим, мы умышленно берем два электролита, не содержащие общих ионов, скажем, алкилсульфат натрия $NaSO_4R$ (R – алкильная группа) и $CaCl_2$, и растворяем в воде. Обе соли диссоциируют нацело, а четыре иона, которые они образуют, в разных комбинациях дают четыре нейтральных вещества, связанных уравнением:

$$2NaSO_4R + CaCl_2 = Ca(SO_4R)_2 + 2NaCl.$$

При наличии такого уравнения связи только три из четырех представленных веществ могут считаться независимыми компонентами, но они содержат общие ионы, так что третье слагаемое в выражении (44) отбрасывать нельзя. Заметим, что написанное уравнение отражает и реальный химический процесс. При растворении поверхностно-активный алкилсульфат-ион адсорбируется на поверхности и притягивает противоионы, среди которых будет преобладать ион кальция, поскольку он двухзарядный и притягивается сильнее.

Твердое тело. Поскольку уравнение (42) было выведено Гиббсом только для жидкой поверхности, обобщение на случай твердого тела напрашивается само собой. Открытый Гиббсом дуализма поверхностного натяжения требует и дуализма уравнения адсорбции, т.е. его представления в терминах как механического поверхностного натяжения γ (в общем случае оно записывается как тензор $\hat{\gamma}$), так и термодинамического поверхностного натяжения σ . Задача их нахождения выполнена автором в полной мере, но, поскольку выражения для γ более громоздки, мы ограничимся здесь формулировками в терминах σ , отсылая заинтересованного читателя к обзору [42].

Первый вывод уравнения адсорбции Гиббса для термодинамического поверхностного натяжения изотропной твердой поверхности был дан Эрикссоном [52]:

$$d\sigma = -\overline{s}dT + (\gamma - \sigma)d\ln A - \sum_{i}\Gamma_{i}d\mu_{i}.$$
 (45)

Для жидкостей $\gamma = \sigma$, и выражение (45) переходит в соотношение (42). Автором уравнение (45) было обобщено на случай анизотропной твердой поверхности [53]:

$$d\sigma = -\overline{s}dT + (\hat{\gamma} - \sigma\hat{l}): d\hat{e}^{\sigma} - \sum_{i} \Gamma_{i}d\mu_{i}, \qquad (46)$$

где \hat{e}^{σ} – поверхностный тензор деформации и $\hat{1}$ – единичный тензор. Отметим, что все химические потенциалы в уравнении (46) относятся к флюидным фазам, из которых происходит адсорбция. Химический потенциал твердого тела (обозначим его $\hat{\mu}_j$, это тоже тензор) не входит в эти уравнения, он запрятан в разности тензоров натяжений, не говоря о том, что разделяющая поверхность для твердого тела выбирается из условия $\Gamma_j = 0$. Нужно сказать, что тензорная природа химического потенциала входит в сознание химиков с большим трудом (вот уж где действительно происходит переворот в умах!). Сама идея автору не принадлежит (когда-то ее выдвинул украинский акаде-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

мик Я.С. Подстригач), но автор ее воспринял и (в России в гордом одиночестве) активно продвигал и обосновывал [75] (в частности, введено понятие тензора химического сродства, весьма важное для кинетики твердотельных реакций).

Наконец, в уравнении (46) присутствует еще одно важное обстоятельство. Второе слагаемое в правой части исчезает не только при переходе к флюидным фазам (когда $\hat{\gamma} = \gamma \hat{1}$ и $\gamma = \sigma$), но и в случае абсолютно твердого тела (тогда $d\hat{e}^{\sigma} = 0$). Получается, что в своем классическом виде уравнение адсорбции Гиббса применимо не только к жидкостям, но и к твердым адсорбентам, деформацией которых можно пренебречь (представляю ликование большой армии адсорбционщиков, десятилетиями применявших уравнение адсорбции Гиббса к твердым адсорбентам, не ведая, что оно было выведено только для жидкостей!). Однако реально адсорбция может сопровождаться деформацией твердого адсорбента (это явление называется сорбострикцией и активно исследуется). Теория сорбострикции сформулирована в работе [76].

Вернемся теперь к уравнению (46). В нем подразумевается, что количество адсорбента (количество N_j неподвижного компонента j) неизменно. Если же сам адсорбент может растворяться или сублимироваться с разных сторон, то такое его изменение формы (имитирующее деформацию) должно быть исключено из тензора деформации, что приводит уравнение (46) к еще большему обобщению [74]

$$d\sigma = -\overline{s}dT + (\hat{\gamma} - \sigma\hat{1}): (d\hat{e}^{\sigma} - d\hat{N}_{j}/N_{j}) - \sum_{i} \Gamma_{i}d\mu_{i}, \quad (47)$$

где \hat{N}_j – массовый тензор смещения, показывающий изменение количества компонента *j* в разных направлениях [43, 75]. Данная форма записи гарантирует, что второе слагаемое в правой части уравнения адсорбции (47) дает работу поверхностной деформации.

3.6. Аналоги законов Коновалова для межфазных поверхностей

Академик Дмитрий Петрович Коновалов был преемником Д.И. Менделеева на заведовании кафедрой общей и неорганической химии в Санкт-Петербургском университете и основателем петербургской термодинамической школы. Всемирную известность ему принесли три закона для равновесия жидкого раствора с паром. Приведем их в формулировке Сторонкина [69]: (1) давление пара раствора возрастает, а температура кипения уменьшается при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе; (2) если давление и температура сосуществования двух бинарных фаз имеют экстремум, то фазы имеют одинаковые составы: (3) при изотермических и изобарических условиях составы раствора и пара изменяются симбатно. Первый и третий законы действуют вдали от критической точки, а со вторым связано введение понятия азеотропа (смеси, которую нельзя разделить перегонкой).

Поскольку законы Коновалова оперируют с составами раствора и пара, формулировка аналогичных законов для поверхностных явлений требует введения понятия состава и для поверхностного слоя. В термодинамике Гиббса оно отсутствует, но возникает при построении термодинамики поверхностных явлений методом слоя конечной толщины, чему положил начало Ван-дер-Ваальс. Само понятие толщины поверхностного слоя неопределенно, а потому ее нужно выбирать достаточно большой (с некоторым запасом со стороны прилегающих фаз), чтобы обеспечить существование поверхностного слоя как физического тела. Данный вариант термодинамики уступает в строгости термодинамике Гиббса, но вполне строго формулирует закономерности, не связанные с конкретным значением толщины, а, главное, использует мощный ресурс термодинамики растворов. Развитие такого подхода автором [31, 68, 77] выявило еще одно преимущество в сравнении с термодинамикой поверхностных явлений на основе метода Гиббса [78]: возможность использования не только равенств как условий равновесия, но и неравенств, выражающих условия устойчивости (к ним принадлежит и аналог третьего закона Коновалова).

Аналог уравнения адсорбции Гиббса в терминах поверхностного слоя конечной толщины имеет вид [68]

$$ad\sigma = -s_{\alpha\sigma}dT + v_{\alpha\sigma}dp - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^{\sigma} - x_i^{\alpha})g_{ik}^{\alpha}dx_k^{\alpha}, \quad (48)$$

где *а* – молярная площадь поверхностного слоя, x_i – мольная доля компонента *i* (индексы *i* и *k* пробегают одни и те же значения), *g* – молярная энергия Гиббса, $g_{ik} \equiv (\partial^2 g / \partial x_i \partial x_k)_{T,p}$, а $s_{\alpha\sigma}$ и $v_{\alpha\sigma}$ – дифференциальные молярные энтропийный и соответственно объемный эффекты адсорбции, *n* – число компонентов в системе, индекс α относится к объемной фазе, а индекс σ – к поверхностному слою. Существенно, что все независимые переменные в правой части уравнения (48) относятся к объемной фазе и всегда известны из опыта.

Для бинарной системы (n = 2) в изотермо-изобарических условиях уравнение (48) упрощается к виду

$$ad\sigma = -(x_1^{\sigma} - x_1^{\alpha})g_{11}^{\alpha}dx_1^{\alpha}, \qquad (49)$$

откуда сразу следуют аналоги первого и второго законов Коновалова. Из термодинамики растворов известно, что $g^{\alpha}_{11} > 0$ по условиям устойчивости. Тогда из выражения (49) сразу получаем правило

$$d\sigma/dx_1^{\alpha} < 0$$
, если $x_1^{\sigma} > x_1^{\alpha}$. (50)

Это не что иное, как хорошо известное в коллоидной химии правило поверхностной активности. Оно также следует из уравнения адсорбции Гиббса, но теперь мы видим, что это аналог первого закона Коновалова. Из выражения (50) также следует правило поверхностной азеотропии

$$d\sigma/dx_1^{\alpha} = 0$$
, если $x_1^{\sigma} = x_1^{\alpha}$, (51)

что представляет собой аналог второго закона Коновалова. Отметим, что типично экстремумы температуры и давления не совпадают с экстремумом поверхностного натяжения, так что при совпадении составов жидкости и пара состав поверхностного слоя, как правило, другой. Это создает возможность разделения компонентов азеотропа поверхностными методами. В других терминах правило (51) можно вывести и из уравнения адсорбции Гиббса. Что касается аналога третьего закона Коновалова (вдали от критической точки)

$$dx_1^{\sigma}/dx_1^{\alpha} > 0, \tag{52}$$

то, как уже отмечалось выше, он является следствием условий устойчивости реального поверхностного слоя [31], а потому получить его из термодинамики Гиббса невозможно. Как оказалось,

условие (52) практически полезно для оценки минимальной возможной толщины поверхностного слоя. Дело в том, что при расчете состава поверхностного слоя (из экспериментальных данных по поверхностному натяжению или гиббсовской адсорбции) его толщина постулируется, и, если она берется слишком малой, условие (52) нарушается [77, 79]. Таким способом было, например, доказано, что поверхностный слой раствора типично не является мономолекулярным (нужны хотя бы два монослоя). Данный метод дает сильное возрастание толщины поверхностного слоя раствора вблизи точки расслаивания, и это предсказание прекрасно согласуется с результатами эллипсометрического исследования [48].

4. НАНО-ПОПРАВКИ К ОСНОВНЫМ ЗАКОНАМ

Ураганам дают имена, и один, помнится, назывался Эль-Ниньо (в пер. с испанского «малыш»). В девяностых годах на нас обрушился ураган, который я бы назвал Эль-Нано (почти Нанос – в пер. с греческого «гном, карлик»), но это был шквал обшественно-научного движения. Оно зародилось в Японии и имело целью исследовать частицы вещества в нанометровом диапазоне, где они, похоже, обладают особыми свойствами. Сформировался китч с привлечением массы исследователей, которые даже не подозревали о существовании коллоидной науки, занимающейся подобными проблемами не один век (по этому вопросу автору даже пришлось выступить на общем собрании РАН). О мощи движения говорит создание с десяток новых международных нано-журналов. Возник термин «нанонаука» и вообще много слов, начинающихся с приставки нано-, а коллоидная наука, этакая «порфироносная вдова», стала еле слышна. Это не удивительно: коллоидной наукой занимаются только коллоидники, а нанонаукой стали заниматься все. Спорить и что-то отстаивать здесь было бесполезно. Но был и неплохой выход для коллоидной науки: влиться в ряды нанонауки и, используя свое преимущество, занять в ней лидирующую позицию. Так и получилось. Раньше мы говорили «высокодисперсный» или «ультрадисперсный», а теперь – «нанодисперсный» и спокойно продолжаем работать. Этот раздел мы начнем с работы 1980 г., когда нанонаукой еще не пахло, а

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

коллоидная наука делала свое дело и в нанометровом диапазоне [80].

4.1. Принцип Гиббса-Кюри

В 1956 году в СССР вышла почтовая марка с портретом «великого французского физика» Пьера Кюри (приуроченная к 50-летию его нелепой гибели в парижском ДТП). Думается, этого факта достаточно, чтобы оценить масштаб личности супруга Марии Кюри. В данном случае речь идет о его публикации [81], где устанавливалось условие минимума свободной поверхностной энергии для равновесной формы кристалла. Семью годами ранее это условие было получено Гиббсом, но его работы стали известными в Европе лишь полвека спустя. Немного отвлекаясь, отметим, что подобные ситуации характерны для Гиббса. Самая удивительная из них произошла с участием автора, который обнаружил в трудах Гиббса совершенно строгое, но чисто словесное(!) доказательство сокращенного принципа Ле-Шателье-Брауна (эти авторы публиковались значительно позже). Мы с М.М. Шульцем перевели доказательство Гиббса на язык формул и опубликовали [82]. Можно сказать, что приоритет Гиббса восстанавливался в течение века. Но нужно воздать должное и тем, кто независимо воспроизвел что-то из Гиббса, тем самым как бы встав с ним на один уровень.

В классической формулировке принцип Гиббса– Кюри записывается в виде:

$$\sum_{j} \sigma_{j} \delta A_{j} = 0 \ (T, V, m = \text{constant}), \tag{53}$$

где σ – термодинамическое поверхностное натяжение (работа образования единицы поверхности путем разрыва или разреза) грани монокристалла с площадью *A*, *T* – температура, *V* – объем монокристалла, *m* – его масса и *j* – номер грани. Из выражения (53) можно вывести теорему Вульфа (правильный вывод см. в работах [31, 32], даже вывод самого Ю.В. Вульфа был неверным).

$$\frac{\sigma_j}{h_j} = \text{constant},$$
 (54)

где h_j – расстояние грани *j* до некоторой фиксированной точки внутри кристалла (точки Вульфа). Смысл условия (54) состоит в том, что чем выше поверхностное натяжение грани, тем она дальше от точки Вульфа и, значит, тем меньше ее площадь. Закономерность, выражаемая условием (54), была установлена Ю.В. Вульфом экспериментально.

Условия (53) и (54) относятся к макроскопическим кристаллам. При переходе к нанокристаллам возникают два рода поправок. Первый – это учет термодинамического линейного натяжения к ребер кристалла, что приводит теорему Вульфа к виду

$$\frac{\omega_j}{h_j} = \text{ constant, } \omega_j \equiv \sigma_j + \sum_k B_{jk} \kappa_k, \qquad (55)$$

где κ_k – линейное натяжение ребра k и B_{jk} – коэффициенты, зависящие от ориентации граней монокристалла, суммирование производится по всем ребрам, примыкающим к грани j. Второй род поправок связан с тем обстоятельством, что макроскопические тела покоятся (поэтому и видна их форма), тогда как наночастицы участвуют в броуновском движении и, из-за броуновского вращения, все кажутся круглыми. Как известно, чтобы увидеть форму тела, нужно остановить его вращение.

Свободную энергию F наночастицы можно записать как

$$F = F^{00} - kT \ln Q_{\rm tr} Q_{\rm rot}, \qquad (56)$$

где F^{00} – свободная энергия без учета вкладов поступательного и вращательного движения частицы как целого, $Q_{\rm tr}$ и $Q_{\rm rot}$ – статсуммы этих вкладов, даваемые выражениями

$$Q_{\rm tr} = \Lambda^{-3} \equiv (2\pi m kT)^{3/2} h^{-3}, Q_{\rm rot} = \Lambda_{\rm rot}^{-3} \equiv (2\pi \overline{I} kT)^{3/2} h^{-3}, (57)$$

где Λ – длина волны де-Бройля и $\Lambda_{\rm rot}$ – ее вращательный аналог, h – постоянная Планка и $\bar{I} \equiv (I_1 I_2 I_3)^{1/3}$ – средний момент инерции кристалла $(I_i$ – три главных момента инерции).

Из формулы (56) видно, что только в пренебрежении вторым слагаемым принцип равновесия Гиббса $\delta F = 0$ сводится к принципу Гиббса–Кюри $\delta F^{00} = 0$. Для наночастиц такое пренебрежение некорректно. Учитывая, что, согласно выражению (57), статсумма поступательного движения не зависит от формы кристалла, обобщенный принцип Гиббса–Кюри можно записать в виде

$$\delta F^{00} + kT\delta \ln \Lambda_{\text{rot}}^3 = 0 \ (T, V, m = \text{constant}), \quad (58)$$

или

$$\sum_{j} \omega_{j} \delta A_{j} - \frac{3}{2} kT \delta \ln \overline{I} = 0 \ (T, V, m = \text{constant}).$$
 (59)

Среди численных оценок имеется пример, когда нано-поправка к принципу Гиббса–Кюри достигает 8% [80].

В работе [80] была предложена и более общая формулировка обобщенного принципа Гиббса– Кюри для наночастиц, не имеющих полиэдрической формы

$$\oint_{A} \sigma \delta dA - \frac{3}{2} kT \delta \ln \overline{I} = 0 \ (T, V, m = \text{constant}), \ (60)$$

где интегрирование производится по всей поверхности. В частности, эта формулировка использовалась при исследовании формы мицелл [60–62].

4.2. Условие фазового равновесия растворимой наночастицы

До сих пор мы использовали слишком известные результаты Гиббса, чтобы давать на них ссылки. Но теперь ситуация меняется. Мы переходим к менее известным, но принципиально важным результатам классика науки, и необходимо определиться, на что ссылаться. В США труды Гиббса переиздавались дважды, в 1906 и 1928 годах, причем оба издания идентичны. Они включали в себя два тома, первый из которых (Термодинамика) и будет предметом нашего цитирования [83]. В СССР Гиббса также издавали дважды: первый раз (первый том) в 1950 г. под редакций В.К. Семенченко, а второй (оба тома) в 1982 г. под редакцией Д.Н. Зубарева [84]. Первый перевод оказался не совсем удачным, к тому же подпорченным рядом ошибочных редакционных комментариев. Второй же удовлетворяет всем требованиям, но, к сожалению, не является идентичным англоязычному изданию (номера страниц не совпадают), так что, цитируя текст, мы должны раздельно указывать страницы в работах [83] и [84]. Но надежнее всего пользоваться гиббсовскими номерами формул, которые будем вставлять в наш текст (естественно, в наших обозначениях).

Как известно, условием равновесия флюидных фаз в химической термодинамике является равенство химических потенциалов веществ в обеих фазах. При этом каждая фаза считается однородной по химическим потенциалам своих компонентов. Но для твердых тел даже это условие не выполняется. Всякое твердое тело имеет решетку (кристаллы – правильную, аморфные тела – беспорядочную), компоненты которой (их называют неполвижными) не способны перемешаться в пространстве (мы идеализируем твердое тело, считая его бездефектным). Но механизм выравнивая химического потенциала как раз состоит в движении (диффузии) вещества, и, таким образом, в твердом теле реализация такого механизма невозможна. Гиббс отметил, что при истинном равновесии твердой частицы со своим раствором химический потенциал вешества частицы не может быть одинаковым в обеих фазах [83, с. 317-321; 84, с. 313-317]. Для изотропной аморфной частицы (фаза α) он записал условие материального равновесия со своим раствором (фаза в) в следующем виде [83, 84, формула (661)]:

$$\mu_j^{\beta} = \frac{f^{\alpha} + p^{\beta} + 2c\sigma}{c_j^{\alpha}},\tag{661}$$

где μ_j^{β} – химический потенциал растворенного вещества, f^{α} и c_j^{α} – плотность свободной энергии и вещества в твердом теле, p^{β} – давление в растворе, c – средняя кривизна поверхности и σ – термодинамическое поверхностное натяжение. Аналогичная формула была выведена Гиббсом и для монокристалла [83, 84, формула (665)]:

$$\mu_{j}^{\beta} = \frac{f^{\alpha} + p^{\beta}}{c_{j}^{\alpha}} + \frac{\sum_{k} l_{k}(\sigma_{k} \csc \varphi_{k} - \sigma \cot \varphi_{k})}{c_{j}^{\alpha} A}, \quad (665)$$

где σ и A – термодинамическое поверхностное натяжение и площадь грани в контакте с раствором (для которой и записывается условие равновесия), σ_k – значение σ для k-той прилегающей грани, имеющей угол ϕ_k и длину общего ребра l_k с выбранной гранью.

В дальнейшем обе формулы (мы записали их с номерами Гиббса) совершенствовались и были распространены на многокомпонентные системы

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

и твердую среду [85, 86]. Но главное ограничение формул (661) и (665) (специально оговоренное Гиббсом), что в процессе растворения состояние частицы не меняется (это значит, что Гиббс рассматривал макроскопическую частицу), оставалось незыблемым до работ автора [87, 88]. В них вводилась поправка на изменение состояния. По существу, это нано-поправка, появляющаяся при переходе от макроскопических тел к наночастицам. После введения поправки формула (661) принимает вид [87, 88]

$$\mu_{j}^{\beta} = \frac{1}{c_{j}^{\alpha}} \left[f^{\alpha} + p^{\beta} + 2c\sigma + \frac{d\sigma}{dN} \right], \tag{61}$$

где *N* – нормаль к поверхности частицы. Для сферической частицы радиуса *R* выражение (61) принимает следующий вид:

$$\mu_j^{\beta} = \frac{1}{c_j^{\alpha}} \left[f^{\alpha} + p^{\beta} + \frac{2\sigma}{R} + \frac{d\sigma}{dR} \right].$$
(62)

Аналогично обобщается формула (665):

$$\mu_{j(nn)}^{\beta} = \frac{f^{\alpha} - E_{nn}^{\beta}}{c_{j}^{\alpha}} + \frac{\sum_{k} l_{k} (\sigma_{k} \csc \varphi_{k} - \sigma \cot \varphi_{k})}{c_{j}^{\alpha} A} + \frac{1}{c_{j}^{\alpha}} \left[\frac{d\sigma}{dN} + \frac{1}{A} \sum_{k} A_{k} \frac{d\sigma_{k}}{dN} \right], \quad (63)$$

где E^{β}_{nn} – нормальная составляющая тензора напряжений. Она заменяется гидростатическим давлением ($E^{\beta}_{nn} = -p^{\beta}$), если нанокристалл находится в жидком насыщенном растворе (случай, который рассматривал Гиббс). Тогда мы приходим к соотношению

$$\mu_{j(nn)}^{\beta} = \frac{f^{\alpha} + p^{\beta}}{c_{j}^{\alpha}} + \frac{\sum_{k} l_{k} (\sigma_{k} \csc \varphi_{k} - \sigma \operatorname{ctg} \varphi_{k})}{c_{j}^{\alpha} A} + \frac{1}{c_{j}^{\alpha}} \left[\frac{d\sigma}{dN} + \frac{1}{A} \sum_{k} A_{k} \frac{d\sigma_{k}}{dN} \right], \quad (64)$$

которое отличается от формулы Гиббса (665) только поправочными членами, связанными с зависимостью поверхностного натяжения от размера нанокристалла при его растворении.

Введение нано-поправок делает формулы Гиббса более универсальными, но от всего этого

оставалось тревожное впечатление, связанное с заявлением Гиббса о неравенстве химического потенциала вещества частицы в ней и окружающем растворе при истинном равновесии между частицей и раствором. Как же так? Ведь однородность химического потенциала при равновесии это альфа и омега химической термодинамики! В связи с этим было предпринято дополнительное исследование [89], которое оказалось особенно важным для толкования результатов Гиббса. Нами было показано, что если сравнивать химические потенциалы вещества частицы в объемных фазах, т.е. внутри частицы и окружающем растворе, то они действительно разные. Еще в работе [73] было установлено, что при движении по нормали от поверхности в глубь твердого тела имеется градиент химического потенциала (именно он ответственен за дуализм поверхностного натяжения). Это значит, что химический потенциал на поверхности твердого тела всегда отличен от своего значения внутри твердого тела. В то же время было показано, что поверхностный монослой частицы (только он и находится в соприкосновении и истинном равновесии с раствором) имеет значение химического потенциала $\mu_i^{\alpha(\sigma)}$, совпадающее с химическим потенциалом вещества і в растворе [89]

$$\mu_i^{\alpha(\sigma)} = \mu_i^\beta. \tag{65}$$

Тем самым, все встает на свои места, и материальное равновесие характеризуется равенством химических потенциалов. В заключение отметим удивительную вещь: процесс постижения Гиббса продолжается и в 21 веке!

5. ОТКРЫТИЕ НОВЫХ ЯВЛЕНИЙ

Как известно, открытие новых явлений происходит на практике и требует эксперимента. Но, переходя к этому разделу, мы не прощаемся с термодинамикой. Последняя либо предсказывает новое явление и «дает наводку» экспериментатору, либо объясняет его после открытия. Хорошей иллюстрацией к этому является исследование зависимости поверхностного натяжения от давления.

5.1. Зависимость поверхностного натяжения от давления и поверхностные свойства воды

Эта история начинается с работы [90], в которой изучалось понижение поверхностного натя-

жения воды и гексана на границе с разными газами (He, H₂, N₂ и т. д.) при увеличении давления. Про гелий было кратко сказано, что он «не дает эффекта». Остальные же газы дружно понижали поверхностное натяжение. Тут же такой характер зависимости поверхностного натяжения от давления подтверждался теорией (увы, не безупречной). Однако термодинамический анализ, проведенный в монографиях [31, 32, 68], показал, что падение поверхностного натяжения связано с растворимостью газов. Если газ не растворим в жидкости, то с повышением давления поверхностное натяжение жидкости должно возрастать, хотя это может быть слабо выражено. Если присмотреться к графикам работы [90], то так оно и есть: для наименее растворимого гелия эффект есть, но противоположный по знаку.

Термодинамический анализ также показал, что этот редкий случай открывает новые возможности для поверхностных исследований. Если газ только давит, но сам не растворяется (критерием этого является увеличение поверхностного натяжения), то, измеряя зависимость поверхностного натяжения от давления. можно рассчитать автоадсорбшию чистой жилкости. т.е. определить ее поверхностную плотность. Для проведения подобных исследований ряда жидкостей на границе с гелием в Лаборатории поверхностных явлений ЛГУ была собрана установка высоких давлений. В опытах также варьировалась температура, что позволило определить изменение не только плотности, но и энтропии в поверхностном слое. Полученные результаты [91-93] демонстрируют особое поведение воды. В расчете на поверхностный монослой понижение плотности в неполярных жидкостях (CCl₄, C₆H₆) составило около 3%, для полярных жидкостей (C_6H_5Cl , C_6H_5Br , $C_6H_5NO_2$) – немного больше (до 6%), а для воды – целых 15%. Но еще больше внимания обращает на себя температурная зависимость поверхностной плотности. Если для других жидкостей плотность поверхностного слоя типично уменьшается с ростом температуры, то для воды она проходит через максимум, но не при 4°С, как для объемной воды, а где-то около 50°С при расчете как на моно-, так и на бимолекулярный поверхностный слой. Вода неоднократно удивляла исследователей своими свойствами. Теперь мы видим - также и поверхностными.

5.2. Анизотропия смачивания

Об этом интересном явлении впервые сообщалось в работе [94]. Если взять прямоугольную резиновую пластинку с полированными поверхностями (чтобы избежать эффекта шероховатости), растянуть ее в одном направлении вдоль поверхностей и поместить на нее каплю жидкости с конечным краевым углом, то в плане капля примет овальную форму, а краевой угол в направлении растяжения будет меньше, чем поперек направления. Это и есть анизотропия смачивания. Объяснение авторов очень простое: растягивая пластинку, мы увеличиваем поверхностное натяжение σ_{SV} в направлении растяжения. Тогда, согласно уравнению Юнга (26), краевой угол и должен быть меньше в направлении растяжения. Все бы хорошо, но, в отличие от механического поверхностного натяжения γ (в общем случае тензора $\hat{\gamma}$), которое входит в уравнение Лапласа, термодинамическое поверхностное натяжение о в уравнении Юнга является работой, т. е. типичным скаляром, который не может иметь отношения ни к каким направлениям. Для того, кто знаком с дуализмом поверхностного натяжения, одного взгляда на уравнение (26) достаточно, чтобы понять, что оно запрещает любую анизотропию.

Вскоре после указанной публикации один из авторов Л.А. Акопян выступил на постоянно действующем в Ленинграде Всесоюзном семинаре по теории поверхностных явлений, которым я тогда руководил. Сам он работал в Ленинградском филиале НИИ резиновой промышленности (когда-то в том же НИИ работал и его шеф, маститый московский ученый Г.М. Бартенев, специалист по физике и механике полимеров), так что понятно, почему опыты ставились на резине. Доклад вызвал большой интерес, а, главное, зарядил слушателей (и не в последнюю очередь меня самого) головоломкой, на решение которой ушли годы. Классическая теория смачивания, включая уравнение Юнга, подразумевала твердое тело недеформируемым, а резина и эластомеры вообще относятся к другой категории. Очевидно, в этом и было все дело! Но теории смачивания деформируемых тел тогда не существовало, и, фактически, нужно было ее создавать.

В уравнении Юнга только одна величина $\sigma_{LV} = \gamma_{LV}$ относится к флюидным фазам и, следовательно,



Рис. 6. Деформация твердой подложки вод влиянием капли. *Пунктиром* показана поверхность до деформации.

обладает свойствами механического поверхностного натяжения. В частности, это сила, действующая на единицу длины линии трехфазного контакта капли на поверхности твердого тела. Поскольку эта сила – натяжение (противоположное давлению по знаку), она будет поднимать поверхность, образуя валик вдоль линии трехфазного контакта. Другая сила со стороны капли – капиллярное давление Лапласа, распределенное равномерно по всей поверхности SL и образующее ямку под каплей (рис. 6). Очевидно создание теории смачивания деформируемых тел (естественно, упругих, поскольку речь идет о равновесной теории), нужно было начинать с расчета деформации в рамках механики сплошных сред и теории упругости. Пионером в формулировке такой задачи был Лестер [95]. Он предложил задавать поверхностное натяжение $\gamma_{\rm LV}$ в виде некоторого напряжения, равномерно размазанного по толщине поверхностного слоя. Такое разумное моделирование было принято и в наших расчетах [53-56]. Был найден весь профиль деформированной плоскости, а высота валика оценена около 7ү_{LV}/Е. Едва опубликовав этот материал, я столкнулся с претензией Я.О. Бикермана [96]: дескать, такие оценки давным-давно уже сделаны. Пришлось отбиваться и доказывать, что все другие формулы, включая и формулу Лестера, не годятся для оценки высоты валика [57].

Проделанные расчеты включали и оценку работы деформации, но как ее использовать в теории смачивания? Наконец, пришла спасительная идея [48]: поскольку эта работа связана с образованием

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

валика вдоль линии трехфазного контакта, включить ее целиком в линейное натяжение. Это делает его на порядки больше, чем обычно, и позволяет заметно влиять на краевой угол, если иметь в виду обобщенное уравнения Юнга (27). Но при чем тут анизотропия, ведь работа остается работой (т. е. скалярной величиной), куда бы ее ни вставить? Наступает момент истины, и я прошу Вас, читатель, быть особенно внимательным. Одноосное растяжение эластомера приводит к ориентации полимерных цепей в направлении растяжения. Если теперь поместить каплю на поверхность эластомера, то разные участки линии трехфазного контакта (вдоль которой поверхностное натяжение капли вызывает дополнительную деформацию подложки) будут по-разному ориентированы по отношению к вытянутым полимерным цепям. На участке, где линия трехфазного контакта перпендикулярна им, деформация (а, следовательно, и работа деформации) будет минимальной, так как она связана с изгибом полимерных цепей (модуль Юнга в этом месте максимальный). На участке же, где линия трехфазного контакта параллельна полимерным цепям, деформация подложки сводится к перемещению цепей как целого (без их изгиба) и происходит значительно легче, а потому сама деформация и ее работа будут максимальными (модуль Юнга на этом участке минимальный). Теперь в отношении эффективного линейного натяжения линии трехфазного контакта мы можем сказать, что оно будет минимальным поперек и максимальным вдоль направления растяжения образца. Тогда обобщенное уравнение Юнга (27) сразу приводит к выводу о том, что краевой угол капли должен быть минимальным в направлении растяжения и максимальным в поперечном направлении. Именно это и наблюдается в эксперименте и называется анизотропией смачивания.

Получается, что на решение головоломки, которую нам задал Л.А. Акопян на семинаре, ушло 6 лет. Но для полноценного открытия этого мало. Нужно еще доказать, что это решение единственное. Приведу такой пример: при растяжении резиновой пластинки могут образоваться микроскопические морщинки в том же направлении, которые при смачивании играют роль канавок. Но ведь известно, что смачивание всегда лучше вдоль, чем поперек канавок. Вот вам и объяснение анизотропии смачивания. Поналобились лополнительные исслелования, успешно проведенные на базе Ленинградского филиала НИИ резиновой промышленности [97, 98]. Последней точкой в этой истории можно считать работу [50], посвященную влиянию шероховатости линии трехфазного контакта на краевой угол в условиях деформации. В отличие от шероховатости поверхности шероховатость линии может быть вызвана мозаичностью поверхности. даже если поверхность полирована, как у резиновых пластинок. Деформация поверхности меняет мозаичный рисунок и создает свою анизотропию. Учет этого фактора улучшает согласие теории и эксперимента в работах [97–99]. Таким образом, все вопросы были сняты, и подтверждено, что данное выше объяснение анизотропии смачивания является единственно правильным.

6. МЕХАНОХИМИЯ: НОВЫЕ ЗАКОНЫ И ЯВЛЕНИЯ

Известно, что механическое состояние оказывает влияние на скорость химических реакций, а последние, в свою очередь, могут приводить к изменению механического состояния. Особенно это касается твердотельных химических реакций. Подобные явления изучает механохимия, само название которой говорит о том, что речь идет о соединении механики и химии. Но что и как их соединяет? Существует третья сила, о которой не говорят, но которая, подобно «серому кардиналу», играет здесь главную роль – химическая термодинамика. Именно она позволила соединить тензор химического потенциала и тензор напряжений и создать современную тензорную механохимию [75, 100–102], на которую мы и будем опираться в данном разделе.

6.1. Тензор химического потенциала

Можно удивляться, что Гиббс, будучи не только создателем химической термодинамики, но и новатором в векторном и тензорном исчислении, не ввел понятия тензора химического потенциала. Однако к этому есть объективные причины: химические потенциалы неподвижных компонентов в твердых фазах уже не играют той роли, какую химические потенциалы подвижных компонентов играют в текучих средах. Как бы то ни было, Гиббс, по сути дела, обосновал тензорную приро-

ду химического потенциала, когда вывел условие равновесия растворимого кристалла одновременно с тремя жидкими растворами при трех разных давлениях по главным направлениям [83, 84, формулы (393)–(395)]

$$F + p'V = \mu'_i N_i, \qquad (393)$$

$$F + p'' V = \mu_{j}'' N_{j}, \qquad (394)$$

$$F + p'''V = \mu_j''N_j,$$
 (395)

где F, V и N_j – свободная энергия, объем и число молекул кристалла, p – давление, μ_j – химический потенциал неподвижного (образующего решетку) компонента кристалла, штрихами отмечены три раствора, находящиеся в контакте с кристаллом по трем главным направлениям.

Воспользуемся теперь условиями механического равновесия

$$E_k = -p^{(k)},$$
 (66)

где k – номер главного направления тензора напряжений \hat{E} (или число штрихов). Напомним, что тензор напряжений симметричен и всегда может быть приведен к диагональному виду

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0\\ 0 & E_2 & 0\\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix},$$
(67)

где E_k (k = 1, 2, 3) – главные значения тензора [все нормальные, сдвиговые напряжения в выражении (67) отсутствуют]. Именно такая ситуация сейчас и рассматривается. Подставим выражение (66) в формулы (393)–(395) и запишем эти три равенства компактно

$$\frac{f^{\alpha} - E_k^{\alpha}}{c_i^{\alpha}} = \mu_{j(k)}^{\beta} \ (k = 1, 2, 3), \tag{68}$$

где $f \equiv F/V$ – плотность свободной энергии и $c_j \equiv N_j/V$ – концентрация компонента *j*. Здесь мы также ввели обозначения фаз: α – твердая фаза, β – жидкий раствор. Теперь в левой части выражения (68) стоят только величины, относящиеся к кристаллу, а в правой – к его растворам. Поскольку в правой части стоят три разных химических потенциала, то, если вводить химический потенциал

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

твердого тела, то это может быть только тензорный химический потенциал. И вводить его нужно независимым путем, а не из условия равновесия, ибо химический потенциал должен существовать при любых условиях. Поясним, как это делается [75, 100].

Возьмем стандартное определение химического потенциала в термодинамике

$$\mu_{j} \equiv \left(\frac{dF}{dN_{j}}\right)_{T,V,N_{i\neq j}}.$$
(69)

Если химический потенциал тензор, то термодинамически сопряженная ему величина – масса или число молей – также обязана быть тензором, что представляется в данном случае невозможным (масса – типичный скаляр). Однако в формуле (69) химический потенциал сочетается не с N_j , а с dN_j , и это меняет дело. Кристалл может по-разному расти в разных направлениях, и для характеристики всего процесса в целом можно ввести тензор массового смещения

$$\hat{N}_{j} \equiv \begin{pmatrix} N_{j(11)} & N_{j(12)} & N_{j(13)} \\ N_{j(21)} & N_{j(22)} & N_{j(23)} \\ N_{j(31)} & N_{j(32)} & N_{j(33)} \end{pmatrix}.$$
(70)

Тогда аналог формулы (69) для тензора химического потенциала запишется в виде

$$\mu_{j(st)} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N_{j(st)}}\right)_{T,\hat{V},N_{i\neq j}} (s,t=1,2,3),$$
(71)

где \hat{V} – объемный тензор смещения, который вводится так же, как тензор массового смещения, но относится к изменению объема. Постоянство этой величины в формуле (71) означает, что после добавления вещества к кристаллу на одной из его границ нужно вернуть ее в прежнее положение, т. е. совершить определенную работу деформации, которая и является мерилом составляющей тензора химического потенциала. Работа будет разной для разных направлений, а если кристалл растет не по нормали к поверхности, а под некоторым углом к ней, то прибавится и деформация сдвига. Вклад неподвижного компонента *j* в свободную энергию определяется выражением

$$(dF)_{\hat{V},N_{isj}} = \hat{\mu}_j : d\hat{N}_j \equiv \sum_{s,t=1}^3 \mu_{j(st)} dN_{j(st)},$$
 (72)

где двоеточие обозначает бискалярное произведение тензоров.

Из многих положений, связанных в введением тензора химического потенциала [см., например, формулу (68)], следует фундаментальная закономерность: анизотропия тензора напряжений в твердом теле влечет за собой анизотропию химического потенциала, придавая последнему тензорный характер.

6.2. Тензор химического сродства

В термодинамике Гиббса рассматриваются не только фазовые, но и химические равновесия. Условие равновесия химической реакции формулируется следующим образом. Пусть имеет место химическая реакция

$$\sum_{i} \mathbf{v}_i' B_i' = \sum_{i} \mathbf{v}_i'' B_i'', \tag{73}$$

где B_i и v_i –символ *i*-того химического вещества и его стехиометрический коэффициент; штрихом помечены вещества, вступающие в реакцию, а двумя штрихами – продукты реакции (они могут отличаться от исходных веществ также своими номерами). По Гиббсу, условие равновесия реакции (73) записывается как

$$\sum_{i} \nu_i' \mu_i' = \sum_{i} \nu_i'' \mu_i'', \tag{74}$$

т. е. просто в том же уравнении символы веществ заменяются их химическими потенциалами.

Де Донде перенес все члены равенства (74) в левую часть и назвал получившуюся комбинацию химических потенциалов сродством химической реакции *А* [78, 103]:

$$A \equiv \sum_{i} (v'_{i} \mu'_{i} - v''_{i} \mu''_{i}).$$
(75)

Знак сродства определяет направление химической реакции. При A > 0 идет прямая (слева направо), а при A < 0 – обратная реакция (73). Абсолютная величина сродства определяет скорость процесса. При A = 0 имеется равновесие химической реакции в соответствии с выражением (74). Таким образом, чем больше абсолютная величина A, тем выше скорость процесса. Применительно к твердотельным реакциям (именно они важны для механохимии) химические потенциалы следует записывать в тензорном виде, но тогда и сродство становится тензорной величиной. Так возникает понятие тензора химического сродства [43, 75, 100]

$$\hat{A} \equiv \sum_{i} (\nu_i \hat{\mu}'_i - \nu_i \hat{\mu}''_i).$$
(76)

Если в реакции участвуют и подвижные компоненты (с шаровым тензором химического потенциала), то для последних запись упрощается. Разделяя неподвижные (символ j) и подвижные (символ i) компоненты, можем записать выражение (76) как

$$\hat{A} \equiv \sum_{j} (\nu_{j} \hat{\mu}'_{j} - \nu_{j} \hat{\mu}''_{j}) + \hat{1} \sum_{i} (\nu_{i} \mu'_{i} - \nu_{i} \mu''_{i}), \quad (77)$$

где $\hat{1}$ – единичный тензор, или, в терминах составляющих тензора химического сродства

$$A_{st} \equiv \sum_{j} (\nu_{j} \mu'_{j(st)} - \nu_{j} \mu''_{j(st)}) + \delta_{st} \sum_{i} (\nu_{i} \mu'_{i} - \nu_{i} \mu''_{i}), \quad (78)$$

где δ_{st} – символ Кронекера.

Главная задача механохимии – установление связи между тензором химического сродства и тензором напряжений – решается методами термодинамики. По существу, эта задача является производной по отношению к установлению связи между тензором химического потенциала и тензором напряжений, ибо химическое сродство – всегда лишь некоторая комбинация химических потенциалов. Во многих случаях твердое тело участвует в химических реакциях своей поверхностью, а потому здесь также важна термодинамика поверхностей. Нет сомнения, что новая величина «тензор химического сродства» займет важнейшее положение в кинетике твердотельных реакций.

6.3. Механохимический эффект растворения

Мой друг академик М.М. Шульц был прекрасным физико-химиком. Как-то я спросил у него: «Если согнуть кристаллическую пластинку КСІ и опустить в воду, какая из сторон будет быстрее растворяться: выпуклая или вогнутая?». Он сразу оживился: «Только не говорите мне ответ. Я соображу сам». Такая реакция обычно свидетельству-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

522

ет о простоте вопроса, но здесь она состоит лишь в его понимании. Цепочку возможных ответных рассуждений легко восстановить. При изгибе пластинки ее выпуклая часть растягивается, а вогнутая – сжимается. Эти виды деформации отличаются знаком. Очевидно, быстрее будет растворяться та сторона, где выше химический потенциал. Работа деформации дает вклад в химический потенциал, но по закону Гука (не все знают механику, но закон Гука знают все) работа квадратична по деформации и, значит, не может зависеть от ее знака. В свою очередь, это означает, что обе стороны пластинки будут растворяться с одной и той же скоростью.

Ответ логичный, но неправильный. Опыт показывает, что быстрее растворяется вогнутая сторона, а это уже пахнет открытием, ибо придется менять представления. Первые наблюдения такого рода были сделаны в начале 80-х годов в Одесском университете А.М. Дьяченко и его аспирантом Г.В. Беренштейном, но парадоксальные результаты повисли в воздухе. На одной из конференций А.М. Дьяченко пригласил меня приехать в Одессу, чтобы разобраться на месте. При более тесном знакомстве выяснилось, что у нас есть и другие точки соприкосновения. Как ни удивительно, наше сотрудничество началось с работ по смачиванию на деформируемых поверхностях [104, 105] (эти ссылки дополняют литературу по открытию анизотропии смачивания). Но работы по растворению изогнутой пластинки KCl продолжались. В частности, было установлено, что не только скорость растворения, но и равновесная растворимость для двух сторон пластинки имеет разные значения. Очевидно, в этом деле имелся какой-то неучтенный фактор, и вскоре выяснилось, что им является не что иное, как поверхностное натяжение.

Здесь необходимы уточнения. Во-первых, имея в виду дуализм поверхностного натяжения твердого тела, нужно отметить, что речь идет о механическом (силовом) поверхностном натяжении. Во-вторых, поскольку в равновесии с раствором находится не весь поверхностный слой, а только его монослой, строго говоря, имеется в виду не все поверхностное натяжение (которое является избыточной величиной), а только напряжение, относящееся к поверхностному монослою твердого тела. Фактически, мы здесь отказываемся от метода гиббсовых избытков и переходим к рассмотрению реальных величин монослоя (хотя разница тут невелика: известно, что вклад монослоя в поверхностное натяжение может достигать 90%). И еще нужно учесть, что для твердого тела механическое поверхностное натяжение γ может иметь любой знак. Термодинамическое поверхностное натяжение σ всегда положительно по условиям устойчивости (доказано Гиббсом). Поскольку для жидкости $\gamma = \sigma$, то для жидкости и γ всегда положительно.

Учет поверхностного натяжения меняет всю картину сложившихся представлений. Прежде всего, это касается механики, точнее классической теории упругости. Ее ахиллесовой пятой является постулат об отсутствии напряжений в теле, не подверженном каким-либо внешним воздействиям. В действительности тело ограниченных размеров может своими собственными молекулярными силами создавать внутренние напряжения у поверхности. Так возникает поверхностное напряжение с. Если обратиться теперь к изогнутой пластине, то на одной стороне поверхностное натяжение будет складываться с возникающим напряжением изгиба, а на другой, где напряжение противоположно по знаку, оно будет вычитаться из поверхностного натяжения. Тем самым нарушается симметрия (диктуемая законом Гука) и обнаруживается механохимический эффект знака деформации. Суммарные напряжения, деформации и изменения химических потенциалов будут разными на разных сторонах пластинки, а потому и скорость их растворения будет разной. Конкретно же сказать, какая сторона будет растворяться быстрее, можно будет после того, как установлен знак механического поверхностного натяжения материала пластинки (обычно этот знак неизвестен).

Сформулируем кратко теорию явления. После того, как построены термодинамические основы механохимии [75, 100, 101], сделать это значительно проще, чем в нашей первоначальной публикации [106]. Будем исходить из общего соотношения, связывающего тензор химического потенциала идеально упругого твердого тела (компонент *j*, для простоты считаем, что тело не содержит подвижных компонентов) с тензорами напряжения и деформации при заданной температуре

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

$$d\mu_{j(rr)} = v_{j} \left[\sum_{l,m=1}^{3} (E_{lm} - \delta_{lm} E_{rr}) de_{lm} - dE_{rr} \right], (r = 1, 2, 3), (79)$$

гле лиагональная составляющая тензора химического потенциала неподвижного компонента в направлении r µ_{j(rr)} дана как функция компонент тензоров напряжений E_{lm} и деформации e_{lm} (v_i – молекулярный объем). Уравнение (79) относится к объемной фазе и указывает, что химический потенциал в выбранном направлении зависит от напряжений не только в данном, но во всех других направлениях. Поскольку растворение происходит с поверхности и определяется состоянием поверхностного монослоя твердого тела, нет смысла переходить к поверхностным избыткам (эта операция нивелирует монослой и потому нежелательна). Нужно просто применить уравнение (79) к монослою, а в качестве направления r выбрать нормаль к поверхности (r = 3, 1 и 2 – направления вдоль поверхности). Тогда Е₃₃ – нормальное напряжение в окружающей среде (например, атмосферное давление со знаком «минус»), а $\mu_{i(33)}$ – единственная практически важная составляющая химического потенциала, с которой только мы и имеем дело (можно забыть о тензорном характере химического потенциала и воспринимать ее как скаляр). Что касается поверхностного натяжения, то, вместо него, в поверхностном монослое существует реальное, избыточное по отношению к внешней среде, тангенциальное напряжение с (для простоты рассматриваем двумерно изотропный случай). Если к поверхности тела прилагаются внешние напряжения, то они складываются с ζ и влияют на растворение, в чем и состоит механохимический эффект.

Рассмотрим растворение изогнутой (в направлении 1) упругой изотропной пластинки. Интегрирование (79) при постоянстве внешнего давления ($dE_{33} = 0$) дает следующее выражение для химического потенциала выпуклой поверхности [100]:

$$\mu_{j(33)} = \mu_{j(33)0} + v_j (1 - \kappa) \varsigma e_{11} + v_j \lambda e_{11}^2, \qquad (80)$$

где к и λ – упругие константы, а индекс «0» относится к недеформированному состоянию. В тех же обозначениях для вогнутой поверхности имеем:

$$\mu_{j(33)} = \mu_{j(33)0} - v_j (1 - \kappa) \varsigma e_{11} + v_j \lambda e_{11}^2.$$
(81)

Из сравнения выражений (80) и (81) видно, что химический потенциал вещества пластинки, а, значит, и скорость растворения и растворимость, будут разными для выпуклой и вогнутой сторон, причем эта разница обусловлена исключительно наличием поверхностного напряжения ζ .

Вычитая выражение (81) из уравнения (80), находим

$$\Delta \mu_{i(33)} = 2\nu_i (1 - \kappa) \varsigma e_{11}, \tag{82}$$

где Δ означает разность для выпуклой и вогнутой сторон. Из выражения (82) видно, что преобладание одной из сторон зависит от знака поверхностного напряжения: скорость растворения и растворимость будут выше на выпуклой стороне, если $\zeta > 0$, и на вогнутой, если $\zeta < 0$. В тех случаях, когда на границе твердого тела возникает двойной электрический слой (например, при контакте ионного кристалла с водой), можно ожидать отрицательного поверхностного напряжения, поскольку поверхностный монослой твердого тела будет играть роль одной из обкладок, в которой одноименно заряженные частицы взаимно отталкиваются. Такой результат и был получен для монокристаллических пластинок КСІ [106]. Аналогичное исследование было проведено по растворению стекла и кремния в растворах HF и KOH соответственно [107]. Заметим, что выражение (82) не только предсказывает знак, но и позволяет непосредственно оценить величину с, поскольку левая часть выражения (82) легко определяется из опытов по растворимости. Разработаны схемы расчетов и при использовании кинетических экспериментов (тогда с находится по разности скоростей растворения противоположных сторон изогнутой пластинки) [108]. Таким методом, например, была найдена величина $\zeta = 4.7 \times 10^8$ Па при исследовании растворения изогнутой стеклянной пластинки в 18%-ном растворе HF [109].

6.4. Эффект знака деформации в явлениях коррозии под напряжением

Это открытие [110, 111] родственно описанному выше и было предпринято под его влиянием. В качестве примера можно было провести исследование любой твердотельной поверхностной химической реакции, но мы выбрали коррозию

металлов по двум соображениям. Во-первых, это огромное прикладное значение коррозии и, в частности коррозии под напряжением, связанное с прямыми финансовыми затратами, а самых разных областях человеческой деятельности. Во-вторых, по коррозии под напряжением уже собран значительный научный материал (см., например, [112]) и установлены некоторые закономерности. В частности, определено, что любая деформация металла увеличивает скорость коррозии. С термодинамической точки зрения это очевидно. Еще Гиббс показал, что в условиях постоянства давления химический потенциал твердого тела задается плотностью свободной энергии, а любая деформация ее увеличивает.

В общем случае коррозию можно понимать как постепенное разрушение материала в ходе химических реакций, возникающих при контакте материала с окружающей средой. Типичным примером может служить анодное растворение железа (Fe = $Fe^{2+} + 2e$), сопровождаемое восстановлением водорода ($2H^+ + 2e = H_2$). Для такого процесса химическое сродство (точнее, его нормальная составляющая с индексом 33) имеет вид:

$$A_{33} = \mu_{\rm Fe(33)} - \mu_{\rm Fe^{2+}} - 2\mu_{\rm e}, \tag{83}$$

где µ_{Fe(33)} – химический потенциал (точнее, его нормальная составляющая) железа в твердом состоянии на поверхности образца, µ_{Fe}2+ - химический потенциал иона железа в растворе и µ_e - химический потенциал электрона. Величина µ_{Fe}2+ определяется составом раствора и не зависит от механического состояния твердого образца. Химический же потенциал электрона µ_е, хоть и относится к твердому телу, может регулироваться независимо от состояния решетки (например, путем задания электрического потенциала), так как электроны металла являются подвижным компонентом твердого тела. Таким образом, только химический потенциал µ_{Fe(33)} в правой части уравнения (83) испытывает непосредственное влияние деформации образца. Чем выше химический потенциал железа в твердом состоянии, тем больше химическое сродство, а, значит, и скорость перехода железа в раствор. Но химический потенциал, как уже было сказано, при постоянстве внешнего давления определяется плотностью свободной энергии. Отсюда и следует, что деформация материала всегда приводит к ускорению его коррозии.

Для изогнутой упругой пластинки в коррозионной среде аналогично выражениям (80) и (81) получаем

$$A_{33} = A_{330} \pm v_i (1 - \kappa) \varsigma e_{11} + v_i \lambda e_{11}^2, \qquad (84)$$

где в двойном знаке плюс соответствует выпуклой, а минус – вогнутой поверхности; все другие обозначения те же, что и в формуле (80).

Выражение (84) приводит к выводу о том, что, благодаря существованию поверхностного напряжения ζ , скорость коррозии различна на выпуклой и вогнутой сторонах пластинки. При $\zeta > 0$ должна быстрее корродировать выпуклая, а при $\zeta < 0$ – вогнутая сторона пластинки. Таким образом, формула (84) предсказывает влияние знака деформации на скорость коррозии материала. Экспериментально это открытие было сделано [110, 111] в стенах Института физической химии и электрохимии РАН. Поясним кратко суть эксперимента.

Для опытов брались пластинки нелегированной стали толщиной 0.1-1 мм и после фиксированного изгиба помещались в 35%-ный водный раствор HCl. Периодически проводилось взвешивание образца для контроля за его массой. Одна из сторон пластинки покрывалась защитным лаком, так что опыты с вогнутой и выпуклой сторонами проводились раздельно. Результат наблюдений при малых временах показан на рис. 7, из которого видно, что коррозия происходит быстрее на вогнутой стороне. Однако со временем положение меняется: эффект знака деформации претерпевает обращение, и более активной становится выпуклая сторона (рис. 8). Объяснение здесь тривиально: разрушение материала в процессе коррозии начинается с коррозионного растрескивания. Оно начинается, естественно, на выпуклой стороне и приводит к увеличению реальной поверхности и идущего от нее потока. Единственный вывод, который отсюда можно сделать, состоит в том, что исследование механохимического эффекта следует проводить при малых временах, когда разрушение материала еще не началось.

После первых публикаций [110, 111] были проведены детальные исследования механохимического эффекта знака деформации в явлениях

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022



Рис. 7. Зависимость уменьшения массы образца на единицу поверхности от времени для выпуклой (1) и вогнутой (2) сторон изогнутой стальной пластинки в 35%-ном растворе HCl. Наклон линий дает скорость коррозии [110].

коррозии под напряжением [113–115]. Экспериментальная работа проводилась как описанным выше весовым методом, так и водородным методом, в котором уменьшение массы металла в ходе коррозии определялось по объему выделившегося водорода. Именно этим методом в работе [115] не только был установлен сам механохимический эффект, но и сделана оценка поверхностного напряжения $\zeta = 5 \times 10^4$ МПа для сложнолегированной аустенитной стали по результатам опытов с изогнутой пластинкой в 3 М растворе HCl.

6.5. Механохимические эффекты в окислительно-восстановительных реакциях с участием железа

Наличие механохимического эффекта знака деформации проверялось и в ряде окислительно-восстановительных реакций с участием железа [116]. Особенность этого исследования состояла в том, что масса пластинки не снижалась, а, наоборот, увеличивалась за счет осаждения более тяжелых металлов (меди, серебра, свинца), причем опыты осуществлялись на модернизированной



Рис. 8. Обращение эффекта знака деформации. Кривые зависимости уменьшения массы образца на единицу поверхности от времени для вогнутой (*1*) и выпуклой (*2*) сторон изогнутой стальной пластинки в 35%-ном растворе HCl [110].

установке, позволяющей проводить три измерения массы пластинки или раствора в секунду с автоматической регистрацией на компьютере [113, 117]. Нужно также отметить, что использовались разные сорта стали, включая сталь с пониженным содержанием углерода. Последняя вызывает особый интерес по двум причинам. Во-первых, используя сталь вместо железа в угоду требованиям механики в отношении упругости, мы действуем в ущерб химическим требованиям чистоты реактива. Для химии, чем меньше примесей в железе, тем лучше. Во-вторых, сталь с минимальным содержанием углерода уже обнаруживает признаки пластичности, а это уменьшает растрескивание пластинки на выпуклой стороне, которое мешает выявлению механохимического эффекта.

Целью работ являлось исследование эффекта знака деформации в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих на поверхности стальных пластинок при их контакте с водными растворами солей других металлов. Рассмотрим в качестве примера окислительно-восстановительной реакции взаимодействие железа и нитрата серебра. При соприкосновении железа с раствором AgNO₃ происходит реакция

$$Fe + 2Ag^+ = Fe^{2+} + 2Ag.$$
 (85)

Здесь восстановитель – железо – отдает электроны, и ионы Fe²⁺, гидратируясь, переходят в раствор. Окислитель – ион серебра – принимает электрон, восстанавливаясь до нулевой валентности:

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag\downarrow.$$
 (86)

Обе элементарные реакции протекают в месте соприкосновения железа с раствором, так что электроны непосредственно переходят от железа к ионам серебра.

Как и для любой другой химической реакции, скорость окислительно-восстановительного процесса определяется его химическим сродством, которое представляет собой комбинацию химических (электрохимических) потенциалов, соответствующую стехиометрии реакции. Для окислительно-восстановительной реакции (85) химическое сродство дается выражением

$$A = \mu_{\rm Fe} + 2\mu_{\rm Ag^+} - \mu_{\rm Fe^{2+}} - 2\mu_{\rm Ag}.$$
 (87)

Посмотрим, как напряжение в стальных пластинках влияет на химическое сродство (87). Очевидно, искусственно создаваемое напряжение может влиять лишь на твердотельную часть системы и не затрагивает ионы, находящиеся в растворе. Таких членов в правой части выражения (87) два: μ_{Fe} и $-2\mu_{Ag}$, но на начальном этапе процесса влияние второго ничтожно. При контакте металла с водой образуется двойной электрический слой: ионы железа частично переходят в раствор, а остающиеся у поверхности со стороны твердой фазы избыточные электроны создают (ввиду их взаимного отталкивания) отрицательное напряжение (положительное двумерное давление) в поверхностном монослое и отрицательный вклад в поверхностное натяжение твердого тела. Это ведет к росту химического потенциала µ_{Fe} и химического сродства (87). При изгибе пластинки на сжатой (вогнутой) стороне отрицательное поверхностное напряжение усиливается, а химическое сродство (87) возрастает еще больше. Для растянутой (выпуклой) стороны ситуация обратная, а это значит, что скорость перехода железа в раствор должна



Рис. 9. Зависимость относительной массы M/M_0 10%-ного раствора AgNO₃ от времени *t* при осаждении серебра на вогнутой (*1*) и выпуклой (*2*) сторонах изогнутых пластинок малоуглеродистой стали [116].

быть на вогнутой стороне пластинки выше, чем на выпуклой.

Результат опыта с серебром, показанный на рис. 9, полностью подтверждает это предсказание. В опыте определялось изменение относительной массы раствора M/M_0 (M_0 – начальное значение массы раствора M), которая уменьшается в ходе эксперимента. Исследование проводилось с пластинками стали с пониженным содержанием углерода, что помогло избежать растрескивания выпуклой стороны пластинки и выявить механо-химический эффект в чистом виде.

6.6. Механохимический эффект знака деформации в явлениях смачивания

Все описанные выше открытия, связанные с эффектом знака деформации, получили свое объяснение благодаря существованию механического поверхностного натяжения у. Если мы теперь обратимся к явлению смачивания и уравнениям (26) и (27), где ү нет и в помине, то возникает вопрос: существует ли механохимический эффект знака деформации в явлениях смачивания? Исследования в этом направлении были начаты в работе [105] со смачивания монокристаллических пластинок кремния каплями воды. Статистическим анализом было обнаружено повышение краевого угла на 1° на выпуклой стороне изогнутой пластинки, но эффект знака деформации не изучался. При этом использовались довольно крупные капли (размером 1-2 мм), в какой-то мере уже искаженные грави-

Материал пластинки	Молярность раствора KCl	Наблюдаемый краевой угол θ, град		
		на выпуклой стороне	на вогнутой стороне	в отсутствие деформации
Оптическое стекло К-8	10-4	18±0.60	13±0.53	15±0.32
Покровное стекло для микроскопии	10 ⁻³	22±1.10	15±0.92	16±0.61
	10 ⁻²	33±1.70	30±0.82	31±1.12
	10 ⁻⁴	15±1.36	11±0.66	13±1.05
	10 ⁻³	16±1.12	12 ± 1.08	15±0.64
	10 ⁻²	20±1.09	16±1.39	18±0.71

Таблица 1. Значения краевых углов

тационным полем. Полное исследование механохимического эффекта знака деформации в явлениях смачивания было проведено в работе [118], которую и следует считать публикацией открытия. Смачивание наблюдалось при нанесении небольших (не более 0.7 мм) пузырьков на поверхность изогнутых стеклянных пластинок, помещенных в водный раствор KCl. Использовались образцы стекол двух типов: оптического стекла К-8 и покровного стекла для микроскопии. Замена же чистой воды на раствор электролита производилась для повышения точности измерений. Дело в том, что между пузырьком и твердой поверхностью образуется пленка, ширина которой для чистой воды максимальна, а для раствора электролита уменьшается с увеличением ионной силы раствора. Полученные значения краевых углов представлены в табл. 1. Они четко фиксируют наличие механохимического эффекта знака деформации в явлениях смачивания: на выпуклой поверхности краевой угол всегда больше, а на вогнутой – меньше, чем на недеформированной поверхности.

Для объяснения описанного явления в работе [118] была сформулирована следующая теория. Известна классическая формула Дюпре, которая определяет работу адгезии (точнее, работу разъединения) соприкасающихся фаз как

$$W = \sigma^{\rm SV} + \sigma^{\rm LV} - \sigma^{\rm SL}, \qquad (88)$$

где, как и в уравнении Юнга (26), σ – термодинамическое поверхностное натяжение, двойные индексы символизируют типы поверхностей. В сочетании с выражением (26) формула (88) дает

$$W = \sigma(1 + \cos \theta), \tag{89}$$

где $\sigma \equiv \sigma^{LV}$ – обычное поверхностное натяжение жидкости. Последнее всегда известно, а потому формула (89) однозначно связывает работу адгезии с краевым углом.

Поговорим теперь о работе адгезии. Очевидно, она тем выше, чем больше двумерная плотность числа молекул в монослое твердого тела. При растяжении поверхностного монослоя двумерная плотность молекул в направлении растяжения падает, но во взаимно перпендикулярном направлении растет. Однако, согласно коэффициенту Пуассона, этот рост лишь частично компенсирует падение плотности в направлении растяжения. В результате двумерная плотность числа молекул в поверхностном монослое падает при растяжении, а, следовательно, снижается и работа адгезии W. Аналогичные рассуждения для двумерного сжатия монослоя приводят к противоположному результату: при сжатии поверхностного монослоя работа адгезии возрастает. Обращаясь теперь к формуле (89), можем заключить, что при одноосном растяжении поверхности твердого тела соѕ в уменьшается, а краевой угол в увеличивается. Соответственно, при одноосном сжатии соѕв растет, а краевой угол θ снижается. При изгибе твердой пластинки ее выпуклая сторона испытывает растяжение, а вогнутая-сжатие. Тогда мы можем сказать, что краевой угол на выпуклой стороне пластинки должен быть больше, а на вогнутой – меньше, чем на недеформированной поверхности. Иными словами, смачиваемость твердого тела на вогнутой стороне пластинки лучше, чем на выпуклой. Данные табл. 1 полностью соответствуют этому заключению.
7. ДРУГИЕ НОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

7.1. Сильная зависимость краевого угла от давления в жидкости

Наряду с температурой давление является одним из основных параметров состояния жидкостей, но интерес к температурной зависимости неизмеримо больше, чем к зависимости от давления. Это связано с тем, что жидкости уже обладают довольно высоким (порядка 10⁴ ат) внутренним давлением, а потому применение обычных давлений (порядка нескольких атмосфер) в них (включая и поверхностные слои) ничего не меняет. Иными словами, зависимость от давления какого-то свойства жидкости неинтересна, потому что ничтожна. А теперь позвольте процитировать работу [119]: «Открытие здесь больших эффектов было бы сенсацией, но именно об этом и сообщается в данной работе, посвященной изучению краевого угла пузырька в жидкости при его прилипании к стенке сосуда. Как обнаружилось, изменение давления жидкости в пределах от одной до двух атмосфер смещает краевой угол на величины, далеко выходящие за пределы погрешностей». Для иллюстрации приведем рис. 10 из последующей публикации [120], где фиксируется изменение на 15-20° краевого угла воды на поверхностях кремния при повышении давления воды на 1 ат.

Для объяснения этого эффекта понадобятся два термодинамических соотношения: уравнение Юнга и уравнения адсорбции Гиббса. В условиях опыта все величины в уравнении (27), кроме σ_{SV} и соѕ θ , являются почти постоянными, так что изменение соѕ θ можно определить по изменению σ_{SV} . Как уже отмечалось, при посадке пузырька на твердую поверхность внутри жидкости на границе SV остается тонкая пленка жидкости (в нашем случае воды). Никто не запрещал рассматривать ее как адсорбционную пленку воды на поверхности SV, к которой можно применить уравнения адсорбции Гиббса. Обращаясь к формуле (47) и считая твердое тело недеформируемым, приходим к соотношению

$$d\sigma_{\rm sv} \approx -\Gamma d\mu, \tag{90}$$

где Г и µ – адсорбция и химический потенциал воды. При постоянстве температуры уравнение ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022



Рис. 10. Зависимость краевого угла θ от давления воды *р* для пузырька на полированной поверхности чистого кремния (*1*) и на ней же после небольшой гидрофобизации (*2*) [120].

Гиббса–Дюгема для однокомпонентной жидкости дает

$$dp = \rho d\mu, \tag{91}$$

где ρ – плотность жидкости. Ввиду малой сжимаемости жидкости вдали от критической точки величину ρ можно считать практически постоянной, а величины dp и $d\mu$ – пропорциональными друг другу согласно формуле (91). После подстановки выражения (91) в уравнение (90) получаем

$$d\sigma_{\rm sv} \approx -\tau dp,$$
 (92)

где τ – толщина смачивающей пленки ввиду соотношения $\tau \approx \Gamma/\rho$. Из выражения (92) видно, что с повышением давления в жидкости термодинамическое поверхностное натяжение твердого тела снижается. Соответственно, уравнению Юнга уменьшается косинус краевого угла, а сам угол увеличивается, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, уравнение (92) уже дает качественное объяснение полученным данным.

7.2. Температурный пиннинг сидячего пузырька

«Пиннинг» (в пер. с англ. «пришпиливание») – сравнительно новый термин коллоидной науки, от-



Рис. 11. Пиннинг сидячего пузырька: *h* и *r* – высота пузырька и радиус его основания, θ – краевой угол. Обозначение фаз: α – газ, β – жидкость, γ – твердое тело.

носящийся к внезапной остановке линии трехфазного контакта при растекании капли или распространении пузырька вдоль поверхности твердого тела, на котором они находятся. Природа пиннинга еще не окончательно ясна. Может быть, она связана с рельефом подложки (шероховатостью или мозаичностью поверхности), но это требует специального исследования. Для макроскопического, но малого (размером меньше 1 мм, если речь идет о пузырьке в воде) сидячего пузырька влиянием гравитационного поля на его форму можно пренебречь и считать его сферическим сегментом. Тогда геометрия задает краевой угол θ в виде:

$$\theta = 2 \arctan \frac{r}{h},\tag{93}$$

где r — радиус линии трехфазного контакта пузырька и h — его высота (рис. 11). В процессе роста пузырька все величины, стоящие в формуле (93), плавно изменяются. Если же r становится постоянным (что и есть проявление пиннинга), то видимый радиус линии трехфазного контакта газ —жидкость — твердое тело на какое-то время перестает быть параметром состояния. Линия застывает на месте, тогда как другие параметры пузырька продолжают меняться вместе с его объемом. При этом краевой угол уменьшается с увеличением размера пузырька (рис. 11).

Для изучения пиннинга в пузырях размер пузырька увеличивается искусственно путем накачивания в него газа через микрошприц [121]. Мы же использовали безконтактную методику, связан-



Рис. 12. Температурная зависимость краевого угла сидячего пузырька на гидрофильной поверхности кварца [123].

ную с повышением температуры, когда пузырек раздувается сам собой. Явление, которое тут наблюдалось, мы назвали температурным пиннингом [122]. С температурным пиннингом мы также столкнулись в работе [123], хотя она выполнялась с несколько другой целью - экспериментальной проверки температурной зависимости краевого угла, предсказанной в публикации [124]. В частности, там было показано, что на гидрофильной поверхности краевой угол должен увеличиваться с ростом температуры, а на гидрофобной поверхности, наоборот, уменьшаться. На рис. 12 в качестве примера приведена температурная зависимость краевого угла пузырька θ на границе кварц-вода. Диапазон краевого угла таков, что сразу видна гидрофильность поверхности, а для такого типа поверхностей работа [124] предсказывает рост краевого угла с температурой. Действительно. большинство точек на графике соответствует этому критерию. Однако первые три точки демонстрируют противоположную зависимость, что вызывает вопросы. Они снимаются, когда мы смотрим на рис. 13 – результат параллельного измерения радиуса линии трехфазного контакта в той же системе. Видно, что как раз первые три точки соответствуют температурному пиннингу, который в теории не предусматривался (поверхность считалась идеально гладкой).

r, MM



Рис. 13. Температурная зависимость радиуса *г* основания сидячего пузырька на гидрофильной поверхности кварца. Первые точки кривой демонстрируют температурный пиннинг [123].

В заключение приведем пример с гидрофобной поверхностью, на которой начальный краевой угол воды составлял 95° (рис. 14). Соединив экспериментальные точки линией, чтобы лучше видеть горизонтальные участки, мы обнаруживаем их в тройном числе. Таким образом, подытоживая наши данные, можно заключить, что температурный пиннинг встречается весьма часто и находит себе разнообразные проявления.

8. *Ј*-ПОТЕНЦИАЛ – МОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Как известно, в термодинамике среди важнейших величин различают характеристические функции и термодинамические потенциалы. Для первых пишутся фундаментальные уравнения, с помощью которых можно построить всю равновесную термодинамику и найти все термодинамические величины путем дифференцирования характеристических функций. Что же касается термодинамических потенциалов, то при определенных условиях (при постоянстве своих характеристических переменных) их изменение дает работу процесса. Термодинамика существовала как наука и до Гиббса, но была термодинамикой циклов, тогда как гиббсовская термодинамика



Рис. 14. Температурная зависимость радиуса основания сидячего пузырька на гидрофобной поверхности с начальным углом 95°. Три горизонтальных участка – температурный пиннинг [122].

есть термодинамика потенциалов. Работать с ней нужно следующим образом: посмотреть, при каких условиях совершается процесс, подобрать соответствующие характеристические переменные и делать вычисления с помощью их термодинамического потенциала. Уже отсюда следует, что термодинамических потенциалов должно быть несколько. Чем их больше, тем термодинамика лучше развита.

8.1. Термодинамические потенциалы для закрытых систем

Каждый термодинамический потенциал является характеристической функцией, но не наоборот. Скажем, энтропия – характеристическая функция, но отнюдь не термодинамический потенциал (она даже не имеет размерность энергии). Все термодинамические потенциалы – производные от внутренней энергии. Она является главным термодинамическим потенциалом *U*, для которого равновесное фундаментальное уравнение записывается как совместная формулировка первого и второго начал [125]:

$$\delta U = T\delta S + \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{u}) dA + \delta W, \qquad (94)$$

где *S* – энтропия системы, *T* – абсолютная температура, Р – локальный вектор внешней силы, приложенной к единице внешней поверхности системы (такая сила называется напряжением), и – локальный вектор смещения поверхности (точка означает скалярное произведение этих двух векторов, что дает элементарную работу смещения единичной поверхности), А – площадь поверхности и (А) – символ самой замкнутой поверхности системы, по которой производится интегрирование. Второе слагаемое в правой части (94) отражает механическую работу внешних контактных сил. Если система окружена однородной внешней средой (например, атмосферой) с давлением р (давление и напряжение всегда противоположны по знаку), то оно сводится к известному выражению -pdV, где V-объем системы. Третье слагаемое δW отражает любую другую работу. Таким образом, все выражение (94) передает смысл первого начала термодинамики, который состоит в том, что увеличение энергии системы достигается поступлением тепла и совершением работы над системой внешними телами. Из выражения (94) вытекает условие (N_i – число молекул компонента *i* в системе) [125]

$$\delta U = \delta W \ (\delta S = 0, \, \delta \mathbf{u} = 0, \, \delta N_i = 0), \tag{95}$$

которое свидетельствует о том, что внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом при условии, что энтропия, границы системы и количества всех компонентов фиксированы. А что будет, если эти условия не выполняются? Будет ли при этом меняться энергия? Конечно, будет и останется важной характеристикой вещества, но при этом она уже не будет отражать работу процесса и в этом отношении утратит свое определяющее значение. Не всегда важна энергия, но всегда важна работа.

Напомним вкратце другие термодинамические потенциалы для закрытых систем. Свободная энергия *F* (когда-то свободная энергия Гельмгольца, но имя давно уже выпало из названия) определяется как

$$F \equiv U - TS, \tag{96}$$

где слагаемое *TS* квалифицируется как связанная энергия.

Из выражений (94) и (96) приходим к уравнению

$$\delta F = -S\delta T + \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{u}) dA + \delta W, \qquad (97)$$

и условию

$$\delta F = \delta W \left(\delta T = 0, \, \delta \mathbf{u} = 0, \, \delta N_i = 0 \right), \tag{98}$$

откуда следует, что свободная энергия является термодинамическим потенциалом при постоянстве температуры, границ системы и количеств всех компонентов. Как термодинамический потенциал свободная энергия более практична по сравнению с энергией, поскольку с изотермическими процессами легче и чаще приходится иметь дело, чем с адиабатическими.

Переходим к энергии Гиббса. На заре моих занятий термодинамикой она называлась «термодинамическим потенциалом Гиббса» [69] или «свободной энергией Гиббса» и определялась для однородных флюидных систем как

$$G \equiv F + pV \equiv U - TS + pV. \tag{99}$$

Теперь, обращаясь к случаю произвольной системы, можем определить энергию Гиббса, как [125]

$$G \equiv U - TS - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA.$$
(100)

Из выражений (97) и (100) находим

$$\delta G \equiv -S\delta T - \oint_{(A)} (\delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA + \delta W, \qquad (101)$$

откуда следует условие

$$\delta G = \delta W \left(\delta T = 0, \, \delta \mathbf{P} = 0, \, \delta N_i = 0 \right) \tag{102}$$

характеризующее энергию Гиббса как термодинамический потенциал при постоянстве температуры, всех внешних сил, приложенных к системе, и количеств всех компонентов. Если единственной внешней силой является атмосферное давление, то при его постоянстве (в пределах лабораторного опыта) и заданной температуре энергия Гиббса в форме (99) оказывается единственно подходящей для расчета работы. Это наиболее популярный термодинамический потенциал.

Осталась энтальпия *H*, широко известная как тепловая функция. Однако, как было показано в работе [125], и она может играть роль термодинамического потенциала. Для флюидных систем энтальпия определяется как

```
ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022
```

$$H \equiv U + pV. \tag{103}$$

По аналогии с выражением (100) можно определить энтальпию для тела любой природы и с произвольным распределением внешних сил на нем как

$$H \equiv U - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA.$$
(104)

Варьируя выражение (104) и подставляя туда уравнение (94), находим соотношение

$$\delta H \equiv T \delta S - \oint_{(A)} (\delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA + \delta W, \qquad (105)$$

из которого следует условие (напоминаем, что речь идет о закрытой системе).

$$\delta H = \delta W \ (\delta S = 0, \, \delta \mathbf{P} = 0, \, \delta N_i = 0). \tag{106}$$

Условие свидетельствует, что энтальпия действительно может быть термодинамическим потенциалом, когда энтропия, все внешние силы и количества всех компонентов закреплены.

8.2. Открытые системы. Большой термодинамический потенциал

В открытых системах появляется еще один вид работы – перенос вещества из окружающей среды в рассматриваемую систему и обратно, что, очевидно, сказывается на внутренней энергии системы. Помимо этого, благодаря обмену веществом появляется механизм воздействия на химические потенциалы и создания состояний с фиксированными химическими потенциалами. Однако такому воздействию доступны лишь флюидные системы, в которых свободная миграция молекул обеспечивает выравнивание химических потенциалов. Для открытой флюидной системы равенство (94) принимает следующий вид:

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \sum_{i} \mu_{i} \delta N_{i} + \delta W, \qquad (107)$$

где μ_i – химический потенциал компонента *i*. Мы по-прежнему видим, что условие (95) (со смягчением постоянства **u** на постоянство объема *V*) выполняется, и внутренняя энергия может быть термодинамическим потенциалом лишь для закрытой системы.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

Все четыре описанных термодинамических потенциала имеются в работе Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ» (1876 г.) [83, 84]. Чтобы перейти к пятому, нужно вспомнить, что после этой работы Гиббс занялся статистической механикой, где также рассматривались закрытые и открытые системы. Последним соответствует термодинамический потенциал

$$\Omega \equiv U - TS - \sum_{i} \mu_{i} N_{i} \equiv F - \sum_{i} \mu_{i} N_{i}.$$
 (108)

Поскольку эта функция непосредственно связана с большим каноническим распределением Гиббса, я когда-то стал называть ее «большим» (grand) термодинамическим потенциалом, хотя раньше такого названия не встречал. Возможно, кто-то все-таки это сделал раньше, но какое это имеет значение? Ведь придумать новое название (боюсь, что «энергия Гиббса» – тоже мое изобретение) – это не значит сделать открытие. Важно, что термин прижился (по крайней мере, в Петербургской термодинамической школе).

Варьируя выражение (108) и подставляя туда равенство (107), приходим к выражению

$$\delta\Omega = -S\delta T - p\delta V - \sum_{i} N_i \delta\mu_i + \delta W_.$$
(109)

Из выражения (109) следует условие

$$\delta\Omega = \delta W \ (\delta T = 0, \ \delta V = 0, \ \delta\mu_i = 0), \tag{110}$$

показывающее, что большой термодинамический потенциал пригоден для вычисления работы при постоянстве температуры, объема и химических потенциалов компонентов системы. При введении большого термодинамического потенциала предполагалось, что будут фиксированы все химические потенциалы, но возможен и более тонкий подход. Так, может оказаться, что часть компонентов системы находится в твердом состоянии, и для них закрепление химических потенциалов невозможно, тогда как другая часть компонентов свободно мигрирует в системе, и их химические потенциалы могут контролироваться. Для таких случаев вводятся так называемые «гибридные» термодинамические потенциалы, не имеющие специальных названий, но исправно работающие (см. ниже).

Все пять указанных термодинамических потенциалов являются одновременно и характеристическими функциями тех самых переменных, при закреплении которых они дают работу процесса Их полные дифференциалы (запишем их для флюидных систем и в отсутствие других внешних сил, кроме давления) образуют систему фундаментальных уравнений

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_i dN_i, \qquad (111)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dN_{i}, \qquad (112)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i} \mu_i dN_i, \qquad (113)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i} \mu_{i} dN_{i}, \qquad (114)$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_{i} N_i d\mu_i.$$
(115)

Интегрирование фундаментальных уравнений (111)–(115) при заданном физическом состоянии системы, дает явные выражения для самих термодинамических потенциалов (интегральные фундаментальные уравнения)

$$U = TS - pV + \sum_{i} \mu_i N_i, \qquad (116)$$

$$F = -pV + \sum_{i} \mu_i N_i, \qquad (117)$$

$$G = \sum_{i} \mu_i N_i, \tag{118}$$

$$H = TS + \sum_{i} \mu_i N_i, \qquad (119)$$

$$\Omega = -pV. \tag{120}$$

Приведенные выше фундаментальные уравнения соответствуют принципу равновесия Гиббса, сформулированному как принцип максимума энтропии или минимума термодинамических потенциалов. Для флюидных систем это выражается набором эквивалентных условий [125]:

$$(dU)_{S,V,N_i} = 0, (121)$$

$$(dF)_{T,V,N_i} = 0, (122)$$

$$(dG)_{T,p,N_i} = 0,$$
 (123)

$$(dH)_{S,p,N_i} = 0,$$
 (124)

$$(d\Omega)_{T,V,\mu_i} = 0. \tag{125}$$

В терминах энергии и свободной энергии принцип равновесия применим и к твердым телам при условии, что постоянство объема заменяется неизменностью границ системы во всех направлениях.

8.3. Модифицированные (гибридные) термодинамические потенциалы

Теперь посмотрим на простейшие выражения пяти известных термодинамических потенциалов (116)-(120) и заметим, что введение каждого термодинамического потенциала связано с удалением одного или нескольких слагаемых в выражении для энергии (116). Если слагаемые однотипны (например, слагаемые с химическими потенциалами), а удаляется только часть из них, то образуются модифицированные (гибридные) термодинамические потенциалы. Особенно они характерны для твердого тела [73], где всегда имеются неподвижные компоненты (образующие решетку), но могут присутствовать и подвижные компоненты (индексы ј и і соответственно). Например, выражение для свободной энергии изотропного (чтобы не иметь дело с тензорными выражениями) аморфного (с беспорядочной решеткой) твердого тела имеет вид

$$F = -pV + \sum_{j} \mu_j N_j + \sum_{i} \mu_i N_i.$$
(126)

Введем новый термодинамический потенциал по схеме

$$\tilde{F} \equiv F - \sum_{i} \mu_{i} N_{i} = -pV + \sum_{j} \mu_{j} N_{j} \equiv \Omega + \sum_{j} \mu_{j} N_{j} \equiv \tilde{\Omega}.$$
(127)

Модифицированная свободная энергия \tilde{F} является гибридным термодинамическим потенциалом, который обладает свойствами свободной энергии по отношению к неподвижным компонентам твердого тела и свойствами большого термодинамического потенциала по отношению к подвижным компонентам. Эту функцию можно также называть модифицированным большим термодинамическим потенциалом и обозначать $\tilde{\Omega}$, как показано в формуле (127).

8.4. Определение Ј-потенциала

Поговорив о существующих пяти термодинамических потенциалах и их модификациях, мы

тем самым определили фон, на котором состоялось открытие шестого [126, 127]. Все приведенные выше соотношения относятся к гомогенной (однофазной) флюидной системе. Опускаясь в ряду выражений (116)–(120), мы приходим к выражению (120) для большого термодинамического потенциала всего лишь с одним слагаемым –*pV*. Казалось бы, дальше ехать некуда. Ведь если мы определим некий термодинамический *J*-потенциал по формуле

$$J \equiv \Omega + pV, \tag{128}$$

то получим нуль. Но ведь это только для гомогенных систем! Вот здесь и пришла пора менять сложившиеся представления. Нигде не оговаривалось, но всегда подразумевалось, что любой термодинамический потенциал должен быть применим к гомогенным системам. *J*-потенциал этому условию не удовлетворяет, но, если он будет хорош для гетерогенных систем, то почему его не использовать? В термодинамике поверхностей вообще не бывает гомогенных систем, ибо там, где есть поверхности, должно быть не менее двух фаз. Можно сказать поэтому, что *J*-потенциал как бы специально создан для коллоидной науки.

Определение (128) применимо к флюидным капиллярным системам, для которых фундаментальное уравнение для большого термодинамического потенциала имеет следующий вид:

$$d\Omega = -SdT - \sum_{i} N_i d\mu_i - pdV + \sum_{s} \gamma^s dA^s + \sum_{t} \tau^t dL^t, \quad (129)$$

где $\gamma^s = \sigma^s$ – поверхностное натяжение для поверхности с площадью A^s и $\tau^t = \kappa^t$ – линейное натяжение для линии длиной L^t (*s* и *t* – порядковые номера). Дифференцируя (128) с подстановкой (129), получаем фундаментальное уравнение для *J*-потенциала

$$dJ = -SdT - \sum_{i} N_i d\mu_i + V dp + \sum_{s} \gamma^s dA^s + \sum_{t} \tau^t dL^t, \quad (130)$$

где, напоминаем, *p* – внешнее давление для рассматриваемой системы. Знатоки термодинамики скажут, что первые три члена в правой части выражения (130) должны взаимно уничтожаться по уравнению Гиббса–Дюгема, но это верно только в случае, когда все поверхности плоские и давление везде одинаково. В этом случае или же при посто-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

янстве температуры, внешнего давления и химических потенциалов уравнение (130) упрощается к форме

$$dJ = \sum_{s} \gamma^{s} dA^{s} + \sum_{t} \tau^{t} dL^{t}, \qquad (131)$$

что очень удобно для термодинамики поверхностей. Интегрирование уравнения (131) при постоянстве интенсивных параметров дает интегральное фундаментальное уравнение для *J*-потенциала

$$dJ = \sum_{s} \gamma^{s} A^{s} + \sum_{t} \tau^{t} L^{t}, \qquad (132)$$

сам вид которого подтверждает значение *J*-потенциала для коллоидной науки.

Чтобы сформулировать принцип равновесия в терминах *J*-потенциала, представим, что вся гетерогенная система в целом окружена однородной средой с давлением *p*, которое, таким образом, является внешним давлением для нашей системы. Тогда для большого термодинамического потенциала принцип равновесия формулируется в виде (125), откуда с учетом выражения (128) находим

$$(dJ)_{T,p,u_i} = 0. (133)$$

Это и есть принцип равновесия для *J*-потенциала во флюидной системе. В частности, при наличии плоских поверхностей подстановка уравнения (131) в выражение (133) дает

$$\sum_{s} \gamma^{s} dA^{s} + \sum_{t} \tau^{t} dL^{t} = 0$$
(134)

для всех поверхностей и линий, не пересекающих границу системы.

Приведенные соотношения относились к флюидным системам. В самом же общем случае, включая и твердые тела, *J*-потенциал можно определить следующим образом:

$$J \equiv \Omega - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA, \qquad (135)$$

где **Р** – внешняя сила на единицу площади *А* поверхности системы (*A*) как функция положения на поверхности, **u** – локальный вектор смещения поверхности; интегрирование производится по всей замкнутой поверхности системы. Заметим, что натяжения поверхностей и линий, пересекающих границу системы, сами становятся внешними силами, но во избежание недоразумений (вплоть до обращения *J*-потенциала в нуль даже для гетерогенных систем) лучше с самого начала условиться, что такие силы в величину **P** не входят, хотя в ряде специальных задач возможен и другой подход. Наличие внешних сил приводит к формированию поля тензора напряжений $\hat{E}(x, y, z)$ внутри системы. Математически оба формализма связаны соотношением

$$\oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA = \iiint_{(V)} (\hat{E} : \hat{e}) dx dy dz, \qquad (136)$$

где \hat{e} – тензор деформации, а двоеточие означает бискалярное произведение тензоров.

В случае твердого тела с одним неподвижным (индекс j) и подвижными (индекс i) компонентами выражение для большого термодинамического потенциала Ω в равенстве (135) можно записать как [128]

$$\Omega = F - \sum_{i} \mu_{i} N_{i} - \mu_{j}^{\beta} N_{j} = F - \sum_{i} \mu_{i} N_{i} - \mu_{j(nn)}^{\alpha} N_{j}, \quad (137)$$

где индекс α относится к твердой фазе, а β – к реальной или воображаемой флюидной фазе, находящейся в равновесии с фазой α . Величина μ_j^{β} является химическим потенциалом компонента *j* в растворе, тогда как величина $\mu_j^{\alpha}_{(nn)}$ представляет собой нормальную к поверхности составляющую тензора химического потенциала компонента *j* в твердой фазе. Эти два химических потенциала связаны условием равновесия Гиббса для плоской границы макроскопического твердого тела с жид-костью

$$\mu_{j(nn)}^{\alpha} = \mu_j^{\beta}. \tag{138}$$

Напомним, что, как было показано в работе [89], в соответствии с формулой (65) равенство (138) действует и для наночастиц, если его левая часть относится к поверхностному монослою частицы. Принцип равновесия для *J*-потенциала (135) записывается в виде

$$\left(\delta J\right)_{T,P,\mu_i,\mu_j(nn)} = 0. \tag{139}$$

Существенной чертой определения (137), а, следовательно, и определения *J*-потенциала (135), является привязка к определенной поверхности, через которую твердое тело может растворяться или испаряться. Если тело находится в анизотропном состоянии и имеет несколько поверхностей разной ориентации (а, возможно, и разной природы), то и определений Ω будет несколько, а, следовательно, *J*-потенциал (135) будет определяться неоднозначно. Это неудобство можно обойти путем введения гибридного *J*-потенциала.

8.5. Гибридный Ј-потенциал

Гибридный *J*-потенциал (обозначим его *J*) можно определить как

$$\tilde{J} \equiv \tilde{\Omega} - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA, \qquad (140)$$

где $\tilde{\Omega}$ – гибридная функция (127), которая играет роль большого термодинамического потенциала только в отношении подвижных компонентов, а в отношении неподвижных компонентов твердого тела выступает в роли свободной энергии. Соответственно в качестве переменных выступают составляющие массового тензора смещения неподвижного компонента \hat{N}_j [43], а не тензора химического потенциала $\hat{\mu}_j$. В сравнении с выражением (139) принцип равновесия формулируется для гибридного *J*-потенциала следующим образом:

$$\left(\delta \tilde{J}\right)_{T,P,\mu_i,\hat{N}_j} = 0.$$
(141)

Фундаментальные уравнения для \tilde{J} легко выводятся из уравнений для свободной энергии. В случае однородной фазы α в анизотропном состоянии имеем [42]

$$dF^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}(\hat{E}^{\alpha}:d\hat{e}^{\alpha}) + \mu_{j}^{\alpha}:d\hat{N}_{j}^{\alpha} + \sum_{i}\mu_{i}dN_{i}^{\alpha}.$$
 (142)

Интегрирование (142) вдоль любого из главных направлений *k* дает

$$F^{\alpha} = E_k^{\alpha} V^{\alpha} + \mu_{j(k)}^{\alpha} N_j^{\alpha} + \sum_i \mu_i N_i^{\alpha}.$$
 (143)

Если теперь мы упростим определение (140) к виду (с учетом условия равновесия $P = E_k$)

$$\tilde{J} \equiv \tilde{\Omega} - PV = \tilde{\Omega} - E_k V, \qquad (144)$$

то из выражений (140), (143) и (144) получим

$$\tilde{J}^{\alpha} = \mu^{\alpha}_{j(k)} N^{\alpha}_{j} . \tag{145}$$

Отсюда видно, что, гибридный *J*-потенциал объемной фазы отличен от нуля. Используя теперь выражения (142) и (144), запишем фундаментальное уравнение объемной фазы в терминах гибридного *J*-потенциала:

$$d\tilde{J}^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}(\hat{E}^{\alpha} - \hat{1}E_{k}^{\alpha}):d\hat{e}^{\alpha}$$
$$-V^{\alpha}dP + \hat{\mu}_{j}:d\hat{N}_{j} - \sum_{i}N_{i}d\mu_{i}.$$
(146)

Посмотрим теперь, как выглядит гиббсовский поверхностный избыток гибридного *J*-потенциала (для обозначения избыточных поверхностных величин будем добавлять черту сверху). Переходя к межфазной поверхности, прежде всего, отметим, что, ввиду нулевого избытка последнего слагаемого в (144), избытки функций \tilde{J} и $\tilde{\Omega}$ совпадают: $\tilde{J} = \tilde{\Omega}$. Соотношения же для $\tilde{\Omega}$ хорошо изучены [42] и приводят к соотношению

$$\overline{\tilde{J}} = \overline{\tilde{\Omega}} = \sigma A, \tag{147}$$

которое, однако, выполняется только в том случае, если в качество разделяющей поверхности взята эквимолекулярная поверхность в отношении неподвижного компонента ($\Gamma_j = 0$). Дифференцируя выражение (147) и используя обобщенное уравнение адсорбции Гиббса для σ (47), получим фундаментальное уравнение для поверхностного гибридного *J*-потенциала

$$d\overline{\tilde{J}} = -\overline{S}dT + \sigma dA + A(\hat{\gamma} - \sigma \hat{1}) : (d\hat{e}^{\sigma} - d\hat{N}_j/N_j) - \sum_i \overline{N}_i d\mu_i.$$
(148)

Переходя от поверхностей к линиям и беря второй избыток вдоль поверхности (вторая черта сверху), для линейного гибридного *J*-потенциала находим фундаментальное уравнение

$$d\overline{\tilde{J}} = -\overline{\bar{S}}dT + \kappa dL + (\tau - \kappa)dL - \sum_{i}\overline{\bar{N}}_{i}d\mu_{i}, \quad (149)$$

где, напоминаем, τ – механическое, а κ – термодинамическое линейное натяжение. На этом представление нового термодинамического потенциала *J* заканчивается. Приведем те-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

перь примеры практического использования *J*-потенциала, иллюстрирующие его полезность.

8.6. Уравнения Неймана и Гиббса

В качестве простейшего примера применения *J*-потенциала, рассмотрим известные условия равновесия для поверхностей, встречающихся на одной межфазной линии. В терминах механического поверхностного натяжения γ_k (*k* – номер поверхности) одно из них выражается векторным уравнением Неймана

$$\sum_{k} \boldsymbol{\gamma}_{k} = 0, \qquad (150)$$

которое тривиально трактуется как равновесие векторов сил, приложенных к линии.

Но здесь сразу возникает вопрос: как можно писать векторное уравнение, когда поверхностное натяжение – это не вектор, а тензор? Это противоречие легко снимается. Дело в том, что каждая поверхность имеет направление, задаваемое (по нормали к линии) единичным вектором \mathbf{v}_k , а скалярное произведение [42]

$$\hat{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{v}_k = \boldsymbol{\gamma}_k \tag{151}$$

дает реальную силу, действующую на линию со стороны k-той поверхности, и эта сила есть вектор. Условие (150) всегда верно для флюидных систем (если поверхностные натяжения поверхностей одинаковы, то число последних на одной линии не может быть больше трех, как это оказывается в пенах), но при наличии твердых поверхностей в левой части выражения (150) могут дополнительно появиться внутренние напряжения, возникающие в твердых телах [42].

В терминах термодинамического поверхностного натяжения σ условие равновесия дается уравнением Гиббса, но, поскольку речь идет о разных физических величинах, уравнения Неймана и Гиббса – это разные соотношения. Но на удивление уравнение Гиббса – тоже векторное, хотя σ – сугубо скалярная величина. Правда, Гиббс указал на это в словесной форме и ни одного вектора не написал. То был второй случай в жизни автора, когда ему пришлось облачать в математические одежды словесные высказывания Гиббса (первый случай был связан с сокращенным принципом



Рис. 15. Поперечное сечение межфазных поверхностей (выглядящих как линии), пересекающихся на одной межфазной линии (показана крупной точкой): v_k – единичный вектор, указывающий направление поверхности *k*, **dN** – вектор смещения межфазной линии (новое положение поверхности *k* показано *пунктиром*).

Ле-Шателье–Брауна, о чем писалось выше). Посмотрим, что получается при использовании гибридного *J*-потенциала.

Если поверхности плоские, а единственным внешним силовым воздействием является атмосферное давление, то из выражений (141), (146) и (148) получаем

$$d\tilde{J} = \sum_{k} \sigma_k dA_k = 0.$$
(152)

для виртуальных изменений, не деформирующих поверхности, а только меняющих их положение при фиксированной длине линии. Любопытно, что Гиббс исходил из этого же выражения, но он вычленял его из более сложных выражений (операция не всегда однозначная). Необходимость в этом отпадает при наличии *J*-потенциала. Виртуальные изменения, которые мы рассматриваем, – это смещение межфазной линии параллельно самой себе (рис. 15). Если dN = ndN – вектор смещения линии по нормали (n – единичный вектор смещения), то изменение площади *k*-той поверхности с направлением v_k есть

$$dA_k = -(\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{dN}) = -(\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n})dN.$$
(153)

Подстановка уравнения (42) в выражение (41) дает

$$(\mathbf{n} \cdot \sum_{k} \sigma_{k} \mathbf{v}_{k}) dN = 0.$$
(154)

Поскольку величина смещения *dN* произвольна, условие (43) может удовлетворяться только при условии



Рис. 16. Тонкая пленка между двумя пузырями в жидкости: α – фаза воздуха, β – материнская фаза пленки.

$$(\mathbf{n} \cdot \sum_{k} \sigma_{k} \mathbf{v}_{k}) = 0.$$
(155)

Если же и направление смещения **n** может быть произвольным, то из выражения (155) следует

$$\sum_{k} \sigma_k \mathbf{v}_k = 0. \tag{156}$$

Это и есть векторное уравнение Гиббса (сформулированное им только словесно). Оно, в частности, выполняется и для флюидных систем, когда $\sigma_k = \gamma_k$, переходя, таким образом, в уравнение Неймана. Подчеркнем, однако, что выражение (155) – более общее и более важное соотношение, чем векторное уравнение (156). Например, частным случаем уравнения (155) является классическое уравнение Юнга [127].

8.7. *J*-Потенциал в термодинамике тонких пленок [129]

С тонкими пленками и их расклинивающим давлением [формула (11)] мы уже имели дело в гл. 2. Состояние современной термодинамики тонких пленок (она выходит за пределы гиббсовской термодинамики) было представлено в работах [3, 130, 131]. Но сейчас нас интересует другой вопрос: какие фазы характерны для системы с тонкой пленкой? Рис. 16 с изображением плоской тонкой пленки между двумя пузырями (или каплями других жидкостей) в жидкости указывает на две фазы: наружную по отношению к пленке фазу α и материнскую фазу пленки β. Заметим, что при определенном выборе границ системы фаза β так-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

538

же может трактоваться как внешняя, так что оба давления $p^{\alpha} = p^{\gamma}$ и p^{β} (разность между ними как раз и составляет расклинивающее давление пленки П) могут рассматриваться как внешние давления при определении *J*-потенциала. В связи с этим можно ввести более общее

$$J \equiv \Omega + p'V, \tag{157}$$

или, для гибридного потенциала

$$\tilde{J} \equiv \tilde{\Omega} + p' V, \qquad (158)$$

где p' – некоторое выбранное давление. Это может быть внешнее давление по отношению к гетерогенной системе в целом, давление в одной из фаз гетерогенной системы или любое другое давление. В варианте (157) термин «*J*-потенциал» уже обозначает целую серию потенциалов определенного типа. В классическом подходе p' полагается равным внешнему давлению $p^{\alpha} (p' = p^{\alpha})$. Для краткости мы будем называть этот тип *J*-потенциала классическим (обозначение J_c), а все другие типы, происходящие от выражений (157) и (158), – специальными *J*-потенциалами (обозначение J_s).

При формулировании *J*-потенциала в системе с тонкой пленкой нужно также учитывать, какой гиббсовский метод рассмотрении используется. Таких методов два [130, 131] (условно отметим их как A и Б). В первом используется лишь одна разделяющая поверхность и тонкая пленка рассматривается наподобие межфазной поверхности. Натяжение пленки интерпретируется как поверхностное натяжение $\sigma^{\alpha\gamma}$. В методе же Б используются две разделяющие поверхности $\alpha\beta$ и $\gamma\beta$ с натяжениями $\sigma^{\alpha\beta}$ и $\sigma^{\gamma\beta}$. Расстояние между разделяющими поверхностями определяет толщину пленки *H*, а связь между указанными величинами дается известным соотношением [31].

$$\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\gamma\beta} + \Pi H. \tag{159}$$

Дадим теперь сводку результатов.

1.
$$p' = p^{\alpha}$$
, A.
 $J_{\alpha} = \sigma^{\alpha \gamma} A^{\alpha \gamma}$, (160)

$$dJ_{\rm c} = -\overline{S}dT - \sum \overline{N}_i d\mu_i + \sigma^{\alpha\gamma} dA, \qquad (161)$$

$$\tilde{J}_{\rm c} = \mu_m N_m^{\alpha} + \mu_n N_n^{\gamma} + \sigma^{\alpha \gamma} A, \qquad (162)$$

$$d\tilde{J}_{\rm c} = -SdT - \sum_{i} N_i d\mu_i + \mu_m dN_m^{\alpha} + \mu_n dN_n^{\gamma} + V dp^{\alpha} + \sigma^{\alpha\gamma} dA.$$
(163)

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

2. $p' = p^{\alpha}$, Б.

$$J_{\rm c} = \Pi V^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A, \qquad (164)$$

$$dJ_{\rm c} = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i} d\mu_{i} + V^{\beta} d\Pi + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma}) dA, \quad (165)$$

$$\tilde{J}_{c} = \mu_{m} N_{m}^{\alpha} + \mu_{n} N_{n}^{\gamma} + \Pi V^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A, \qquad (166)$$

$$dJ_{c} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma}$$
$$+Vdp^{\alpha} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$
(167)

3. $p' = p^{\beta}$, A.

$$J_{\rm s} = -\Pi V + \sigma^{\alpha\gamma} A, \tag{168}$$

$$dJ_{\rm s} = -SdT - \sum_{i} N_i d\mu_i - \Pi dV + V dp^{\beta} + \sigma^{\alpha\gamma} dA, \quad (169)$$

$$\tilde{J}_{s} = \mu_{m} N_{m}^{\alpha} + \mu_{n} N_{n}^{\gamma} - \Pi V + \sigma^{\alpha \gamma} A, \qquad (170)$$

$$dJ_{\rm s} = -SdT - \sum_{i} N_i d\mu_i + \mu_m dN_m^{\alpha} + \mu_n dN_n^{\gamma}$$
$$-\Pi dV + V dp^{\beta} + \sigma^{\alpha\gamma} dA. \tag{171}$$

4. $p' = p^{\beta}$, Б.

$$J_{\rm s} = -\Pi (V^{\alpha} + V^{\gamma}) + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A, \qquad (172)$$

$$dJ_{\rm s} = -SdT - \sum_{i} N_i d\mu_i - \Pi dV + V dp^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma}) dA,$$
(173)

$$\tilde{J}_{s} = \mu_{m}N_{m}^{\alpha} + \mu_{n}N_{n}^{\gamma} - \Pi(V^{\alpha} + V^{\gamma}) + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A, \qquad (174)$$
$$d\tilde{J}_{s} = -SdT - \sum N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma}$$

$$dJ_{s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma}$$
$$-\Pi dV + Vdp^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$
(175)

Данные выражения хорошо иллюстрируют многообразие соотношений, даваемых *J*-потенциалом.

8.8. *J*-Потенциал в теории прочности материалов

Нужно отметить, что область знания, относящаяся к прочности материалов, созданная, в основном, механиками, имеет прямое отношение к коллоидной науке по той прямой причине, что разрушение любого тела – это создание новой поверхности. Поэтому неудивительно, что коллоидники с давних пор участвуют в исследовании прочности материалов. В 20 веке выдающийся вклад в эту область науки внесла школа П.А. Ребиндера открытием эффекта Ребиндера – адсорбционного понижения прочности.



Рис. 17. Твердое тело с трещиной под напряжением для случая капиллярной конденсации: E – внешнее напряжение, 2ϕ – фронтальный угол трещины, θ – краевой угол, α – наружная фаза (воздух), β – жидкая фаза в носике трещины, r – радиус межфазной поверхности $\alpha\beta$, $2z_0$ – ширина устья трещины.

Что касается теории прочности, то уже в основополагающей классической работе Гриффитса (его энергетический подход близок к термодинамическому) [132] использовалось понятие поверхностного натяжения, как он его понимал. Найденный Гриффитсом предел прочности при хрупком разрушении (обозначим его E_t) имеет следующий вид:

$$E_{\rm t} = \left(\frac{\sigma}{bc}\right)^{1/2}, b \equiv \frac{\pi v}{2Y},\tag{176}$$

где в современной трактовке о – термодинамическое поверхностное натяжение материала, с – глубина трещины, Y – модуль Юнга и v – коэффициент Пуассона. Формулу (176) можно понимать двояко: (1) если в теле с термодинамическим поверхностным натяжением σ имеется трещина глубиной с, то для разрушения тела нужно приложить внешнее напряжение E_t ; (2) если тело нагружено напряжением E_t , то трещина в нем может расти без разрушения только до критической глубины с, определяемой соотношением (176). Современная термодинамика поверхностных явлений внесла в теорию Гриффитса свои коррективы [133–136]. Дальнейшее развитие теории привело к созданию целой новой области – термодинамики трещин [137-139]. Многочисленные расчеты в этой области для дисперсионных сил были недавно представлены в обзоре [131].

Если трещина пустая, теория проще и может быть построена с помощью любых термодинамических потенциалов. Но если трещина даже слегка заполнена посторонним веществом (а это может сильно влиять на прочность материала), то для построения теории требуется Ј-потенциал. Поясним это подробнее [139]. Пусть твердое тело с трещиной подвергается действию двух сил: наружного (например, атмосферного) давления p^{α} и одноосного нагружения (напряжения в направлении r) $E \equiv E_{rr}$ перпендикулярного средней плоскости трещины (напряжение Е отсчитывается от наружного давления). Пусть также в трещине имеется постороннее вещество, образующее фазу В (фаза α – наружная среда) в виде мениска в носике трещины с краевым углом θ и радиусом *r*. Вся эта картина изображена на рис. 17. Соответствующее ей значение *J*-потенциала (135) (обозначим его J_r) можно записать в виде

$$J_r \equiv F + p^{\alpha}V - EV - \sum_i \mu_i N_i.$$
(177)

Рассматриваемая система состоит из трех частей: самого твердого тела (будем отмечать его индексом s), наружной фазы α , частично входящей в трещину, и фазы β , находящейся в носике трещины. Выделим из потенциала J_r его часть J_r^s , относящуюся к объемной фазе твердого тела

$$J_r^{\rm s} = F^{\rm s} + p^{\alpha} V^{\rm s} - E V^{\rm s}, \tag{178}$$

и, учитывая баланс объема $V = V^{s} + V^{\alpha} + V^{\beta}$, запишем

$$J_r = J_r^{s} + (p^{\alpha} - p^{\beta})V^{\beta} + \sigma^{\alpha}A^{\alpha} + \sigma^{\beta}A^{\beta} + \gamma A^{\alpha\beta} + \kappa L, \quad (179)$$

где V^{α} и V^{β} – объемы фаз α и β , σ^{α} и σ^{β} – макроскопические значения термодинамических поверхностных натяжений стенок трещины на границе с фазами α и β , A^{α} и A^{β} – суммарные площади контакта стенок с фазами α и β , $\gamma(=\sigma^{\alpha\beta})$ – поверхностное натяжение на границе фаз α и β (поверхностное натяжение мениска), $A^{\alpha\beta}$ – площадь поверхности мениска, к и L – термодинамическое линейное натяжение и длина фронтальной линии трещины. Отметим, что в выражении (179) остался объем только фазы β , примыкающей к носику трещины;

объем фазы α (которая может выходить за пределы трещины) уже не имеет значения.

Потенциал J_r дает работу процесса при условии постоянства температуры, массы и внешнего нагружения твердого тела, внешнего давления и химических потенциалов подвижных компонентов. В частности, это может быть процесс роста трещины, хорошо отражаемый дифференциальным фундаментальным уравнением

$$dJ_r = dJ_r^{\rm s} + (p^{\alpha} - p^{\beta})dV^{\beta} + \sigma^{\alpha}dA^{\alpha} + \sigma^{\beta}dA^{\beta} + \gamma dA^{\alpha\beta} + d(\kappa L).$$
(180)

Для термодинамического потенциала *J_r* принцип равновесия формулируется следующим образом:

$$(dJ_r)_{T,p^{\alpha},E,N_j,\mu_i} = 0, (181)$$

где N_j – число молекул неподвижного компонента *j* в твердом теле. Написанных выражений достаточно для отыскания предела прочности данного тела. Дальнейший алгоритм действий следующий. Нужно полностью определить функцию $J_r(c)$ и исследовать ее на максимум с использованием условия (181). Наличие максимума означает неустойчивое равновесие, т.е. разрушение твердого тела. Отсюда и находится предел прочности.

Приведем сводку конечных результатов [139]. Для случая капиллярной конденсации (когда жидкость в носике трещины, как изображено на рис. 17)

. . .

$$E_{t} = \left\{ \frac{\sigma^{\alpha} \cos \phi}{bc} + \frac{1}{2bc} \left[\frac{\gamma r}{z_{0}} (\cos^{2} \theta + \sin^{2} \phi) - (\sigma^{\alpha} - \sigma^{\beta}) \frac{2r}{z_{0}} \cos \theta + \frac{d\kappa}{dc} \right] \right\}^{1/2},$$
(182)

для случая капиллярного испарения (когда носик трещины пустой, а кривизна мениска противоположного знака)

$$E_{\rm t} = \left\{ \frac{\sigma^{\alpha} \cos \phi}{bc} + \frac{1}{2bc} \left[\frac{\gamma r}{z_0} (\cos^2 \theta + \sin^2 \phi) + (\sigma^{\alpha} - \sigma^{\beta}) \frac{2r}{z_0} \cos \theta + \frac{d\kappa}{dc} \right] \right\}^{1/2},\tag{183}$$

и общее для обоих случаев соотношение с

использованием уравнения Юнга.

$$E_{t} = \left\{ \frac{\sigma^{\alpha} \cos \phi}{bc} + \frac{1}{2bc} \left[\frac{\gamma r}{z_{0}} (\sin^{2} \phi - \cos^{2} \theta) + \frac{d\kappa}{dc} \right] \right\}^{1/2}.$$
 (184)

где ϕ – половина фронтального угла, а z_0 – половина ширины устья трещины (рис. 17). За пределами действия уравнения Юнга выражения (182) и (183) также можно объединить общей записью

$$E_{t} = \left\{ \frac{\sigma^{\alpha} \cos \phi}{bc} + \frac{1}{2bc} \left[\frac{\gamma r}{z_{0}} (1 + \sin^{2} \phi) - (\sigma^{\alpha} - \sigma^{\beta}) \frac{2r}{z_{0}} + \frac{d\kappa}{dc} \right] \right\}^{1/2}.$$
(185)

В полученных выражениях первый член является главным, а поправочные члены объединены в квадратных скобках (с учетом коэффициента перед ними).

8.9. Заключительные замечания

При опубликовании [127] рецензенты допытывались: почему такое странное название – ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022 «Ј-потенциал»? Исторически названия термодинамических потенциалов часто связывались с энергией – родоначальницей всех потенциалов (свободная энергия, связанная энергия, хотя последняя как потенциал так и не была введена в практику) или с именами авторов введенных потенциалов (например, свободные энергии Гельгольца и Гиббса). Однако частое употребление термина требует его краткости, и сейчас из имен сохранилось только имя Гиббса в термине «энергия Гиббса» [125]. Сам Гиббс, хоть и пользовался несколькими термодинамическими потенциалами, никак их не называл (кроме энергии). Он обозначал их греческими буквами и в дальнейшем говорил: «функция такая-то». При переходе к латинице оказалось, что большинство обозначений термодинамических потенциалов (Е, F, G, Н) примыкают к букве Е латинского алфавита, часто используемой для опре-

541

деления энергии. Эту последовательность логично дополнить буквой I, но она активно используется в физике для других целей. А дальше идет буква J, и она вполне подходит. Конечно, соблазнительно было как-то связать искомую букву с фамилией автора, но буква R в термодинамике надежно закреплена за газовой постоянной. Итак, J-потенциал, и в стиле Гиббса название термодинамического потенциала просто совпадает с его обозначением. Кстати, подобные примеры в науке уже имеются. Скажем, в электрокинетических явлениях один из электрических потенциалов называется просто ζ -потенциалом.

К сожалению, Ј-потенциал не успел попасть в учебник [125], и до настоящего времени им пользовался лишь один человек – сам автор. Его усилиями были продемонстрированы несколько областей приложения. Еще в работе [127] было показано, как просто с помощью Ј-потенциала выводятся классические уравнения Неймана и Гиббса, включая уравнение Юнга (выше мы сделали это с помощью более практичного гибридного Ј-потенциала). Нужно отметить, что принципиально все термодинамические потенциалы одинаковы. Весь вопрос в удобстве их использования и условиях, когда они работают. Будем надеяться, что нанонаука «нащупает» свой родной термодинамический потенциал и обретет с ним гармонию. Но для этого потребуется время.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После того, как закончен, надеюсь, не очень утомительный обзор работ, которые мы квалифицируем как открытия, у читателя может возникнуть вопрос: а как все это сказалось на авторе и что ему, в конечном счете, воздалось? На научные успехи можно смотреть по-разному, и, подходя к 90-летнему рубежу, не могу не вспомнить, что в науке я родом из 50-60-х годов. Железный занавес напрочь исключал утечку мозгов, и, когда я поступил в 1949 году на физический факультет ЛГУ, я оказался в окружении способнейших и талантливейших людей. Это относилось как к преподавателям, так и к студентам. Некоторые из них стали моими друзьями на всю жизнь, позже превратившись в замечательных ученых (из моей группы вышли два академика). И сразу меня потрясли старшекурсники: они оставались вечером на факультете, чтобы вновь услышать прочитанную днем лекцию (обычно, самую сложную) из уст одного из своих «гениев» с его комментариями. Это ли не подлинный и глубокий интерес к науке? А уж его воспитательное значение очевидно.

Помню, уже в наше время хоронили мы на кафедре моего друга профессора В.В. Кротова (когда-то признанного лучшим ученым химфака СПбГУ), и приехавшая из заграницы его дочь Ирина устроила нам разнос: «Что это вы тут изображаете за всемирную скорбь? Радоваться надо. Человек прожил прекрасную жизнь. Он всегда занимался, чем хотел!». Последняя фраза ключевая. Далеко не про каждого человека, и даже ученого можно так сказать. Но про меня тоже можно. А на меркантильный вопрос «Что это дает?» нужно, прежде всего, ответить, что научная деятельность это не работа, а образ жизни. Это игра ума и поиск решения (иногда даже во сне) одной головоломки за другой. Особенно азартной игра становится, когда в ней участвуют несколько человек. И, поскольку открытие новых явлений – дело всегда коллективное, хотел бы искренне поблагодарить соавторов всех описанных в этом обзоре явлений. Часть соавторов ушла из жизни, оставив в моем сердце вечную симпатию и неизгладимую память. Другие еще живы, и я от всей души желаю им новых успехов!

За плечами долгий путь. Были и взлеты, и падения, премии и золотые медали, но все это не меняет сути дела. Для ученого сами научные достижения и являются наградой. Они приносят радость, делают ученого счастливым. И если еще кого-то нужно вспомнить и поблагодарить, так это судьбу, назначившую мне такое замечательное поприще как наука.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор сердечно благодарит А.К. Щекина за помощь в написании статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Как отмечалось в обзоре, конфликт интересов возникал в 1976 г., но был снят публикацией [57]. В настоящее время конфликта интересов не существует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Русанов А.И. // ЖОХ. 1994. Т. 64. С. 1849.
- 2. *Русанов А.И.* // Вестн. СПбУ. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 146.
- 3. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2019. Т. 81. № 6. С. 767; Rusanov A.I. // Colloid J. 2019. Vol. 81. Р. 741. doi 10.1134/S1061933X19060152
- 4. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 1. С. 75; Rusanov A.I. // Colloid J. 2020. Vol. 82. Р. 62. doi 10.1134/S1061933X20010147
- Rusanov A.I., Krotov V.V. In: Progress in Surface and Membrane Science / Ed. E. Matijević. New York; London: Plenum Press, 1979. Vol. 13. P. 415.
- Rusanov A.I. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. P. 10157. doi 10.1063/1.1572455
- Rusanov A.I., Kuni F.M. // J. Colloid Interface Sci. 1984.
 Vol. 100. P. 264. doi 10.1016/0021-9797(84)90434-X
- Butler J.A.V. // Proc. Roy. Soc. London (A). 1932. Vol. 135. P. 348.
- Zchuchowitzky A.A. // Acta Phys. Chim. URSS. 1944. Vol. 19. P. 176.
- 10. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2007. Т. 69. № 2. С. 149; Rusanov A.I. // Colloid J. 2007. Vol. 69. Р. 131. doi 10.1134/S1061933X07020019
- Rusanov A.I. // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. N 7. P. 3447. doi 10.1021/jp055200h
- 12. Fainerman V.B., Vollhardt D. // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. P. 3448. doi 10.1021/jp0582742
- Eriksson J.K., Rusanov A.I. // Surface Sci. 2009. Vol. 603. P. 2348. doi 10.1016/j.susc.2009.04.035
- Rusanov A.I., Tatyanenko D.V., Shchekin A.K. // Nanoscale. 2021. Vol. 13. N 7. P. 4308. doi 10.1039/ D0NR00232A
- 15. *Thomson J.J., Thomson G.P.* Conduction of electricity through gases. Cambridge: Cambridge Univ, 1928.
- Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1966. Т. 5; Feynman R., Leighton R., Sands M. The Feynman lectures on physics. Reading: Addisin–Wesley, 1964. Vol. 2.
- Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1945.
- Фрумкин А.Н., Иофа З.А., Герович М.А. // ЖФХ. 1956. Т. 30. С. 1455. 55 (1956).
- 19. Русанов А.И., Кочурова Н.Н., Носков Б.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 1386.

- 20. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Коллоид. ж. 1982. Т. 44. С. 934.
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1982. Т. 44. С. 1062.
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1983. Т. 45. С. 682.
- 23. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. //* Коллоид. ж. 1983. Т. 45. С. 901.
- 24. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. //* Коллоид. ж. 1983. Т. 45. С. 1083.
- 25. *Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М. //* Коллоид. ж. 1984. Т. 46. С. 535.
- 26. Бродская Е.Н., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1983. Т. 45. С. 636.
- 27. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. С. 1410.
- Rusanov A.I., Kuni F.M. // Colloids Surf. 1991. Vol. 61. P. 349. doi 10.1016/0166-6622(91)80320-N
- 29. Дерягин Б.В. // Коллоид. ж. 1955. Т. 17. № 3. С. 207.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
- 31. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
- 32. *Rusanov A.I.* Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. Berlin: Akademie-Verlag, 1978.
- 33. Дерягин Б.В., Зорин З.М. // ЖФХ 1955. Т. 29. № 10. С. 1755.
- 34. Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1993. Т. 55. № 2. С. 34.
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1993. Т. 55. № 5. С. 79.
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. // Коллоид. ж.1993. Т. 55. № 2. С. 73.
- Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М. // Коллоид. ж. 1993. Т. 55. № 5. С. 185.
- Щекин А.К., Куни Ф.М., Яковенко Т.М., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1995. Т. 57. С. 105.
- Щекин А.К., Куни Ф.М., Яковенко Т.М., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1995. Т. 57. С. 261.
- Shchekin A.K., Shabaev I.V., Rusanov A.I. // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 129. P. 214111. doi 10.1063/1.3021078
- 41. Thomson W.T. // Phil. Mag. 1871. Vol. 42. P. 448.
- 42. 42 . *Rusanov A.I.* // Surf. Sci. Rep. 1996. Vol. 23. P. 173. doi 10.1016/0167-5729(95)00007-0
- Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2005. Vol. 58. P. 111. doi 10.1016/j.surfrep.2005.08.002
- Ljunggren S., Eriksson J.C., Kralchevsky P.A. // J. Colloid Interface Sci. 1997. Vol. 191. P. 424. doi 10.1006/jcis.1997.4961
- 45. Русанов А.И., Щекин А.К., Варшавский В.Б. // Коллоид. ж. 2001. Т. 63. № 3. С. 401; Rusanov A.I., Shchekin A.K., Varshavskii V.B. // Colloid J. 2001. Vol. 63. Р. 365. doi 10.1023/A:1016664715084

РУСАНОВ

- 46. Rusanov A.I., Shchekin A.K. // Mendeleev Commun. 2000. N 4. P. 128. doi 10.1070/ MC2000v010n04ABEH001276
- Русанов А.И., Щекин А.К. // Коллоид. ж. 2002. Т. 64.
 № 2. С. 209; Rusanov A.I., Shchekin A.K. // Colloid J. 2002. Vol. 64. Р. 186. doi 10.1023/A:1015200927170
- 48. *Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1977. Т. 39. С. 704.
- Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanenko D.V. // Colloids Surf. (A). 2004. Vol. 250. P. 263. doi 10.1016/j. colsurfa.2004.04.087
- Rusanov A.I. // Mendeleev Commun. 1996. N 1. P. 30. doi 10.1070/MC1996v006n01ABEH000565
- 51. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1998. Т. 60. С. 815.
- Wenzel R.N. // Ind. Eng. Chem. 1936. Vol. 28. P. 988. doi 10.1021/ie50320a024
- 53. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1975. Т. 37. С. 678.
- 54. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1975. Т. 37. С. 688.
- 55. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1975. Т. 37. С. 695.
- 56. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1975. Т. 37. С. 704.
- 57. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1976. Т. 38. С. 633.
- 58. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1977. Т. 39. С. 711.
- Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2012. Т. 74. С. 148; Rusanov A.I. // Colloid J. 2012. Vol. 74. Р. 136. doi 10.1134/S1061933X1202010X
- 60. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Химия, 1992.
- Rusanov A.I. // Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews / Ed. M.E. Vol'pin. Reading: Harwood Academic Publishers, 1996. Vol. 22. Pt 1.
- 62. Русанов А.И., Щекин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Лань, 2016.
- Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K. // Mendeleev Commun. 1995. N 3. P. 93. doi 10.1070/ MC1995v005n03ABEH000471
- Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K. // Colloids Surf. 1997. Vol. 128. P. 13. doi 10.1016/S0927-7757(96)03905-2
- 65. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1987. Т. 49. С. 932.
- 66. *Defay R*. Etude thermodynamique de la tension superficielle. Paris: Gauthier-Villars, 1934.
- 67. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1965. Т. 27. С. 428.
- Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд. ЛГУ, 1960.
- Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд. ЛГУ, 1967.
- 70. *Мариничев А.Н., Русанов А.И. //* Коллоид. ж. 1979. Т. 41. С. 695.
- 71. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1987. Т. 49. С. 688.
- Eriksson J.C. // Surface Sci. 1969. Vol. 14. P. 221. doi 10.1016/0039-6028(69)90056-9
- Rusanov A.I. // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 63. P. 330. doi 10.1016/0021-9797(78)90142-X

- 74. Rusanov A.I. // Pure Appl. Chem. 1992. Vol. 64. P. 111. doi 10.1351/pac199264010111
- Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб: Наука, 2006.
- Русанов А.И., Куни Ф.М. // ЖОХ. 2007. Т. 77. С. 404; Rusanov A.I., Kuni F.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. P. 371. doi 10.1134/S1070363207030097
- 77. *Русанов А.И. //* Вестн. СПбУ. Сер. 4. 1959. Вып. 16. С. 71.
- 78. *Defay R., Prigogine I.* Surface Tension and Adsorption. London: Longmans, 1966.
- 79. Русанов А.И., Левичев С.А. // Коллоид. ж. 1965. Т. 27. С. 749.
- Русанов А.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 4. С. 917.
- 81. Curie P. // Bull. Soc. Min. France. 1885. Vol. 8. P. 145.
- 82. Русанов А.И., Шульц М.М. // Вестн. СПбУ. Сер. 4. 1960. Вып. 4. С. 60.
- Gibbs J.W. The Scientific Papers. London: Longmans, 1906. Vol. 1.
- *Гиббс Джс.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
- 85. Cahn J.W. // Acta Metallurg. 1980. Vol. 28. P. 1333.
- Cahn J.W., Larche F. // Acta Metallurg. 1982. Vol. 30. P. 51.
- 87. Rusanov A.I. // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 575.
- Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2006. Т. 68. С. 368; Rusanov A.I. // Colloid J. 2006. Vol. 68. Р. 334. doi 10.1134/S1061933X06030112
- Rusanov A.I., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. P. 191102. doi 10.1063/1.2818049
- Slowinski E.J., Jr., Gates E.E., Waring C.E. // J. Phys. Chem. 1957. Vol. 61. P. 808. doi 10.1021/j150552a028
- 91. Русанов А.И., Кочурова Н.Н., Хабаров В.Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. С. 304.
- 92. Хабаров В.Н., Кочурова Н.Н., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1975. Т. 37. С. 92.
- 93. Хабаров В.Н., Кочурова Н.Н., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1975. Т. 37. С. 407.
- Bartenev G.M., Akopjan L.A. // Plaste u. Kautschuk. 1969. Bd 16. S. 655.
- Lester G.R. // J. Colloid Sci. 1961. Vol. 16. P. 315. doi 10.1016/0095-8522(61)90032-0
- 96. Бикерман Я.О. // Коллоид. ж. 1976. Т. 38. С. 633.
- 97. Русанов А.И., Овруцкая Н.А., Акопян Л.А. // Коллоид. ж. 1981. Т. 43. С. 685.
- 98. Русанов А.И., Акопян Л.А., Овруцкая Н.А. // Коллоид. ж. 1987. Т. 49. С. 61.
- 99. Бартенев Г.М, Акопян Л.А., Русанов А.И. // Высокомол. соед. (А). 1986. Т. 28. № 1. С. 207.

- 100. Русанов А.И. // ЖОХ. 2000. Т. 70. С. 353.
- 101. Русанов А.И. // ЖОХ. 2002. Т. 72. С. 353; Rusanov A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. Р. 327. doi 10.1023/A:1015470912518
- 102. Rusanov A.I. // Pure Appl. Chem. 1989. Vol. 61.
 P. 1945. doi 10.1351/pac198961111945
- De Donder Th. // Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.). 1922.
 Vol. 7. P. 197, 205.
- 104. Беренитейн Г.В., Дьяченко А.М., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1985. Т. 47. С. 9.
- 105. Беренитейн Г.В., Дьяченко А.М., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 1985. Т. 47. С. 236.
- 106. Беренитейн Г.В., Дьяченко А.М., Русанов А.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 1402.
- 107. Есипова Н.Е., Емелина А.И., Русанов А.И. // Физ. хим. стекла. 2006. Т. 32. С. 369; Esipova N.E., Emelina A.I., Rusanov A.I. // Glass Phys. Chem. 2006. Vol. 32. P. 267. doi 10.1134/S1087659606030023
- 108. Русанов А.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. С. 529; Rusanov A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. P. 491. doi 10.1134/S1070363207040019
- Есипова Н.Е., Ицков С.В., Русанов А.И. // ЖОХ.
 2008. Т. 78. С. 1536; Esipova N.E., Itskov S.V., Rusanov A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. P. 1767. doi 10.1134/S1070363208090193
- 110. Русанов А.И., Урьев Н.Б., Ерюкин П.В., Мовчан Т.Г., Есипова Н.Е. // Докл. АН. 2004. Т. 395. С. 88; Rusanov A.I., Ur'ev N.B., Eryukin P.V., Movchan T.G., Esipova N.E. // Doklady Phys. Chem. 2004. Vol. 395. P. 88. doi 10.1023/B:DOPC.0000021260.45217.da
- 111. Rusanov A.I., Uriev N.B., Eryukin P.V., Movchan T.G., Esipova N.E // Mendeleev Commun. 2004. N 2. P. 58. doi 10.1070/MC2004v014n02ABEH001875
- 112. *Gutman E.M.* Mechanochemistry of Solid Surfaces. Singapore: World Sci., 1994.
- Мовчан Т.Г., Есипова Н.Е., Ерюкин П.В., Урьев Н.Б., Русанов А.И. // ЖОХ. 2005. Т. 75. С. 1761; Movchan T.G., Esipova N.E., Eryukin P.V., Ur'ev N.B., Rusanov A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. P. 1681. doi 10.1007/s11176-005-0491-8
- 114. Мовчан Т.Г., Есипова Н.Е., Ерюкин П.В., Урьев Н.Б., Русанов А.И. // Коррозия: материалы, защита. 2005. №12. С. 24.
- 115. *Русанов А.И., Есипова Н.Е., Ицков С.В., Блинов Е.В.* // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 3. С. 39.

- 116. Мовчан Т.Г., Русанов А.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. С. 433; Movchan T.G., Rusanov A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. Р. 398. doi 10.1134/ S1070363207030115
- Мовчан Т.Г., Русанов А.И. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2005. Т. 11. С. 419.
- Русанов А.И., Есипова Н.Е., Емелина А.И. // ЖОХ.
 2007. Т. 77. С. 1963; Rusanov A.I., Esipova N.E., Emelina A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77.
 P. 2108. doi 10.1134/S1070363207120055
- 119. Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д. // Докл. AH. 2019. Т. 487. С. 169; Rusanov A.I., Esipova N.E., Sobolev V.D. // Doklady Phys. Chem. 2019. Vol. 487. P. 87. doi 10.1134/S0012501619070017
- 120. Есипова. Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д., Ицков С.В. // Коллоид. ж. 2019. Т. 81. С. 563; Esipova N.E., Rusanov A.I., Sobolev V.D., Itskov S.V. // Colloid J. 2019. Vol. 81. P. 507. doi 10.1134/S1061933X1905003X
- Hong S.-J., Chang F.-M., Chou T.-H., Chan S.H., Sheng Y.-J., Tsao H.-K. // Langmuir. 2011. Vol. 27. P. 6890. doi 10.1021/la2009418
- 122. Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д. // Докл. AH. 2020. Т. 491. С. 69; Rusanov A.I., Esipova N.E., Sobolev V.D. // Doklady Phys. Chem. 2020. Vol. 491. P. 48. doi 10.1134/S0012501620040041
- 123. Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д. // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. С. 569; Esipova N.E., Rusanov A.I., Sobolev V.D. // Colloid J. 2020. Vol. 82. P. 522. doi 10.1134/S1061933X20050063
- 124. Русанов А.И. // Коллонд. ж. 2020. Т. 82. С. 354; Rusanov A.I. // Colloid J. 2020. Vol. 82. Р. 303. doi 10.1134/S1061933X20030096
- 125. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. СПб: Лань, 2013. 237 с.
- 126. Rusanov A.I. // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138.
 P. 246101. doi 10.1063/1.4811364
- Rusanov A.I. // Colloids Surf. 2014. Vol. 443. P. 363. doi 10.1016/j.colsurfa.2013.11.036
- 128. Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanenko D.V. // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. P. 161104. doi 10.1063/1.3254324
- 129. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. С. 66; Rusanov A.I. // Colloid J. 2020. Vol. 82. Р. 54. doi 10.1134/ S1061933X20010135

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

- 130. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2007. Т. 69. С. 43; Rusanov A.I. // Colloid J. 2007. Vol. 69. Р. 39. doi 10.1134/S1061933X07010061
- Русанов А.И., Бродская Е.Н. // Усп. хим. 2019. Т. 88.
 С. 837; Rusanov A.I., Brodskaya E.N. // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. P. 837. doi 10.1070/RCR4879
- Griffith A.A. // Phil. Trans. Roy. Soc. (London). 1921.
 Vol. 221. P. 163.
- 133. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2008. Т. 70. С. 93; Rusanov A.I. // Colloid J. 2008. Vol. 70. Р. 84. doi 10.1134/S1061933X08010134
- 134. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2008. Т. 70. С. 101; Rusanov A.I. // Colloid J. 2008. Vol. 70. Р. 91. doi 10.1134/S1061933X08010146

- 135. Русанов А.И. // Коллонд. ж. 2009. Т. 71. С. 535; Rusanov A.I. // Colloid J. 2009. Vol. 71. Р. 541. doi 10.1134/S1061933X09040176
- 136. Rusanov A.I. // Int. J. Fract. 2010. Vol. 161. P. 53. doi 10.1007/s10704-009-9428-2
- Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2012. Vol. 67. P. 117. doi 10.1016/j.surfrep.2012.02.001
- 138. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2014. Т. 76. С. 196; Rusanov A.I. // Colloid J. 2014. Vol. 76. Р. 176. doi 10.1134/S1061933X14010104
- 139. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2014. Т. 76. С. 202; Rusanov A.I. // Colloid J. 2014. Vol. 76. Р. 182. doi 10.1134/S1061933X14010116

My Discoveries (Review)

A. I. Rusanov^{*a,b,**}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199031 Russia ^b A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia *e-mail: airusanov@mail.ru

Received January 8, 2021; revised January 18, 2022; accepted January 27, 2022

The author gives an overview of his discoveries along the lines of new laws and new phenomena. Included are the following sections: explanation of atmospheric phenomena, such as the occurrence of atmospheric electricity and the presence of precipitation at low supersaturation of water vapor in the atmosphere; development of classical laws of thermodynamics (Laplace, Young and Kelvin equations, phase rules, Gibbs adsorption equations and laws of Konovalov), consideration of nano-corrections to the Gibbs-Curie principle and the Gibbs phase equilibrium condition for a soluble solid particle. Section of new phenomena open surface properties of water and wetting anisotropy. A significant part of the review is the section "Mechanochemistry: lawsand new phenomena". Here the tensors of chemical potential and chemical affinity are characterized, the mechanochemical effects of dissolution and stress corrosion, mechanochemical effects in redox reactions involving iron and the mechanochemical effect sign of deformation in wetting phenomena are described. The theme of new phenomena is continued by the strong dependence of the contact angle on the pressure in the liquid and the temperature pinning of the contact angle. The final part tells about the discovery of a new thermodynamic potential, called the J-potential. The necessity of introducing such a potential is manifested in the thermodynamics of solid or mixed systems subjected to complex mechanical stresses. Three applications are demonstrated for J-potential: in the derivation of the classical Gibbs and Neumann equations, in the thermodynamics of thin films and in the theory of strength of materials.

Keywords: nucleation, wetting, dissolution, corrosion, chemical potential tensor, mechanochemistry, *J*-potential, strength of materials, nanoscience

УДК 546.281.261;621.793.162

К 90-летию со дня рождения А. И. Русанова

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ КАРБИД КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ. МЕТОД СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ (ОБЗОР)

© 2022 г. С. А. Кукушкин*, А. В. Осипов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук, ул. Большой пр. В.О. 61, Санкт-Петербург, 199178 Россия *e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

> Поступило в редакцию 7 февраля 2022 г. После доработки 7 февраля 2022 г. Принято к печати 10 марта 2022 г.

Приведен обзор достижений в области роста эпитаксиальных пленок SiC на Si. Описаны все основные классические методы выращивания пленок на SiC на Si, использующиеся в настоящее время. Проанализированы их достоинства и недостатки. Изложена основная идея и теория нового метода синтеза эпитаксиальных пленок SiC на Si. Метод назван методом самосогласованного замещения атомов. В процессе согласованного замещения атомов происходит «схлопывание» исходной решетки материала Si с параметром решетки 0.543 нм в кубическую решетку SiC с параметром 0.435 нм. Удивительной особенностью данного метода роста SiC является то, что на границе раздела SiC/Si при данном методе роста возникает интерфейсный слой толщиной несколько нанометров с нестандартными оптическими и электрофизическими свойствами. Необычные свойства вызваны схлопыванием (усадкой) материала, при котором карбид кремния, как новая фаза, отделяется от кремниевой матрицы. Кремний подвергается аномально сильному сжатию. В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи деформируются. Последнее приводит к изменению структуры поверхностных зон SiC, прилегающего к Si, и его превращению в «полуметалл». Эпитаксия пленок SiC на Si за счет согласованного замещения половины атомов Si на атомы С при отсутствии дислокаций несоответствия решеток обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленок SiC. В обзоре приведены экспериментальные данные по росту целого семейства пленок и гетероструктур соединений широкозонных полупроводников A³B⁵ и A²B⁶. Показано, что слой SiC на Si, выращенный методом замещения атомов, является новым и весьма перспективным материалом для спинтроники и создания элементов квантового компьютера.

Ключевые слова: карбид кремния на кремнии, твердофазные реакции, гетероструктуры, эпитаксиальные пленки, GaN, AlN, ZnO, соединения A²B⁶, спинтроника, широкозонные полупроводники

DOI: 10.31857/S0044460X22040023, EDN: CSQDSQ

КУКУШКИН, ОСИПОВ

1. Введение	548
2. Синтез пленок SiC на Si методом согласованного замещения атомов	550
3. Подготовка подложки Si к синтезу и синтез эпитаксиальных пленок SiC на Si методом согласованного замещения атомов	552
 Основные различия между ростом SiC на Si методом согласованного замещения атомов и ростом SiC на Si стандарным методом газофазного осаждения 	553
5. Вакансионный рост монокристаллического карбида кремния из кремния методом согласованного замещения атомов	559
6. SiC на Si – новый эластичный темплейт для роста эпитаксиальных пленок и нитевидных нанокристаллов	560
7. Рост полупроводниковых соединений A2B6 на эластичных подложках SiC/Si	561
8. Рост полупроводниковых соединений АЗВ5 на эластичных подложках SiC/Si	564
9. Особенности эпитаксиального роста III-N светодиодных гетероструктур на подложках SiC/Si и светодиод на основе AlInGaN-гетероструктур, выращенных на подложках SiC/Si	
(111)	566
10. Карбид кремния на кремнии – новый материал для спинтроники	567
11. Заключение	571

1. ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния (SiC) является единственным бинарным соединением кремния и углерода, существующим в твердой фазе при нормальных условиях. Карбид кремния – широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоной, лежащей между 2.32 и 3.24 эВ в зависимости от политипа карбида кремния. Монокристаллический SiC обладает высокой напряженностью пробивного электрического поля, высокой скоростью дрейфа электронов и высокой теплопроводностью. Благодаря на порядок большему значению поля пробоя SiC по сравнению с кремнием, при одном и том же значении напряжения пробоя уровень легирования SiC-диода может быть на два порядка выше, чем у кремниевого. Карбид кремния – радиационно стойкий материал. Высокая теплопроводность SiC (на уровне теплопроводности меди) значительно упрощает проблему теплоотвода от приборов. Это свойство в сочетании с высокими допустимыми рабочими температурами и большими скоростями насыщения носителей заряда (большие токи насыщения полевых транзисторов) делает SiC-приборы весьма перспективными для использования в силовой электронике. Кроме того, высокая температура Дебая, определяющая температуру, при которой возникают фононы, позволяет говорить о высокой термической стабильности SiC. Таким образом, практически по всем важным критериям карбид кремния превосходит классические полупроводниковые материалы Si и GaAs. По иронии судьбы активное использование карбида кремния в микроэлектронике началось лишь в последнее время, несмотря на то что карбид кремния является одним из первых материалов твердотельной электроники. Еще в 1907 г. Х. Раунд наблюдал свечение при прохождении электрического тока через кристалл SiC. Более подробно электролюминесценцию карбида кремния в 1923–1940 годах исследовал О. Лосев. Лосев также установил существование связи между выпрямлением и электролюминесценцией в SiC. Таким образом, два важнейших для полупроводниковой электроники явления – электролюминесценция и выпрямительные свойства *р*-*n*-структур впервые были обнаружены на кристаллах SiC.

Современный рынок требует создания нового типа светодиодов, полупроводниковых лазеров, транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда (HEMPT), сенсоров и датчиков контроля газов, СВЧ приборов, оптических переключателей. В последнее время возникла острая необходимость как в светодиодах, излучающих жесткое ультрафиолетовое излучение, так и в датчиках

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

548

ультрафиолетового излучения. В связи с этим в настоящее время идет интенсивный поиск материалов, способных пусть не полностью, но хотя бы частично заменить кремний. Одним из таких материалов является карбид кремния.

Карбид кремния является незаменимым материалом и как подложка для создания гетероструктур на основе таких широкозонных полупроводников как нитриды галлия и алюминия. Именно на гетероструктурах, созданных на основе соединений нитрида галлия, выращенных на подложках SiC, возможно создание транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда, мощных светодиодов и голубых лазеров.

Многие годы использование монокристаллического SiC в электронике сдерживалось высокой стоимостью SiC и сложностью его получения. В настоящее время эта проблема постепенно решается. Однако, исследователи ищут иные пути получения SiC. Одним из таких путей является синтез эпитаксиальных слоев SiC на кремниевой подложке. Есть все основания считать, что в будущем подобные структуры займут свою нишу в микро и оптоэлектронике, поскольку они сочетают свойства одного из основных материалов электроники кремния, со свойствами такого широкозонного материала как карбид кремния. Эти материалы значительно дешевле монокристаллов SiC. Более того, имеется возможность выращивать слои SiC на подложках Si большого диаметра.

Сложность получения пленок SiC эпитаксиального качества во многом обуславливается тем, что SiC кристаллизуется в более чем 250 различных кристаллических структурах (политипах), причем только один из этих политипов – кубический (3C-SiC). Остальные политипы обладают гексагональной или ромбической симметрией. Кубический политип – самый узкозонный из всех политипов карбида кремния и по максимальной рабочей температуре незначительно превосходит такой полупроводник как фосфид галлия (GaP). Ширина запрещенной зоны политипа 3C-SiC составляет 2.32 эВ. Несмотря на то, что ширина запрещенной зоны политипа 3C-SiC меньше ширины запрещенных зон гексагональных политипов, и пробивное электрическое напряжение у этого политипа меньше, чем у гексагональных полипов SiC, его электрические свойства значительно более изотропны, чем свойства гексагональных и ромбических политипов SiC. Кроме того, подвижность носителей заряда в нем очень высока. И, наконец, самое важное: для роста на кубическом кремнии политип 3C-SiC является самым подходящим политипом, поскольку кристалл кремния, используемый в качестве подложки, обладает кубической симметрией. На сегодняшний день коммерческие монокристаллы политипа 3C-SiC отсутствуют. Поэтому единственная возможность получить кубический политип SiC – выращивать слои 3C-SiC на кремниевой подложке.

Первые попытки получения пленок SiC на кремниевых подложках были выполнены С. Нишино [1]. Он предложил для формирования пленок SiC использовать стандартную методику химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), широко используемую для синтеза полупроводниковых структур. В качестве источника углерода и кремния служили метилтрихлорсилан CH₃SiCl₃ и смеси SiH₄ и C₃H₈ [2, 3]. На основе выращенных пленок были созданы несколько типов полевых транзисторов. Однако параметры этих приборов, как и качество самих пленок, было низким. Связано это с тем, что параметры решеток Si и SiC отличаются примерно на 19%. Это первая (и основная) проблема, препятствующая получению эпитаксиальных пленок SiC на Si. Вследствие различия параметров решеток Si и SiC на границе между пленкой и подложкой образуется большое количество дислокаций несоответствия и других дефектов роста, толстые пленки SiC на Si, толщиной более 1 мкм, содержат трещины. Вторая, не менее сложная проблема – большое различие в тепловых коэффициентах расширения между Si и 3C-SiC. Согласно данным, приведенным в работе [4], линейный коэффициент термического расширения 3C-SiC равен 3.9.10⁻⁶ К, в то время как линейный коэффициент расширения Si принимает значение, равное 2.6.10⁻⁶ К. В результате при охлаждении пластины Si со слоем SiC от температуры роста до комнатной температуры возникает сильный изгиб пластины и трещины. В обзоре [5] приведена прекрасная картинка прогиба пластины Si с эпитаксиальной пленкой SiC. И, наконец, третья проблема связана с низкой температурой плавления Si (Si плавится при 1412°С). Невозможно выращивать пленки SiC, синтезированные на Si, при температурах равных и выше 1500°С. При температурах выше 1500°С диффузионная подвижность компонентов и скорость химической реакции между компонентами, из которых выращивают SiC, достаточно высокие. Это позволяет реализовать ориентированное зарождение двумерных зародышей SiC. Потому для того, чтобы росли пленки SiC при температурах ниже 1412°С исследователям приходится применять различные методы предварительной модификации поверхности Si. В обзоре [6] был проведен анализ большого массива экспериментальных данных по росту пленок SiC на Si, посвященных этому вопросу. Оказалось, что для получения пленок приемлемого качества, подложка Si перед ростом должна быть карбонизирована [5, 6]. Буферный слой SiC, выращенный в результате карбонизации, служит затравкой для дальнейшей эпитаксии слоев 3C-SiC и оказывает значительное влияние на их деформацию. Однако, карбонизация не смогла решить кардинально решить проблему получения слоев 3C-SiC с низким, пригодным для создания коммерческих полупроводниковых приборов, содержанием дефектов.

Ниже, мы поясним в чем было основное заблуждение исследователей, не позволившее им, используя метод карбонизации, получать низкодефектные слои 3C-SiC и, тем самым, формировать высоко ориентированный затравочный слой для дальнейшего роста SiC.

2. СИНТЕЗ ПЛЕНОК SiC НА Si МЕТОДОМ СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

В 2008 г. в работе [7] был теоретически предсказан, экспериментально подтвержден и запатентован [8] новый метод синтеза эпитаксиальных пленок карбида кремния (SiC) на кремнии (Si). Метод [7, 8] основан на химическом превращении (конверсии) поверхностных слоев кремния (Si) в эпитаксиальные слои карбида кремния за счет химического взаимодействия газообразного монооксида углерода (CO) с поверхностью кремниевой подложки по реакции (1).

 $2Si(cr) + CO(gas) = SiC(cr) + SiO(gas) \uparrow.$ (1)

Этот метод в более поздних работах был назван методом согласованного замещения атомов [9]. Термин «согласованный» означает, что новые химические связи образуются одновременно и согласованно с уничтожением старых связей. В дальнейшем, в работах [10-17] была развита последовательная теория, описывающая весь спектр связанных между собой физико-химических процессов, протекающих при топохимическом превращении Si в SiC. В отличие от стандартного роста SiC методом газофазного осаждения (CVD), при котором рост слоя SiC происходит за счет химической реакции поступающих на поверхность подложки реагентов, в методе, развитом в работах [7-17], рост слоя происходит внутри приповерхностных слоев подложки за счет замещения части атомов кремния на атомы углерода. Справедливости ради следует отметить, что и ранее предпринимались попытки вырастить SiC путем замещения атомов Si на атомы C. Насколько нам известно, первой работой, посвященной этой теме была работа [18]. Авторы этой работы обрабатывали поверхность Si метаном. В результате был получен слой кубического SiC невысокого качества и с порами, что видно из микрофотографии, приведенной в этой работе. В дальнейшем в работах [19-22] для роста SiC кроме метана использовались другие газообразные углеводороды. В частности, в работе [22] был получен SiC, содержащий радиоактивный ¹⁴С. Как и в работе [19], качество слоев SiC было невысоким. Собственно, эти работы стимулировали развитие метода карбонизации Si, который, как уже указывалось выше, подробно описан в обзоре [6].

Рассмотрим, в чем же заключается принципиальное отличие методов карбонизации [5, 6] от метода согласованного замещения атомов, разработанного в работах [7-17]. Эти отличия следующие. Метод согласованного замещения атомов основан на использовании реакции (1), в которой используется двухатомный газ СО. Молекула СО имеет тройную связь. Тройная связь образована σ-связью, образованной за счет σ₋ электронной пары, а электроны дважды вырожденного уровня π_{х2ν}, соответствуют двум π-связям. Электроны на несвязывающих ос-орбитали и оо-орбитали соответствуют двум электронным парам, одна из которых локализована у атома углерода, другая – у атома кислорода, т.е. молекула моноксида углерода имеет следующее строение :С≡О:. Кроме того,

молекула СО обладает электрическим дипольным моментом, и отрицательный заряд в молекуле СО сосредоточен на атоме углерода. Из-за присутствия неподеленной пары электронов СО может выступать в качестве лиганда, образовывая с некоторыми металлами координационные комплексы. Квантово-механические расчеты симметрии молекулярных орбиталей исходных вешеств. вступающих в реакцию (1), и продуктов, образующихся в результате этой реакции, показывают, что симметрия молекулярных орбиталей исходных веществ не совпадает с симметрией молекулярных орбиталей продуктов реакции. Это означает, что реакция (1) должна протекать в два этапа, поскольку для нее не выполняется правило сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Хофмана [23].

Этот вывод был подтвержден экспериментально [7, 8, 10–17]. Оказалось, что на первой стадии реакции молекула СО взаимодействует с поверхностью кремниевой подложки. Атом кислорода вступает в химическую реакцию с атомом Si, в результате которой образуется газ SiO. Газ SiO удаляется из системы, а на месте атома кремния подложки, превратившегося в газ SiO, образуется вакансия. Освободившийся в результате химической реакции из молекулы CO активный (энергетически возбужденный) углерод смещается в междоузельную позицию в решетке кремния [2, 3, 6, 7–10]. Эту стадию можно записать следующим образом

$$CO(gas) + Si(cr)$$

= C(point defect in Si) + V_{Si} + SiO \uparrow (gas), (2)

где V_{Si} – кремниевая вакансия. Именно на этой стадии образуется промежуточная фаза так называемого «предкарбидного» кремния [14]. Эта фаза представляет собой кремний, насыщенный парами дефектов С + V_{Si} . Собственно, это уже не кремний, а сильно растянутый карбид [10–12]. В химии подобные образования называются переходными активируемыми комплексами. Как следует из (2), пары точечных дилатационных дефектов С и V_{Si} образуются и исчезают всегда парами. В переходном комплексе кремний фактически представляет собой кремний, где каждый второй атом Si замещен реакцией (2) на атом С. Одна ячейка Si содержит таким образом 4 пары дилатационных

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

дефектов C + V_{Si}, т. е. в «предкарбидном» кремнии уже все готово для превращения кремния в карбил

уже все готово для превращения кремния в карбид кремния. Этот процесс происходит на следующей стадии реакции, которая описывается уравнением (3)

$$Si(cr) + C(point defect in Si) + V_{Si} = SiC(cr).$$
 (3)

На этой стадии атомы углерода согласованным образом смещаются по направлению к кремниевым вакансиям, образуя карбид кремния.

Итоговая реакции (1) получается суммированием стадий (2) и (3) [9, 15]. Именно упругое взаимодействие между парами точечных дилатационных дефектов С и V_{Si} и определяет кинетику реакции (1). При этом в кристалле кубической симметрии эти два центра дилатации (атом углерода и кремниевая вакансия) упруго взаимодействуют друг с другом. Если дилатационные диполи расположены перпендикулярно плоскости (111) кремния, то они притягиваются друг к другу [10-15]. При этом практически вся дилатационная упругая энергия, возникшая из-за внедрения атома углерода и образования вакансии, релаксирует [10-15, 24]. Важно подчеркнуть, что фазовый переход первого рода (3) протекает без разрыва связей между атомами и образования новых связей, что фактически и обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленки карбида кремния. Такое превращение всегда сопровождается образованием пустот, так как объем ячейки Si в два раза больше объема ячейки SiC. Длина всех связей уменьшается на 20%, а именно с 2.35 до 1.88 нм. Фазовый переход первого рода (3) протекает послойно, т. е. одновременно превращаются в SiC несколько слоев предкарбидного кремния со сдвигом пленки перпендикулярно поверхности подложки. Константа химической реакции (3) примерно на два порядка выше константы химической реакции (2), поэтому сталия (3) протекает заметно позже стадии (2) и намного быстрее ее. Этим можно объяснить тот факт, что пленка SiC образуется достаточно однородной по толщине и без заметных пустот. Все пустоты оказываются в кремнии под пленкой SiC [7, 9–17].

Удивительной особенностью реакции (1) является то, что эта реакция завершается образованием карбида кремния, а не идет далее до образования углерода. Связано это как со стадией (2), так и со

стадией (3). Для протекания реакции (2) необходимо наличие «свободного пространства» в ячейке кремния для размещения в нем атома углерода. Только один атом углерода может разместиться внутри этой ячейки. Именно поэтому могут быть замещены только четыре атома в решетке кремния, а не все его восемь атомов. В противном случае мы получили бы очень сильно упруго растянутую решетку алмаза. Для этого потребовалась бы преодолеть очень большую энергию активации. Такая реакция при данных условиях протекать не может. Не может протекать даже более простая реакция размещения углеродного атома в каждой кристаллической ячейке кремния. Атомы углерода могут находится внутри ячейки только в том случае, если из ячейки кремния удален один атом кремния, т. е. ячейка содержит кремниевую вакансию. Причем точечные дефекты (углерод и вакансия) должны быть строго расположены вдоль определенного кристаллографического направления <111>. Только в этом случае, из-за упругого механического притяжения дилатационных дефектов их общая упругая энергия равна нулю. Вдоль других кристаллографических направлений в Si реакция (2) не происходит. Таким образом реакция (2) не только «отбирает» нужные ей четыре атома Si, но и «выделяет» в пространстве кристалла одно единственное направление, вдоль которого формируется будущая кристаллическая решетка SiC. Но реакции (2) недостаточно для перехода Si в SiC. Завершает процесс синтеза SiC реакция (3). При протекании реакции (3) важно то, что пять образующихся в результате этой реакции кристаллических ячеек SiC, практически точно, с точностью примерно 0.4%, совпадают с четырьмя ячейками Si [7, 8]. В результате реакция смещения атомов (3) происходит с минимальными затратами энергии. Именно реакция (3) завершает процесс «окончательной стыковки» кристаллических решеток. Если бы по тем или иным причинам, были бы замещены не четыре, а все восемь атомов Si по реакции (2), то в этом случае реакция (3) из-за большой упругой энергии несовпадения решеток не смогла бы реализоваться. По этой причине не может образоваться и графит, поскольку он имеет гексагональную решетку и другие параметры ячейки.

Расчеты упругой энергии показали [10, 11], что дилатационная упругая энергия может релаксировать полностью за счет одних только диполей. Время жизни дилатационных диполей при температурах 1100-1250°C составляет $\sim 10^{-1}-1$ с, поэтому упругие диполи играют еще и роль упорядочивающих центров эпитаксии. Если точечные дефекты будут расположены вдоль направления <100>, то, напротив, они будут отталкиваться, диполи не будут образовываться, а возникшая при этом большая упругая энергия, делает невыгодным расположение дефектов вдоль направления <100>, что ведет к разориентации слоев.

Отличительной особенностью метода согласованного замещения является пратически полное отстутсвие дислокаций несоответсвия в слое SiC. Образование упругих диполей и практически полное совпадение четырех ячеек Si с пятью ячейками SiC приводит к полной релаксации упругой межфазной энергии. Образутся только так называмые частичные дислокации, возникающие при зарождении двойников. И, наконец, еще одна особеность метода согласованного замещения атомов, заключается в том, что независимо от первоначальной исходной кристаллографической плоскости Si, на которой синтезировался SiC, обязательно в качестве одной из плоскостей образуется плоскость (111). Этот эффект связан с тем, что углеродно-вакансионные структуры всегда расположены вдоль направления <111> и лежат в плоскости (110), перпендикулярной плоскости (111). Согласно работе [25], на начальной стадии превращения Si в SiC грань (100) Si превращается в грань SiC, состоящую из множества фасеток, напоминающих пилообразные структуры, боковые грани которых покрыты плоскостями (111) и (110) и (210). При повышенных давлениях СО на поверхности грани Si (100) очень быстро [значительно быстрее, чем на грани (111)] образуется тонкая ровная пленка SiC.

Отметим, что последовательная квантово-химическая модель роста SiC на Si методом согласованного замещения атомов была разработана в работе [9].

3. ПОДГОТОВКА ПОДЛОЖКИ SI К СИНТЕЗУ И СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК SIC HA SI МЕТОДОМ СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

Для получения монокристаллического слоя SiC высокого качества методом согласованного заме-

щения атомов важно, чтобы поверхность кремниевой пластины, на которой будет выращиваться пленка SiC, не содержала бы не только посторонних примесей органики, металлов и анионов, но была бы гладкой на нано-уровне и не содержала бы следов диоксида кремния (SiO₂). В противном случае химическая реакция между СО и Si, на поверхности которого находится SiO₂, будет протекать иначе, чем реакция, описываемая уравнением (1). В работах [18, 19] был разработан метод очистки и пассивации гидридными группами поверхности пластин кремния (Si) ориентаций (111) и (110) и (100). Разработанный метод позволяет обеспечить высокую чистоту и гладкость поверхности Si на нано-уровне. Разработанная в работах [26, 27] рецептура раствора пригодна для длительного хранения и многократного пассивирования пластин кремния. Перед синтезом пленок необходимо удалить защитный слой водорода с поверхности Si. Для этого пластины Si достаточно отжечь в вакууме при температуре 550°С в течение 1 мин. Затем в специальной печи проточного типа с реактором квазизамкнутого типа осуществляется синтез слоя SiC. Подробное описание установок, в которых производится синтез пленок, можно найти в обзорах [16, 17, 28]. На сегодняшний день данные установки позволяют выращивать эпитаксиальные слои SiC на подложках Si диаметром до 152 мм (6 дюймов).

Перед началом синтеза кремниевую подложку, представляющую собой пластину монокристаллического кремния с поверхностью, покрытой гидридными группами, помещается в реакционную камеру и вакуумируют до остаточного давления 10⁻²-10⁻³ Па. После чего начинают нагрев. При температуре порядка 550°С в систему запускается силан (SiH₄) и пластина выдерживается при этой температуре 1-2 мин для удаления гидридных групп (ниже мы обсудим причины, по которым к газу СО необходимо добавлять SiH₄). Поток SiH₄ находится в пределах 0.25-0.35. После этого пластина нагревается до 850°С. При этой температуре в печь запускается газ СО при давлении 20-600 Па. Поток СО находится в пределах 12 см³/мин. Температура синтеза зависит от дальнейшего использования пластины со слоем SiC. Если нужны сверхтонкие (1-10 нм) слои SiC, то температура синтеза не должна превышать 930-



Рис. 1. Типичная SEM-микрофотография торцевого скола слоя SiC, выращенного на поверхности Si(111); хорошо виден слой SiC и пустоты в Si, частично по-крытые SiC.

980°С. Стандартные слои получатся при температуре порядка 1250–1290°С. Для получения более толстых слоев необходимо вести синтез при температурах 1330–1390°С. Продолжительность синтеза составляет 1–60 мин в зависимости от необходимости получения той или иной структуры слоя SiC. На рис. 1 приведено типичное изображение торцевого среза слоя SiC на Si, полученное при помощи электронного сканирующего микроскопа (SEM). На нем хорошо виден сплошной слой SiC и поры в Si, покрытые SiC.

4. ОСНОВНЫЕ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ РОСТОМ SiC HA SI МЕТОДОМ СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ И РОСТОМ SiC HA Si CTAHДАРНЫМ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Попытаемся ответить на следующий вопрос. Почему стандартный метод газофазного осаждения (CVD), даже с использованием предварительной карбонизации [1, 5, 6, 18–22], при котором используются различные газы, не позволяет получать высококачественные слои SiC на Si? После проведенного выше анализа, можно сформулировать ответ, состоящий из 8 пунктов.

(1) Эти газы содержат больше двух атомов, поэтому реакция образования SiC не протекает в две стадии.

(2) Упорядоченного ансамбля дилатационных диполей не образуется. Поскольку, как правило, при росте SiC методом CVD используются газообразные углеводороды (или пары углеродсодержащих спиртов), то и в этом случае должно происходить частичное замещение атомов Si на атомы C. Естественно, что этот процесс

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов SiC, выращенных различными методами на Si(111): (a) рентгеновская дифрактограмма образца SiC, выращенного методом согласованного замещения атомов [7–17]; (б) рентгеновская дифрактограмма образца SiC, выращенного методом CVD фирмой «Advanced Epi».



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов SiC, выращенных различными методами на Si(100): (a) рентгеновская дифрактограмма образца SiC, выращенного методом согласованного замещения атомов [7–17]; (б) рентгеновская дифрактограмма образца SiC, выращенного методом CVD фирмой «Advanced Epi».

протекает иначе и более хаотично, чем процесссс с использованием реакции замещения (1). Замещение будет «накладываться» на основной процесс роста. По нашему мнению, именно по этой причине кристаллическая структура слоя SiC на Si, выращенного методом CVD «Advanced Epi», сильно отличается от кристаллической струтуры слоя SiC на Si, выращеннного методом согласованного замещения атомов. Ниже мы обсудим это.

(3) Поскольку диполи направлены вдоль направления <111>, то при росте SiC методом

замещения атомов на любой грани Si, например, (110), (100), (210) и т. п. всегда в качестве основной грани образуются грани (111). При росте SiC методом нанесения слоя на поверхность (метод CVD) ориентация грани SiC задается ориентацией грани Si. Ничего подобного при росте SiC на Si стандартной методикой не наблюдается. При росте с участием многоатомных углеводородов образуются грани (100), а не грани (111). Для доказательства этого утвреждения в работе [29] был выполнен сравнительный рентгеноструктурный анализ слоев SiC, выращенных на Si мето-



Рис. 4. Электронографические изображения картин дифракции быстрых электронов, снятых при ускоряющем напряжении 50 кВ с поверхности образцов SiC, выращенных методом замещения атомов и методом CVD на Si(111) и Si(100): (a) SiC на Si(111), выращенный методом замещения; (б) SiC на Si(111), выращенный методом CVD; (в) SiC на Si(100), выращенный методом замещения; (г) SiC на Si(100), выращенный методом CVD.

дом замещения атомов, со слоями SiC, выращенными фирмой «Advanced Epi» стандартным CVD методом. На рис. 2, 3 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов SiC, выращенных на Si (111) и Si (100) методом согласованнного замещения атомов [7–17] и фирмой «Advanced Epi» методом CVD.

(4) Из рентгенографических данных, приденных на рис. 2 и 3 следует, что при росте SiC на поверхности (111) Si, как методом замещения атомов, так и методом CVD, формируются слои SiC с ориентацией (111). Относительная величина интенсивности рентгеновского пика (111) SiC на рис. 2б выше, чем на рис. 2а. Это связано, однако, не с более высоким качеством слоя SiC, выращенного методом CVD, а с толщиной слоя SiC. Толщина слоя SiC на рис. 2а составляет 80 нм, а толщина слоя SiC выращенного методом CVD, порядка 2 мкм. Соответственно и интенсивность его пика выше. Совершенно другая картина наблюдается при росте SiC на грани (100). Как следует из рис. 3, в основном на этой грани формируется грань (111) и лишь во втором и четвертом порядках брэгговского отражения проявляются грани (200) и (400). Образуется также и грань (220). Пики от граней (111), (200) и (220) узкие. На рентгенограмме, снятой с SiC, выращенном методом CVD, фиксируются только пики во втором порядке брэгговского отражения и только от граней (200) и (400). Сами пики широкие, размытые.

На рис. 4 приведены электронограммы на отражение от поверхности образцов SiC, выращенных методом замещения атомов и методом CVD на Si(111) и Si(100). Сравнивая электронограммы на рис. 4 можно видеть, что двойники на поверхности образцов отсутствуют и поверхности образцов гладкие. Однако тяжи на рис. 46 более размыты, чем тяжи на рис. 4а. Присутсвующие на центральном тяже точки свидельствуют о более высокой шероховатости слоя по сравнению со слоем, чья электронограмма приведена на рис. 4а. Вид тяжей на рис. 4а практически соответствует высокосовершенному монокристаллу. Сравнение электронограмм слоев SiC. вырашенных методом замещения атомов и методом CVD на поверхности (100), явно не в пользу слоя, выращенного методом CVD. Это практически примесью поликристаллической текстура с фазы. Слой SiC, синтезированный методом замещения – эпитаксиальный. Таким образом, данные элекронографии о структуре поврехности подтвердили данные ренгенодифракционных



Рис. 5. Электронографическое изображение картины дифракции быстрых электронов, снятой при ускоряющем напряжении 50 кВ, с поверхности одного из образцов SiC, выращенного методом замещения атомов на Si(111).

исследований о принципиальном различии механизмов роста SiC по методу замещения и методу CVD.

При росте SiC методом замещения образуется, в основном, кубический 3C-SiC [30, 31] политип, но возможно получить и политипы (4H-SiC, 6H-SiC, 15R-SiC) [15, 30, 32]. Образуются и редкие политипы 2H-SiC и 8H-SiC [33]. На рис. 5 приведена электронограмма на отражение от поверхности образца SiC политипа 2H-SiC, выращенного методом замещения атомов на Si(111). На рис. 5 хорошо видны рефлексы, соответствующие гексагональной фазе SiC. Расчет межплоскостных расстояний, выполненный на основании расположения рефлексов с учетом соответствующих констант прибора (электронографа ЭП-100), показал, что расположение рефлексов соответствует фазе 2H-SiC.

В работе [34] было теоретически предсказано на основании теоретико-группового анализа образование в процессе превращения Si в SiC новую, ранее не известную тригональную (ромбоэдрическую) фазу SiC, а в работе [35] эта фаза была экспериментально обнаружена. Оказалось, что если время синтеза пленок SiC не превышает 5 min, то в рамановских спектрах помимо линий 3C-SiC, присутствует еще и линия 258 см⁻¹. В рамановских спектрах образцов, которые были синтезированы более 5 мин, подобная линия отсутствовала. Рамановский спектр этой структуры приведен на рис. 6, на котором хорошо видна линия 258 см⁻¹, которая близка к теоретически рассчитанной нами линии 266 см⁻¹ и, по нашему мнению (в пределах погрешности



Рис. 6. Рамановский спектр промежуточной ромбоэдрической фазы SiC, выращенного методом согласованного замещения атомов на Si.

эксперимента), относящейся к новой промежуточной ромбоэдрической фазой SiC.

(5) В случае роста SiC методом замещения атомов упругие деформации либо полностью отсутствуют, либо возникают сжимающие упругие напряжения; подложка становится слегка выпуклой [36]. При росте SiC стандарной методикой в основном возникают растягивающие упругие напряжения, и положка становится вогнутой [5]; за исключением ряда случаев при проведении карбонизации при определенных условиях [6].

(6) В процессе синтеза методом замещения атомов часть атомов Si на гранях (111) и (110) на межфазной границе подвергаются кратковременному (порядка 10⁻⁴ с) сжатию с давлением порядка 100 ГПа, возникающему в процессе усадки материала. Отделяясь от кремниевой матрицы, кремний подвергается аномально сильному сжатию со стороны карбида кремния. «Схлопывание» соответствует фазовому переходу из метастабильного состояния с растянутыми связями, в котором 4 ячейки SiC согласуются с 4 ячейками Si, в стабильную фазу SiC, в которой уже 5 ячеек SiC согласуются с 4 ячейками Si, а связи Si-C искажены гораздо меньше (около 0.4%). В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с



Рис. 7. Зависимость плотности электронных состояний исследуемой системы от энергии (1,) энергия Ферми соответствует 0) и вклад p-электронов тех атомов Si на границе SiC, которые не образуют связей с атомами Si подложки (2).

каждой четвертой связью Si, остальные связи либо рвутся (отсюда и возникают вакансии и поры), либо подвергаются сжатию. Последнее приводит к изменению структуры поверхностных зон SiC, прилегающего к Si и его «металлизации» или превращению в «полуметалл». На границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111) образуется интерфейсный слой с совершенно новыми оптическими и электрическими свойствами. В работах [37, 38] удалось установить, что на межфазной границе раздела 3C-SiC(111) и Si(111) образуются тонкий слой с полуметаллическими свойствами, которые кардинально отличаются от свойств как SiC, так и Si. В процессе «схлопывания» (усадки) слой SiC притягивает к себе отдельные атомы Si из подложки. В результате образуется структура границы раздела, в которой 88% атомов Si на границе раздела образуют химическую связь с атомами подложки, а 12% атомов Si на границе SiC(111) связей не образуют, так как находятся слишком далеко от атомов Si подложки. Методами квантовой химии такая структура подробно была описана в рамках теории функционала плотности [37, 38]. Показано, что р-электроны 12% атомов Si на границе SiC(111) с оборванными связями обеспечивают резкий пик плотности электронных состояний как раз в области энергии Ферми (рис. 7). Зона проводимости при этом либо касается, либо даже заходит вглубь валентной зоны на величину порядка нескольких сотых долей эВ. В результате на межфазной границе кремний переходит в состояние полуметалла [37, 38].

(7) В результате процесса «схлопывания» в инфракрасной области спектра коэффициент поглощения света становится отрицательным [37, 38], а при росте SiC на Si стандарной методикой кремний находится в обычном полупро-водниковом состоянии. SiC, выращенный методом замещения содержит углеродно-вакансионные атомов структуры, а при росте SiC по стандарной методике они отстутсвуют. Это доказано в работе [24]. В ИК спектре SiC на Si, выращенном методом замещения атомов, присутствует пик 960 см⁻¹, указывающий на наличие углеродно-вакансионной структуры [39-41]. Подобный пик отстутсвует в карбиде кремния, выращеном любым, кроме метода замещения, способом [42]. На рис. 8 приведено изображение углеродно-вакансионной структуры в карбиде кремния кубического политипа 3C-SiC, полученного на Si, легированном бором, рассчитанное методами теории функционала плотности (DFT) и экспериментальные ИК спектры пропускания пленок SiC, выращенных методом согласованного замещения атомов. Углерод-вакансионная структура состоит из почти плоского кластера из 4 атомов углерода и пустоты диаметром 2.1 Å, показанной как полупрозрачная сфера; ось <111> направлена вверх; кластер из 4 атомов углерода в плоскости (111) образовался за счет прыжка атома углерода снизу на место кремниевой вакансии.

(8) В образцах пленок SiC, выращенных методом замещения атомов, благодаря присутствию углеродно-вакансионных структур в SiC при комнатной температуре в слабых магнитных полях возникают два квантовых эффекта. Первый из эффектов – образование гистерезиса статической магнитной восприимчивости И эффекта возникновения осцилляций Ааронова-Бома в полевых зависимостях статической магнитной восприимчивости. Первый эффект связывается с эффектом Мейснера-Оксенфельда, а второй с присутствием в данных структурах под слоем SiC, кроме углеродно-вакансионных структур, микродефектов в виде нанотрубок и микропор, формирующихся в процессе синтеза SiC [43].



Рис. 8. Изображение углерод-вакансионной структуры в карбиде кремния кубического политипа 3C-SiC, полученного на Si, легированном бором, рассчитанное методами DFT (а) и экспериментальные ИК спектры пропускания пленок SiC, выращенных методом согласованного замещения атомов (б).



Рис. 9. Полевые зависимости статической магнитной восприимчивости, демонстрирующие характерный гистерезис в слабых магнитных полях для образцов (а) и полевые зависимости статической магнитной восприимчивости, демонстрирующие осцилляции Ааронова–Бома с большим периодом (б) в образцах SiC-3C(111)/Si(111). *Стрелками* указано направление сканирования внешнего магнитного поля.

На рис. 9 приведены зависимости статической магнитной восприимчивости от приложенного магнитного поля. Эти зависимости демонстрируют характерный гистерезис в слабых магнитных полях для образцов и осцилляции Ааронова–Бома с большим периодом в образцах SiC-3C(111)/Si(111).

В работах [44, 45] было обнаружено электролюминесцентное излучение в среднем и дальнем ИК диапазоне, излучающееся из наноструктур SiC на Si. Электролюминесценция индуцировалась с помощью продольного тока исток-сток. Спектры электролюминесценции получены в терагерцовом частотном диапазоне 0.12 и 3.4 ТГц (рис. 10). Данное излучение возникает вследствие квантового эффекта Фарадея, возникающего при протекании продольного, а не поперечного (вдоль наноструктуры SiC/Si) тока. Ничего подобного в слоях SiC, выращенных по стандарным методикам, не наблюдается.



Рис. 10. Спектры электролюминесценции исследуемого образца в среднем (5–27 мкм) (а) и дальнем ИК диапазонах: 14–333 мкм (б), 182–667 мкм (в). *I*_{ds} 30мА, 300 К.

5. ВАКАНСИОННЫЙ РОСТ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ ИЗ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

Удивительной особенностью метода замещения атомов является то, что зависимость толщины слоя выращенного SiC от давления монооксида углерода CO имеет куполообразный вид [46], т. е. вначале она нарастает до некоторого максимального значения, затем падает практически до нуля (рис. 11).

Развитая в работе [46] дрейфовая модель эпитаксии позволила объяснить подобное поведение толщины слоя от давления СО. Оказалось, что газообразный продукт реакции SiO мешает течению газообразного реагента СО по

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

каналам кристаллической решетки, уменьшая их гидравлический диаметр. Естественно, толщина пленок SiC при этом получается небольшой. В частности, при температуре роста 1300°С наиболее качественные пленки на Si(111) имеют толщину 20-100 нм и получаются при давлениях СО $p_{\rm CO} \approx 200-500$ Па. Однако для некоторых приложений необходимо получать качественные монокристаллические пленки SiC заметно большей толщины, например, 200-1000 нм. В работе [47] была предложена и реализована методика, позволяющая увеличить толщину слоя карбида кремния примерно на порядок. Методика основана на теоретических выводах работы [15] и заключается в том, что перед ростовым процессом поверхность подложки кремния насыщается вакансиями путем отжига в вакууме при 1350°С в течение ~1-30 мин (время отжига

КУКУШКИН, ОСИПОВ



Рис. 11. Экспериментальная (1) и теоретически рассчитанная (2) зависимости конечной толщины пленки SiC на Si(111) от давления CO (2).

определятеся необходимостью получения пленок заданной толщины). Таким образом, в начале синтеза в кремниевой подложке перед ростом SiC специально создаются кремниевые вакансии. Это позволяет создать в подложке новые пути для диффузии СО и отвода SiO. Кремниевые вакансии проникают из кремния в карбид кремния и обеспечивают высокую скорость отвода продукта реакции SiO из зоны реакции наружу. Поэтому SiO мешает росту SiC гораздо меньше, к тому же CO с помощью вакансий также проникает вглубь SiC более эффективно, что в конечном счете приводит к существенно более толстым слоям SiC. Это приводит к тому, что меняется механизм переноса массы с междоузельного на вакансионный при замещении атомов кремния на атомы углерода. В результате не только увеличивается толщина слоя карбида кремния, но и происходит отслоение карбида кремния от подложки кремния, если толщина слоя SiC больше 400 нм. На рис. 12 приведена SEM-микрофотография толстого слоя SiC, выращенного по методу [47].

6. SiC HA Si – НОВЫЙ ЭЛАСТИЧНЫЙ ТЕМПЛЕЙТ ДЛЯ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК И НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Экспериментально было показано [4, 15, 25, 28, 31, 36, 47–83], что подложка SiC/Si является весьма подходящей для роста сплошных пленок



Рис. 12. Микроскопическое изображение поперечного сечения образцов SiC-3C/Si(111), выращенных методом замещения атомов при 1350°С и давлении p_{CO} 80 Ра в течение 10 мин с предварительным насыщением Si вакансиями. Под слоем SiC-3C высокого качества толщиной ~600 нм находится слой SiC более низкого качества с пустотами и непрореагировавшим кремнием.

и нитевидных нанокристаллов соединений групп А²В⁶ и А³В⁵. Благодаря наличию пор под слоем SiC, подложка Si со слоем SiC является податливой, эластичной системой, легко подстраивающейся под кристаллические решетки чужеродных материалов. Выше мы отмечали, что в процессе протекания реакции (1) происходит усадка Si с последующим его превращением в SiC. Объем элементарной ячейки 3C-SiC почти в два раза меньше объема элементарной ячейки Si. В момент усадки первоначальная когерентность нарушается и осуществляется только там, где каждая пятая ячейка SiC совпадает с четвертой ячейкой Si. Отметим, что расстояние между атомами С вдоль плоскости (111) в проекции на плоскость (112) в SiC равно 3.084 Å [9, 15]. Аналогичное расстояние между атомами Si в кремнии равно 3.84 Å. Отсюда следует, что расстояние между плоскостями пяти ячеек в SiC равно 15.42 Å, а расстояние между четырьмя ячейками Si – 15.36 Å. В работах [9, 15] было доказано, что именно сопряжение каждой пятой и четвертой кристаллической ячейки Si и SiC приводит к эпитаксиальной ориентации пленки SiC. Остальные связи на межфазной границе между SiC и Si, как показано в работе [15], разорваны и под слоем SiC в этих местах образуются поры (см. рис. 1). Таким образом, когерентное сопряжение между пленкой и подложкой осуществляется только в местах, в которых каждая пятая ячейка SiC не полностью совпадает с четвертой ячейкой Si. Деформация, возникающая из-за различия между этими параметрами незначительна, и составляет 0.4%. В работе [84] показано, что если параметры решеток пленки и подложки не превышают 1%, то может сохраниться полная когерентность между пленкой и подложкой и дефекты в пленке не будут образовываться, что и наблюдалось нами экспериментально в системе SiC/Si [15-17, 28]. Несмотря на малое значение деформации, она приводит к возникновению достаточно высоких упругих напряжений. Элементарный расчет с учетом констант упругости, приведенных выше, показывает, например, что радиальная компонента упругих напряжений равна $\sigma_{rr} = -0.8 \ \Gamma \Pi a \ [85]$. Следовательно, уже не пленка SiC обладает меньшим по отношению к исходной кремниевой подложке размером параметра решетки, как, в случае, стандартного роста SiC, а наоборот, новая упорядочивающая подложка (четыре кремниевые ячейки с порами под их поверхностью) обладает меньшим параметром решетки. Таким образом, подложка будет не растягивать, а сжимать пленку SiC.

Более того, поскольку слой SiC лежит над поверхностью пор, то часть границы поверхности пленки SiC «не закреплена» механически с подложкой и находится в свободном состоянии. На практике можно вырастить слои SiC, 90% площади которых, будут механически «не закреплены» с подложкой. Это приведет к тому, что в формулах расчета упругих термических деформаций необходимо вместо табличных значений коэффициентов линейного термического расширения ставить их модифицированные значения с учетом площади контакта пленки SiC с подложкой Si. Это означает, что табличные значения коэффициентов, отнесенных к единице площади, нужно умножить на долю контактирующей площади.

На сегодняшний день на подложках SiC/Si были получены эпитаксиальные слои таких полупроводников как AlN, GaN, AlGaN, Ga₂O₃, ZnO, ZnS, CdS, CdSe, CdTe [4, 15, 25, 36, 48–83, 86–90]. Были получены слои полуполярных структур AlN, GaN [58–61]. На гетероструктурах AlN/SiC/Si, GaN/AlN/SiC/Si, AlGaN/SiC/Si были сделаны приборные структуры, а именно пиро- и пьезодатчики, начаты работы по созданию НЕМТ транзисторов [89–92]. Впервые была отработана полупромышленная технология создания чипов для светодиодов на кремнии и был создан работающий макет белого светодиода на кремнии [89, 90]. Подробное описание рультатов большинства этих исследований можно найти в оригинальных статьях и обзорах [8, 15, 16, 60]. Здесь обсудим лишь некоторые из этих результатов.

7. РОСТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ А²В⁶ НА ЭЛАСТИЧНЫХ ПОД-ЛОЖКАХ SiC/Si

7.1. Селениды, сульфиды и теллуриды кадмия

На примере роста пленок CdS, CdSe, CdTe, ZnS и ZnO доказано, что использование SiC в качестве буферного слоя для роста полупроводников A^2B^6 на Si значительно улучшает качество роста пленок A^2B^6 , приводя к эпитаксии даже при большой разнице параметров решеток пленки и подложки. Это связано с двумя факторами. Во-первых, карбид кремния предохраняет кремний от взаимодействия его с элементами шестой группы, что обеспечивает стехиометрический эпитаксиальный рост пленки A^2B^6 . Во-вторых, пустоты в подложке под слоем SiC делают подложку эластичной, позволяя ей подстраиваться под растущую пленку, уменьшая упругие напряжения.

Сульфид кадмия. Сульфид кадмия (CdS) представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны ~2.4 эВ, который используется во многих приложениях микроэлектроники, связанных с солнечными элементами, фотоэлектрическими преобразователями, лазерами и т. д. При его росте на кремнии возникает проблема химического взаимодействия CdS с Si с образованием аморфного сульфида кремния (SiS), который сильно ухудшает полупроводниковые свойства растущих структур. В работе [33] был разработан метод эпитаксиального роста пленок методом атомно-слоевого осаждения (ALD) на подложки SiC/Si при низкой температуре (~180°С). В работе [75] был использован другой метод роста – метод испарения и конденсации в замкнутом объеме, который также позволил получить эпитаксиальные слои CdS толщиной до 300 нм.

При использовании ALD технологии роста была получена редкая, метастабильная кубическая фаза CdS. Как показано в работе [33], рост кубической фазы CdS вызван за счет двух связанных



Рис. 13. Дифрактограмма рентгеновских лучей (XRD) образца CdS/SiC/Si(111). На вставке приведено изображение среза образца CdS/SiC/Si(111), полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Под слоем SiC видны поры и пустоты в объеме Si, частично заполненные SiC.

между собой процессов, а именно, за счет роста CdS при низкой температуре (~180°С) и, за счет использования в качестве подложи буферного слоя кубического 3C-SiC политипа, выращенного на Si методом согласованного замещения атомов. Кубическая фаза была нами отождествлена методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) и методом спектральной эллипсометрии [33]. На рис. 13 приведена дифрактограмма и SEM изображение слоя CdS-с, выращенного на подложке SiC/Si методом ALD. На рис. 14 изображен типичный рамановский спектр образца CdS-c/3C-SiC/Si(111), выращенного методом ALD. Отметим, что помимо единственной линии первого порядка CdS-с 1LO (303 см⁻¹), соответствующей продольным оптическим колебаниям атомов, отчетливо видна соответствующая линия второго порядка 2LO (605 см⁻¹). Направление колебаний атомов серы в CdS-с, соответствующих линии 1LO, рассчитанных методами квантовой химии, показано на вставке на рис. 14. Поскольку ширина прямой запрещенной зоны CdS-с (2.4 эВ) чуть больше энергии излучения лазера (532 нм ~ 2.33 эВ), то на рамановском спектре также видны линии как Si, так и SiC (рис. 14).

Селенид кадмия. Селенид кадмия (CdSe) обладает несколько меньшей, чем CdS, шириной запрещенной зоны (1.70 эВ в кубическом CdSe и



Рис. 14. Рамановский спектр образца CdS-c/SiC(111)/ Si(111). На вставке показаны колебания атомов серы в CdS-с, отвечающие линии 1LO (303 см⁻¹).

1.73 эВ в гексагональном CdSe), является прямозонным и также представляет интерес в электронных применениях. В работе [76] методом испарения и конденсации в квазизамкнутом объеме, упомянутым выше, впервые на подложках SiC/Si были выращены эпитаксиальные слои кубического CdSe толщиной ~350 нм. Было выявлено, что в этом методе оптимальная температура подложки составляет 590°С, температура испарителя – 660°С, время роста – 2 с. Эксперимент показал [76], что на кремниевых подложках с буферным слоем SiC растет эпитаксиальный CdSe с кубической структурой сфалерита (на кремнии без буферного слоя образуется только поликристаллическая фаза). Анализ тонкой пленки CdSe различными методами [76] показал высокое структурное совершенство слоя и отсутствие поликристаллической фазы в нем. На рис. 15 приведено изображение среза образца CdSe/SiC/Si, полученное сканирующим электронным микроскопом. Слой CdSe имеет толщину около 350 нм. Под слоем карбида кремния толщиной ~100 нм отчетливо видны поры и пустоты в объеме подложки кремния, которые образовались в результате топохимической реакции замещения (1).

В работе [76] было показано, что на рамановском спектре образца CdSe/SiC/Si присутствует



Рис. 15. Изображение среза образца CdSe/SiC/Si, полученное растровым электронным микроскопом. Под слоем SiC видны поры и пустоты в объеме Si.

как пик ~205 см⁻¹, отвечающий оптической фононной моде CdSe (LO), так и пик ~411 см⁻¹, отвечающий оптической фононной моде CdSe второго порядка (2LO). Для того, чтобы определить какой политип CdSe вырос, кубический или гексагональный, а также сравнить измеренный рамановский спектр CdSe с теоретическим [76] методами квантовой химии были вычислены рамановские спектры как кубического, так и гексагонального CdSe. Было показано, что рамановский спектр кубического CdSe состоит всего из одной линии первого порядка 201 см⁻¹. В силу симметрии кубического кристалла CdSe данной частоте отвечают сразу три моды продольных оптических колебаний. Рамановский спектр вюрцитного CdSe, полученный в этом же приближении, состоит из двух линий высокой интенсивности 61 и 181 см⁻¹ и одной линии слабой интенсивности 191 см⁻¹. Экспериментальный рамановский спектр [76] состоял только из линии первого порядка 205 см⁻¹. Это доказывает, что в работе [76] был получен кубический слой CdSe

Теллурид кадмия. Теллурид кадмия (CdTe) также является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.49 эВ и находит применения в солнечных батареях, детекторах ионизирующего излучения и фотодетекторах. В работе [78] на подложках SiC/Si были выращены эпитаксиальные пленки теллурида кадмия толщиной 1–3 мкм. Было установлено, что оптимальная температура подложки составляет 500°C при температуре испарителя 580°C, а время роста – 4 с. Эллипсометрический, рамановский, рентгеноструктурный

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

и электронографический анализы показали высокое структурное совершенство слоя CdTe и отсутствие поликристаллической фазы в нем. Микроэлементный анализ [78] выявил практически идеальную стехиометричность CdTe, выращенного на SiC/Si. Эллипсометрические спектры показали прямую запрещенную зону эпитаксиального CdTe, равную 1.5 эВ.

7.2. Соединения цинка

Сульфид цинка. Сульфид цинка (ZnS) прямозонный полупроводник и может быть представлен многими политипными модификациями, из которых основными считаются две: вюртцитная (кубическая) с шириной запрещенной зоны 3.5 эВ и сфалеритная (гексагональная) с шириной запрещенной зоны 3.9 эВ. В работе [79] получены эпитаксиальные пленки сульфида цинка на кремнии методом молекулярного наслаивания. Для того чтобы избежать взаимодействия между кремнием и сульфидом цинка на поверхности кремния предварительно был синтезирован методом химического замещения атомов высококачественный буферный слой карбида кремния толщиной ~100 нм. Дифракция быстрых электронов показала, что слои ZnS являются эпитаксиальными. Эллипсометрическими методами доказано, что выращенные слои ZnS являются прозрачными в области энергий фотонов вплоть до 3 эВ, что имеет решающее значение для приложений в оптоэлектронике. Исследование рамановского спектра образцов ZnS/SiC/Si(111) выявило наличие только одной (довольно слабой) линии 351 см⁻¹, соответствующей ZnS (рис. 16). Данная линия отвечает продольным оптическим колебаниям кристалла ZnS с кубической симметрией (см. вставку на рис. 16) и свидетельствует об относительно высоком качестве эпитаксии ZnS, поскольку толщина этого слоя не велика и составляет ~130 нм.

Оксид цинка. Оксид цинка ZnO представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.4 эВ. В последние годы интерес исследователей к ZnO значительно возрос в связи с перспективой его использования в тонкопленочных транзисторах, светодиодах, лазерах, фотоприемников и других приборах. В работах [80–83] были выращены и исследованы слои ZnO на под-



Рис. 16. Рамановский спектр образца ZnS/SiC/Si(111). Единственный пик ZnS (351 см⁻¹) отвечает продольным оптическим колебаниям (LO) кубического кристалла ZnS. Примитивная ячейка этого кристалла изображена на вставке. *Стрелками* показаны амплитуда и направления колебаний атомов в кристалле, отвечающих пику LO 351 см⁻¹.

ложках SiC/Si двумя различными методами. В работах [82, 83] слои ZnO были выращены методом ионно-плазменного высокочастотного магнетронного распыления. Этот метод позволил получить эпитаксиальные пленки ZnO достаточно высокого кристаллического качества. В [82] были изучены оптические константы этого слоя методом эллипсометрии, и была обнаружена одна из основных особенностей полученных образцов – поглощение света в области 2.0–3.3 эВ, которая была объяснена упругими напряжениями в слое оксида цинка.

В работе [80] на подложках SiC/Si были впервые выращены пленки ZnO методом ALD. Пленки выращивались на пластинах Si (100) при 250°С. В работе [80] было доказано, что использование SiC в качестве буферного слоя значительно улучшает качество ZnO, обеспечивая стехиометрический и эпитаксиальный рост. Слой ZnO, выращенный методом ALD, имел толщину около 200 нм. Микроэлементный анализ, который выполнялся в различных точках пленки ZnO, как по поверхности, так и по глубине, показал высокую стехиометричность состава пленки, избыток атомов кислорода не превышал 5%. Важно отметить, что наличие буферного слоя SiC сильно изменяет структуру пленки ZnO. Без буферного слоя островки ZnO имеют размер ~15–20 нм и сильно вытянутую сигарообразную форму [80, 81]. При наличии буферного слоя SiC островки ZnO более крупные ~100–150 нм и симметричные, а поверхность пленки более гладкая, что объясняется ориентирующим действием слоя SiC. Эллипсометрический анализ показал исключительную однородность толщины слоя ZnO, прямую ширину запрещенной зоны ~3.4 эВ и практически полное отсутствие примесей, поглощающих свет при энергиях ниже запрещенной зоны.

В работе [8] было установлено, что механизм формирования эпитаксиальных текстур ZnO зависит от типа проводимости (*n*- или *p*-тип) подложки, и предложена теоретическая модель, объясняющая эффект формирования текстуры и ее зависимость, от типа проводимости. Эффект связан с превращением вицинальных поверхностей Si(100) в поверхности SiC при его синтезе методом атомного замещения. Обнаружены существенные различия между структурой и механизмами роста слоев ZnO на подложках SiC/Si(111) и SiC/Si(100).

8. РОСТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ А³В⁵ НА ЭЛАСТИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ SiC/Si

8.1. Рост эпитаксиальных пленок GaN,AlN и AlGaN на подложках SiC/Si методом хлорид-гидридной эпитаксии

Одним из наиболее перспективных методов роста толстых слоев III-нитридов, помимо аммонотермального метода [93], является хлорид-гидридная эпитаксия [50, 53, 56-61, 66-69], которая позволяет выращивать слои с большой скоростью, порядка 60-100 мкм/ч. Для роста использовалась установка HVPE горизонтального типа с диаметром кварцевой трубки 76 мм и резистивным нагревом. Для эпитаксии использовались подложки SiC/Si, выращенные методом замещения атомов с различными ориентациями: SiC/ Si(111), SiC/Si(110) и SiC/Si(100). При осаждении AlN, AlGaN и GaN температура в зоне роста составляла 1050°С, а в зоне источников – от 600 до 850°С. Реагентами были хлористый водород (HCl) и аммиак (NH₃). В качестве транспортного газа использовался аргон высокой чистоты (Ar). Металлический галлий (Ga) и алюминий (Al) использо-


Рис. 17. SEM-Изображение торцевого скола образца Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si(111), в котором наблюдается периодическое изменение состава.

вались как источники элементов, которые сразу же участвовали в химической реакции. Был проведен цикл экспериментов по росту тонких и толстых слоев при различных условиях и были детально исследованы механизмы роста III-нитридов, влияние подложки на процесс роста, а также многие свойства получаемых слоев. Подробное описание данных исследований можно найти в оригинальных работах [50, 53, 56-61, 66-69]. Здесь только отметим, что методом HVPE в работе [69] впервые в мировой практике на подложках SiC/Si были выращены объемные эпитаксиальные слои AlN, AlGaN и GaN толщиной от 100 мкм и более и было показано, что возможно их отделение от подложки и перенос на другие, например, хорошо отводящие тепло подложки. Толщины монокристаллических слоев были следующие: AlN выращен толщиной до 200 мкм, слои AlGaN - толщиной до 400 мкм; слои GaN - толщиной до 300 мкм; пленки GaN полуполярной (1124) ориентации – толщиной до 30 мкм.

В работах [51, 58–61] был предложен и реализован новый способ синтеза полуполярных слоев нитрида галлия и алюминия на подложках SiC/Si и было показано, что применение буферных слоев SiC и AlN позволяет формировать эпитаксиальные слои полуполярного нитрида галлия с отклонением от полярной оси с кристалла на угол 48–51°. Полученные образцы обладали минимальной полушириной кривой качания рентгеновской дифракции $\omega(\theta) \sim 24'$.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

8.2. Самоорганизация состава эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}N$ при их росте подложках SiC/Si

В работе [94] обнаружено и описано явление возникновения самопроизвольного изменения состава слоев в процессе роста пленок Al_xGa_{1-x}N. Установлено, что в процессе роста пленок Al_rGa_{1-r}N с низким, порядка 11-24% содержанием Al, возникают прослойки или домены, состоящие из AlGaN стехиометрического состава. В работе [94] была предложена модель, согласно которой самоорганизация по составу возникает вследствие воздействия на кинетику роста пленки Al_rGa_{1-r}N двух процессов. Первый процесс связан с конкуренцией двух химических реакций, протекающих с различной скоростью. Одной из этих реакций является реакция образования AlN; вторая - реакция образования GaN. Второй процесс – возникновение упругих сжимающих и растягивающих напряжений в процессе роста пленок Al, Ga1-, N на SiC/Si(111). Оба процесса влияют друг на друга, что приводит к сложной картине апериодического изменения состава по толшине слоя пленки. На рис. 17 приведено SEM-изображение торцевого скола образца Al, Ga1_rN/SiC/Si(111), в котором наблюдается периодическое изменение состава.

8.3. Пьезо- и пиросвойства слоев AlGaN, выращенных на эластичных подложках SiC/Si(111)

Наличие полярной оси, высоких значений спонтанной поляризации и пьезоэлектрических параметров в кристаллах AlN и GaN позволяет использовать их для создания целого спектра микроэлектромеханических преобразователей - от приемно-передающих акустических устройств, актюаторов, сенсоров и т. д., до разнообразных СВЧ-устройств – генераторов, линий задержки, фильтров, которые могут функционировать в широком интервале температур. По своим электромеханическим и пироэлектрическим характеристикам эти материалы конкурентоспособны по сравнению с традиционными сегнетоэлектрическими материалами, такими как твердые растворы цирконата-титаната свинца, ниобат и танталат лития [95-100]. Полярные свойства твердых растворов нитридов галлия и алюминия – Al_rGa_{1-r}N с различным элементным соотношением Al и Ga до

настоящего времени практически не были исследованы. Интерес к этим материалам определяется тем, что они могут сочетать как высокую спонтанную поляризацию и электромеханические свойства, присущие нитриду алюминия, так и высокие пироэлектрические параметры, обнаруженные у нитрида галлия.

В работе [91] были впервые (данные по измерению пьезо- и пиросвойств пленок твердых растворов Al_xGa_{1-x}N отсутствуют в мировой литературе) проведены исследования частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и пьезо- и пиросвойств пленок твердых растворов Al_rGa_{1-r}N, в которых в процессе роста самопроизвольно образуются прослойки Al_rGa_{1-r}N различного состава (рис. 17). В работе [91] исследовались диэлектрические и пиросвойства слоев Al_rGa_{1-r}N двух типов, выращенных методом НVPE. Одни образцы Al_rGa_{1-r}N были выращены на гибридных подложках SiC/Si(111) без подслоя AlN, а другие образцы были выращены на подложках AlN/SiC/Si(111) со слоем AlN. Исследования показали, что во всех образцах наблюдалась значительная частотная лисперсия диэлектрической проницаемости. Величина диэлектрических потерь (tgδ) в этих образцах была на порядок ниже, чем в чистом нитриде алюминия, снижаясь до ~(2-3)×10⁻³ при частотах, превышающих 100 кГц. Обнаружено существенное различие в пироэлектрических коэффициентах образцов Al_rGa_{1-r}N/SiC/Si(111) и Al_rGa_{1-r}N/ AlN/SiC/Si(111). Исследования показали, что пироэлектрический коэффициент слоев Al_xGa_{1-x}N, выращенных непосредственно на SiC/Si(111) в 2 раза превышает пироэлектрический коэффициент пленок Al_rGa_{1-r}N, выращенных на подложках AlN/SiC/Si(111) и практически в 1.5 раза превышает пироэлектрический коэффициент пленок AlN, который достигал теоретически предельных значений. Измерения пирокоэффициентов этих гетероструктур показали, что вне зависимости от ориентации исходной подожки Si их пирокоэффициенты имеют близкие к друг другу значения порядка у ~ (0.7-1) ×10⁻¹⁰ С/смК. Показано, что для повышения величины пироотклика необходимо на поверхность Al_xGa_{1-x}N/SiC/Si наносить слой AlN, толщиной порядка 1 мкм. Это приводит к рекордным для кристаллов и пленок AlN, значениям пирокоэффициента $\gamma \sim 18 \times 10^{-10}$ С/смК.

9. ОСОБЕННОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА III-N СВЕТОДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ПОДЛОЖКАХ SiC/Si И СВЕТОДИОД НА ОСНОВЕ AlInGaN-ГЕТЕРОСТРУКТУР, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ SiC/Si(111)

В работе [89] методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MCVD) на эластичных темплейтах SiC/Si(111), сформированных методом согласованного замещения атомов, были выращены светоизлучающие III-N гетероструктуры и проведены исследования их оптических и структурных свойств. В результате исследований [89] была выращена гетероструктура с плотностью краевых дислокаций в активной области $\sim 5 \times 10^8$ см⁻², что типично для структур на подложках сапфира.

В работе [90] на основе полученной гетероструктуры AlInGaN/GaN, сформированной на подложках SiC/Si, была разработана технология изготовления корпусированных светодиодов. Проведенные исследования [90] однозначно показали, что поры, образующиеся в процессе образования SiC из Si при синтезе методом замещения атомов [7-13, 15, 16], играют позитивную роль при создании светодиодов, поскольку они эффективно рассеивают собственное излучение. Наличие пор на интерфейсе SiC/Si помимо сильного рассеяния света и увеличения его вывода за счет разрушения «конуса вывода света» также приводит к повышению отражения света в силу большого значения контраста показателей преломления поры и материала SiC, что уменьшает долю света, поглощаемого непрозрачной подложкой. Кроме того, поры, способствуя рассеянию света на границе гетероструктуры, предотвращают захват генерируемого света в волновод гетероструктуры с последующим его поглощением при многократном отражении от ее границ. На сапфировых подложках для устранения данного эффекта предварительно создается специальный, рассеивающий свет рельеф. Таким образом, в процессе изготовления светодиодных кристаллов наличие пор в подложках SiC/Si привело к заметной разнице внешнего вида поверхности образцов по сравнению с образцами светодиодных структур на Si подложке. Также можно отметить, что светодиодные чипы, изготовленные

на подложке SiC/Si, показывали равномерное свечение по всей поверхности активной области в отличие от чипов на подложке Si (рис. 18).

10. КАРБИД КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ – НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СПИНТРОНИКИ

Совсем недавно казалось, что уже скоро электроника подойдет к пределу своих возможностей. Увеличивать дальше число транзисторов на чипах и их тактовую частоту становилось все труднее и труднее. Однако человечество нашло выход из этого положения. Исследователи уже давно проявляют интерес к так называемым ферромагнитным полуметаллам. Это необычные ферромагнетики, которые имеют электроны на уровне Ферми в односпиновом состоянии – все со спином вверх, или все со спином вниз. Ток в ферромагнитных полуметаллах создается только электронами с заданным направлением спина, например, со спином вверх, а электроны со спином вниз являются неподвижными, так как лежат в валентной зоне и в переносе заряда принять участия не могут. Благодаря этому электрический ток через ферромагнитный полуметалл автоматически переносит спин. т. е. является еще и спиновым током. Таким образом, на смену привычной полупроводниковой электронике, использующей только заряд электрона, скоро должны прийти более совершенные устройства, работа которых опирается на использование его спина. Соответственно, это направление электроники получило название спинтроники. Считается [101, 102], что история спинтроники начинается со статьи [103], опубликованной в 1988 г. В этой работе был описан эффект гигантского магнетосопротивления в многослойных структурах Fe/Cr на подложке GaAs. В работе [103] было дано качественное объяснение этого явления и была высказана идея, что прохождение электронов между слоями Fe зависит от направления их спина по отношению к направлению намагниченности слоев Fe, т. е. сопротивление структуры уменьшается, когда внешним магнитным полем векторы намагниченности в слоях Fe делаются параллельными. При параллельной ориентации намагниченностей слоев сопротивление мало, а при встречной ориентации намагниченностей оно возрастает. Величина относительного изменения сопротивления может достигать десяти процентов, что значительно



Рис. 18. Внешний вид готовых светодиодов на основе чипов, изготовленных на основе гетероструктуры AlInGaN/GaN, на подложках SiC/Si.

превышает величину обычного магнетосопротивления и оправдывает использование термина «гигантский». Эффект возникает из-за зависимости эффективности рассеяния электронов от направления спина [101].

Спинтроника – бурно развивающаяся область знаний. Интенсивное развитие этого направления стало возможным в связи с развитием методов компьютерного моделирования. Одними из первых хорошо изученных материалов спинтроники являются полупроводниковые соединения на основе сплавов Гейслера. Сплав Гейслера [104] – это тройное интерметаллическое соединение с химической формулой X_2 YZ. Другая возможность создания нужных для спинтроники свойств основана на создании в полупродниковых материалах комплексов на основе точечных дефектов, которые могут иметь различный заряд. Таким комплексом, например, является азотно-вакансионный центр (NV⁻) в алмазе [105].

Впервые модель заряженных вакансий и их влияние на полупроводниковые свойства материалов была выдвинута в 1975 г. Р. Андерсоном [106]. На примере халькогенидных стекол Р. Андерсон [106] предположил, что два электрона атома халькогена с противоположными спинами притягиваются друг к другу, а кулоновское отталкивание электронов на атомном центре компенсируется отрицательной энергией электрон-фононного взаимодействия. Такой дефект способен образовать в запрещенной зоне полупроводника два уровня Е₁ и E₂, разделенных корреляционной энергией U = $E_2 - E_1 < 0$, где E_1 и E_2 – энергии ионизации первого и второго электрона. Р. Андерсон использовал для этих центров обозначение U⁻. В последнее время модель U⁻ применяется при создании новых теорий высокотемпературной сверхпроводимости. Сильное электрон-фононное взаимодействие приводит к тому, что энергия связи двух электронов превосходит энергию их кулоновского отталкивания, т. е. эффективная корреляционная энергия их пары отрицательна [107]. Это означает, что, в принципе, электроны могут связываться в пары и существовать в таком состоянии даже при комнатной температуре [107]. Обычно примесные атомы образуют в запрещенной зоне полупроводника одноэлектронный уровень. Это или донорный или акцепторный уровень. С донорного уровня электроны поступают в зону проводимости полупроводника и, тем самым обеспечивают перенос тока в полупроводнике. Примесь на акцепторном уровне захватывает электроны из валентной зоны, а перенос тока обеспечивают дырки валентной зоны. Центры U⁻ способны поставлять в разрешенные зоны два носителя тока, т. е. они образуют в запрещенной зоне полупроводника два энергетических уровня Е1 и Е2. Эти центры обладают двумя устойчивыми состояниями, которые соответствуют отсутствию локализованных электронов или на центре локализуются два электрона. Промежуточное зарядовое состояние этих центров неустойчиво. Электрон с нейтрального центра D⁰ переходит на ближайший нейтральный центр D^0 , где со вторым электроном этого центра образует пару. В результате на первом центре образуется состояние D^+ , а на втором – два связанных электрона и состояние D⁻, т. е. происходит реакция типа $2D^0 \rightarrow D^- + D^+$ [107]. Однако это характерно в основном для амфотерных центров. Центры донорного типа распадаются по реакции $2D^+ \rightarrow D^0 + D^{2+}$. В результате этих процессов, например, уровень D⁰ расщепляется на два уровня.

Хорошо известный NV⁻ дефект в алмазе (N обозначает атом азота, а V углеродную вакансию) – это своеобразный U⁻ центр Р. Андерсона. С этим центром исследователи связывают большие надежды развития спинтроники, поскольку этот центр обладает спиновой поляризацией. Подобные спин-поляризованные дефекты пытаются реализовать и в монокристаллах карбида кремния. Однако получение кремниевых вакансий в монокристаллах карбида кремния крайне затруднительно. Работа образования V_{Si} в карбиде кремния кубического политипа 3C-SiC очень велика и примерно равна ~8 эВ, тогда как работа образования углеродной вакансии V_C в 3C-SiC значительно меньше ~3.5 эВ [108]. Это означает, что термическим путем получить V_{Si} в SiC невозможно, образуются лишь V_C . Поэтому, в настоящее время для создания кремниевых вакансий используются различные методы облучения SiC высокоэнергетичными пучками как электронов, так и ионов. У методов облучения довольно много недостатков, например, существенная неоднородность структуры дефектов, как в направлении пучка, так и перпендикулярно ему, большое количество нежелательных дефектов (помимо требуемых V_{Si}), сложность в обработке образцов большой площади.

Существует еще один метод создания аналогичных центров в Si, разработанный Н.Т. Баграевым с сотрудниками [109] (здесь мы приводим только одну ссылку из многочисленных работ данной группы). Подложка Si(100) *п*-типа проводимости предварительно окисляется в атмосфере сухого кислорода в присутствии паров CCl₄. Затем на обработанной определенным образом поверхности Si с помощью фотолитографии создавались окна в холловской геометрии для проведения кратковременной диффузии бора из газовой фазы. Согласно работе [109], формирование слоев окисла на поверхности монокристаллического кремния способствует генерации избыточных потоков собственных межузельных атомов и вакансий, которые имеют выделенное кристаллографическое направление вдоль осей <111> и <100> соответственно. На начальной стадии окисления образование тонкого слоя окисла сопровождается генерацией избыточных междоузельных атомов кремния, которые способны формировать небольшие микродефекты, тогда как противоположно направленные потоки вакансий приводят к их аннигиляции. Поскольку истоки и стоки избыточных межузельных атомов и вакансий на окисляющейся поверхности кремния (100) располагаются соответственно вблизи положительно и отрицательно заряженных реконструированных кремниевых оборванных связей, то, как полагают авторы [109], на поверхности Si образуются микродефекты в форме пирамид, состоящих из собственных межузельных атомов, размером порядка 2 нм. Для пассивации оборванных связей, созданных в процессе предварительного окисления подложек кремния



Рис. 19. Стабильное состояние C_4V центра в 3C-SiC, состоящее из почти плоского кластера из 4 атомов C и пустоты, показанной как полупрозрачная красная сфера: (а) вид в направлении $<0\overline{1}1>$, (б) вид в направлении <100>.

(100), авторы метода [109] осуществляют кратковременную обработку этой поверхности бором. При этом они полагают, что диффузия бора приводит к трансформации слоев микродефектов. При этом на поверхности и в тонком приповерхностном слое Si создаются сильнолегированные бором δ -образные барьеры, приводящие к образованию сверх узких квантовых ям *p*-типа. Именно в этих ямах и формируются изолированные кремниевые вакансии V_{Si} типа U⁻. Подобным образом, авторы [109] формируют U⁻ и на других веществах, предварительно, осаждая на их поверхность слой Si.

Отметим, что в методе согласованного замещения атомов, развитом в работах [7–17, 25, 28] кремниевые вакансии образуются естественным образом, сразу и без дополнительных воздействий на поверхность Si при протекании реакции синтеза SiC(1). Как отмечалось в работе [47] метод [7-17, 25, 28] был существенно доработан. При получении SiC по методу [47] вначале кремниевые вакансии создаются высокотемпературным отжигом в кремнии Si, и лишь затем этот кремний превращается в 3C-SiC за счет химической реакции с монооксидом углерода СО. Как показано в работе [108], в результате отжига часть кремниевых вакансий, пройдя «химический отбор» при этом превращении, попадает в SiC. Если SiC синтезировался на Si, легированным бором B, то тепловые флуктуации в SiC заставляют перескочить соседний с вакансией атом углерода С на ее место. При этом образуется почти плоский кластер из 4 атомов С и дополнительная пустота непосредственно под ним. Данное стабильное состояние вакансии по аналогии с NV центрами в алмазе был назван в работе [108] C₄V центром. Центры C₄V в выращенном 3C-SiC обнаружены экспериментально методами рамановской спектроскопии и методом эллипсометрии [108]. Расчеты, выполненные методами теории функционала плотности, показали, что C₄V центры обладают магнитным моментом, равным магнетону Бора µ_в, и приводят к спиновой поляризации в SiC, если концентрация C₄V центров достаточно велика [108]. Расчеты DFT показали, что стабильное состояние вакансии кремния C₄V в SiC на Si, легированном бором, представляет собой почти плоский кластер из четырех атомов С (с длиной связи 1.57 Å) и дополнительной пустотой диаметром 1.85 Å, расположенный на расстоянии 2.0 Å ниже кластера (см. рис. 19).

Важно отметить, что углеродная вакансия, находящаяся под углеродным кластером C_4 , сильно с ним взаимодействует, обеспечивая ему магнитный момент. Чтобы эта углеродная вакансия продиффундировала в другое место, надо затратить энергию 1.2 эВ. Углеродный кластер при этом перестает быть плоским и целиком теряет магнитный момент. Таким образом, слабомагнитное метастабильное состояние V_{Si} при температурах T >1200°С переходит в магнитное стабильное состояние C_4V через немагнитное переходное состояние (рис. 20).

В обычных немагнитных системах, включая идеальный SiC, плотность электронов со спином вверх в каждой точке системы равна плотности электронов со спином вниз. Иначе обстоит дело с SiC, получаемым методом согласованного замеще-



Рис. 20. Разница в плотности электронов со спином вверх и спином вниз в модельной системе с C_4V центром. Граница области синего цвета соответствует разности 0.05 Å⁻¹, граница области красного цвета соответствует разности 0.01 Å⁻¹.

ния атомов, т. е. содержащим C₄V центры. Причина этого заключается в том, что центральный атом С в кластере имеет один неспаренный *р*-электрон (поэтому C₄V центры в SiC во многом похожи на NV центры в алмазе). Именно этот электрон кардинально меняет электрические и магнитные свойства SiC. На рис. 21 изображена разница в плотности электронов со спином вверх и спином вниз в модельной системе с C₄V центром. Граница области синего цвета соответствует разности 0.05 Å⁻¹, граница области красного цвета соответствует разности -0.01 Å⁻¹. Центральная синяя область, имеющая вид трехмерной восьмерки, отвечает положению неспаренного *р*-электрона атома С, находящегося в центре кластера С4. Общее значение магнитного момента одного C₄V центра равно 1 µ_B. На рис. 22 показана проекция разности плот-



Рис. 21. Проекция разности плотности электронов со спином вверх и спином вниз на плоскость (100), проходящую через центры атомов Si чуть ниже углеродного кластера C_4 . Шкала цветов меняется от -0.02 (красный цвет) до 0.06 Å^{-1} (синий цвет).

ности электронов со спином вверх и спином вниз на плоскость (100), проходящую через центры атомов Si чуть ниже углеродного кластера C_4 .

Наличие стабильных кремниевых вакансий, т. е. С₄V центров, превращает SiC в систему с твердотельным спином, что кардинально меняет не только магнитные, но и электрические свойства SiC. Зонная структура 3C-SiC сильно зависит от концентрации C₄V центров и от их взаимного расположения, т. е. от группы симметрии. В данном случае образуется новая зонная структура, а вещество оставаясь карбидом кремния на химическом уровне, превращается в вещество с совершенно иными электрофизическими и магнитными свойствами [108]. Результаты расчетов зонной структуры [108] показали, что C₄V центры делают различной зонную структуру для электронов с разными спинами. Образуются три подсистемы. Система I имеет размеры a = b = 10.60 Å, $\alpha = 60^{\circ}$, c = 7.58 Å и содержит 35 атомов Si, 36 атомов C, группа симметрии P31m, концентрация C₄V центров равна $n_{\rm C_4V} = 1/36 \approx 2.8\%$, т. е. отсутствует каждый 36 атом Si. Система II имеет размеры a = b = 10.52 Å, $\alpha = 90^{\circ}, c = 6.10$ Å и содержит 23 атомов Si, 24 атомов С, группа симметрии Рт, концентрация C₄V центров равна $n_{C_{4}V} = 1/24 \approx 4.2\%$, т. е. отсутствует каждый 24 атом Si. Система III имеет размеры a =b = 6.04 Å, $\alpha = 60^{\circ}$, c = 10.11 Å и содержит 15 атомов Si, 16 атомов C, группа симметрии P3m1, концентрация C₄V центров равна $n_{C_{4}V} = 1/16 \approx 6.3\%$, т. е. отсутствует каждый 24 атом Si. При низкой концентрации C₄V центров 3C-SiC становится ферромагнитным полупроводником, ширина его



Рис. 22. Плотность электронных состояний со спином вверх и спином вниз для SiC с $n_{C_4V} \approx 4.2\%$. Кривая *1* описывает электроны со спином вверх, кривая *2* описывает электроны со спином вниз. Система является ферромагнитным полуметаллом со спиновой поляризацией 100%.

запрещенной зоны зависит от спина. Для электронов со спином вниз зонная структура почти не меняется по сравнению с идеальным 3C-SiC, ширина зоны остается равной 2.4 эВ. Однако для электронов со спином вверх ширина запрещенной зоны уменьшается до 0.6 эВ. При увеличении концентрации *п*С₄ ута разница усиливается, приводя к качественным изменениям. В частности, система II уже является металлом для электронов со спином вверх, а для электронов со спином вниз система II продолжает оставаться полупроводником с непрямой зоной 1.8 эВ. Таким образом, 3C-SiC, выращенный методом согласованного замещения атомов на кремниевой подложке, является полуметаллическим ферромагнетиком со 100% спиновой поляризацией. Плотность электронных состояний со спином вверх и спином вниз для системы II показана на рис. 23. При дальнейшем увеличении *n*_{С4V} 3C-SiC превращается в магнитный металл, однако концентрация свободных электронов (т. е. на уровне Ферми) со спином вверх существенно превышает концентрацию свободных электронов со спином вниз, что обеспечивает высокое значение спиновой поляризации и в этом случае. В частности, для системы III спиновая поляризация равна 84%. Плотность электронных состояний со



Рис. 23. Плотность электронных состояний со спином вверх и спином вниз для SiC с $n_{C4V} \approx 6.3\%$. Кривая *1* описывает электроны со спином вверх, кривая *2* описывает электроны со спином вниз. Система является ферромагнитным металлом со спиновой поляризацией 84%.

спином вверх и спином вниз для системы III показана на рис. 23.

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре отражены основные результаты технологии и теории роста SiC на Si методом согласованного замещения атомов, полученные нами с 2008 по 2021 г. За нехваткой места мы не коснулись наших работ по росту SiC на подложках сапфира и работ по росту пленок алмазоподного углерода на подложках SiC/Si [110]. Это последнее направление существенно развивает метод согласованного замещения атомов. В результате дальнейшего замещения атомов удается заместить оставшиеся в SiC атомы кремния на атомы углерода [110]. Нами были выращены эпитаксиальные пленки соединений всего ряда полупроводников А²В⁶; в обзоре мы коснулись лишь части этих работ. На подложках SiC/Si были выращены нитевидные нанокристаллы соединений группы A³B⁵ [54, 62, 111]. Эти работы не были затронуты в обзоре. Мы не упомянули и большой цикл работ, посвященный фотоэмиссионным исследованиям электронной структуры интерфейса Me^{II}/SiC/ Si(111), где Me^{II} обозначает металл второй группы таблицы Д.И. Менделеева: барий или цезий [112].

На гетероструктурах AlN/SiC/Si, GaN/AlN/SiC/Si, AlGaN/SiC/Si были сделаны приборные структуры, а именно пиро- и пьезодатчики, начаты работы по созданию НЕМТ транзисторов. И, самое главное, что нам удалось отразить в этом обзоре – это продемонстрировать, что технология роста пленок SiC на Si методом замещения атомов доведена до стадии готовности к промышленному производству чипов с гетероструктурами для светодиодов на кремнии.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кукушкин Сергей Арсеньевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-2973-8645

Осипов Андрей Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2911-7806

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования уникальной научной установки «Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок» Института проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург). Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории «Структурных и фазовых превращений в конденсированных средах» Института проблем машиноведения РАН А.С. Гращенко, А.В. Кандакову и А.В. Редькову за помощь в проведении экспериментальных исследований и синтезе пленок SiC/Si и Т.В. Лавровой за помощь в оформлении рукописи данной статьи.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-12-00193).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nishino S., Powell J.A., Will H.A. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 42. N 5. P. 460. doi 10.1063/1.93970
- Fissel A. // Phys. Rep. 2003. Vol. 379. N 3–4. P. 149. doi 10.1016/S0370-1573(02)00632-4
- Lebedev A.A. // Semicond. Sci. Technol. 2006. Vol. 21. N 6. P. R17. doi 10.1088/0268-1242/21/6/R01

- Kukushkin S.A., Osipov A.V., Bessolov V.N., Medvedev B.K., Nevolin V.K., Tcarik K.A. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. Vol. 17. P. 1.
- Severino A., Locke C., Anzalone R., Camarda M., Piluso N., La Magna A., Saddow S., Abbondanza G., D'Arrigo G., La Via F. // ECS Trans. 2019. Vol. 35. N 6. P. 99. doi 10.1149/1.3570851
- Ferro G. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015.
 Vol. 40. N 1. P. 56. doi 10.1080/10408436.2014.940440
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 7. С. 1188; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Phys. Solid State. 2008. Vol. 50. N 7. P. 1238. doi 10.1134/S1063783408070081
- 8. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. Пат. 2363067 (2008). РФ // Б. И. 2009. № 21.
- Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Physics. (D). 2017.
 Vol. 50. N 46. P. 464006. doi 10.1088/1361-6463/ AA8F69
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Докл. АН. 2012. Т. 444. № 3. С. 266; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Dokl. Phys. 2012. Vol. 57. N 5. P. 217. doi 10.1134/ S1028335812050072
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Изв. АН. Механика твердого тела. 2013. № 2. С. 122; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Mech. Solids. 2013. Vol. 48. N 2. P. 216. doi 10.3103/S0025654413020143
- 12. *Kukushkin S.A.*, *Osipov A.V.* // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. N 2. P. 024909. doi 10.1063/1.4773343
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 12. С. 1575; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Semiconductors. 2013. Vol. 47. N 12. P. 1551. doi 10.1134/S1063782613120129
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 4. С. 761; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Phys. Solid State. 2014. Vol. 56. N 4. P. 792. doi 10.1134/S1063783414040143
- Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2014. Vol. 47. N 31. P. 313001. doi 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 8. С. 1457; Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A. // Phys. Solid State. 2014. Vol. 56. N 8. P. 1507. doi 10.1134/ S1063783414080137
- 17. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // Рос. хим. ж. 2013. Т. 57. № 6. С. 36.
- Spitzer W.G., Kleinman D.A., Frosch C.J. // Phys. Rev. 1959. Vol. 113. N 1. P. 133. doi 10.1103/ PhysRev.113.133
- Khan I.H., Summergrad R.N. // Appl. Phys. Lett. 2004.
 Vol. 11. N 1. P. 12. doi 10.1063/1.1754939
- Khan I.H., Learn A.J. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 15. N 12. P. 410. doi 10.1063/1.1652881

- Haq K.E., Khan I.H. // J. Vac. Sci. Technol. 2000.
 Vol. 7. N 4. P. 490. doi 10.1116/1.1315373
- Graul J., Wagner E. // Appl. Phys. Lett. 1972. Vol. 21. N 2. P. 67. doi 10.1063/1.1654282
- Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 207 с.; Woodward R.B., Hoffman R. The Conservation of Orbital Symmetry. Weinham: Chemie GmbH, 1970. 178 p.
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 9. С. 1841; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Phys. Solid State. 2018. Vol. 60. N 9. P. 1891. doi 10.1134/S1063783418090184
- Kukushkin S.A., Osipov A.V., Soshnikov I.P. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2017. Vol. 52. P. 29.
- Калинкин И.П., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52.
 № 6. С. 656; Kalinkin I.P., Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Semiconductors. 2018. Vol. 52. N 6. P. 802. doi 10.1134/ S1063782618060118.
- Калинкин И.П., Кукушкин С.А., Осипов А.В. Пат. 2323503 (2006). РФ // Б. И. 2008. №12.
- Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Inorg. Mater. 2021.
 Vol. 57. N 13. P. 1319. doi 10.1134/S0020168521130021
- Кукушкин С.А., Осипов А.В., Осипова Е.В., Стожаров В.М. // Физика твердого тела. 2022. Т. 64. № 3. С. 326. doi 10.21883/FTT.2022.03.52093.232
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Письма ЖТФ. 2016. Т. 42. № 4. С. 16; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Tech. Phys. Lett. 2016. Vol. 42. N 2. P. 175. doi 10.1134/ S1063785016020280
- Сорокин Л.М., Веселов Н.В., Щеглов М.П., Калмыков А.Е., Ситникова А.А., Феоктистов Н.А., Осипов А.В., Кукушкин С.А. // Письма ЖТФ. 2008.
 Т. 34. № 22. С. 88; Sorokin L.M., Veselov N.V., Shcheglov М.Р., Kalmykov А.Е., Sitnikova А.А., Feoktistov N.A., Osipov A.V., Kukushkin S.A. // Tech. Phys. Lett. 2008. Vol. 34. N 11. P. 992. doi 10.1134/ S1063785008110278.
- 32. Егоров В.К., Егоров Е.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 4. С. 755; Egorov V.K., Egorov E.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. N 4. P. 773. doi 10.1134/S1063783417040072
- Кукушкин С.А., Осипов А.В., Романычев А.И., Касаткин И.А., Лошаченко А.С. // Письма ЖТФ. 2020. Т. 46. № 21. С. 3; Kukushkin S.A., Osipov A.V., Romanychev A.I., Kasatkin I.A., Loshachenko A.S. // Tech. Phys. Lett. 2020. Vol. 46. N 11. P. 1049. doi 10.1134/S1063785020110085
- Китаев Ю.Э., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 1. С. 30; Kitaev Yu.E., Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. N 1. P. 28. doi 10.1134/S1063783417010164
 - ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

- Китаев Ю.Э., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 10.
 С. 2022; Kitaev Yu.E., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A. V. // Phys. Solid State. 2018. Vol. 60. N 10.
 P. 2066. doi 10.1134/S1063783418100116
- Rozhavskaya M.M., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Myasoedov A.V., Troshkov S.I., Sorokin L.M., Brunkov P.N., Baklanov A.V., Telyatnik R.S., Juluri R.R., Pedersen K., Popok V.N. // Phys. status solidi. 2017. Vol. 214. N 10. P. 1700190. doi 10.1002/ PSSA.201700190
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Письма ЖТФ. 2020. Т. 46. № 22. С. 3; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Tech. Phys. Lett. 2020. Vol. 46. N 11. P. 1103. doi 10.1134/ S1063785020110243
- Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Materials. 2020. Vol. 14. N 1. P. 78. doi 10.3390/MA14010078.
- Грудинкин С.А., Голубев В.Г., Осипов А.В., Феоктистов Н.А., Кукушкин С.А. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 12. С. 2469; Grudinkin S.A., Golubev V.G., Osipov A.V., Feoktistov N.A., Kukushkin S.A. // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. N 12. P. 2543. doi 10.1134/S1063783415120136
- 40. Грудинкин С.А., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59.
 № 12. С. 2403; Grudinkin S.A., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A. // Phys. Solid State. 2017.
 Vol. 59. N 12. P. 2430. doi 10.1134/S1063783417120186
- Kukushkin S.A., Nussupov K.Kh., Osipov A.V., Beisenkhanov N.B., Bakranova D.I. // Superlattices Microstruct. 2017. Vol. 111. P. 899. doi 10.1016/J. SPMI.2017.07.050
- Давыдов С.Ю., Лебедев А.А. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 6. С. 641; Davydov S.Yu., Lebedev А.А. // Semiconductors. 2007. Vol. 41. N 6. P. 621. doi 10.1134/S1063782607060012
- Баграев Н.Т., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Романов В.В., Клячкин Л.Е., Маляренко А.М., Хромов В.С. // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 2. С. 103; Bagraev N.T., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Romanov V. V., Klyachkin L.E., Malyarenko A.M., Khromov V.S. // Semiconductors. 2021. Vol. 55. N 2. P. 137. doi 10.1134/S106378262102007X
- 44. Баграев Н.Т., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Клячкин Л.Е., Маляренко А.М., Хромов В.С. // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 12. С. 1195. doi 10.21883/FTP.2021.12.51705.9620
- 45. Баграев Н.Т., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Клячкин Л.Е., Маляренко А.М., Хромов В.С. // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 11. С. 1027. doi 10.21883/FTP.2021.11.51556.9709
- Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Physica (B). 2017.
 Vol. 512. P. 26. doi 10.1016/J.PHYSB.2017.02.018

- Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V. // Catal. Today. 2021. doi 10.1016/J. CATTOD.2021.08.012
- Кукушкин С.А., Осипов А.В., Рожавская М.М., Мясоедов А.В., Трошков С.И., Лундин В.В., Сорокин Л.М., Цацульников А.Ф. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 9. С. 1850; Kukushkin S.A., Osipov A.V., Rozhavskaya М.М., Myasoedov A.V., Troshkov S.I., Lundin V.V., Sorokin L.M., Tsatsul'nikov A.F. // Phys. Solid State 2015 579. 2015. Vol. 57. N 9. P. 1899. doi 10.1134/S1063783415090218
- Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V. // J. Phys. Chem. Solids. 2017. Vol. 102. P. 151. doi 10.1016/J.JPCS.2016.11.004
- Bessolov V., Kalmykov A., Konenkova E., Kukushkin S., Myasoedov A., Poletaev N., Rodin S. // J. Cryst. Growth. 2017. Vol. 457. P. 202. doi 10.1016/J. JCRYSGRO.2016.05.025
- Bessolov V., Kalmykov A., Konenkov S., Konenkova E., Kukushkin S., Myasoedov A., Osipov A., Panteleev V. // Microelectron. Eng. 2017. Vol. 178. P. 34. doi 10.1016/J.MEE.2017.04.047
- Kukushkin S.A., Mizerov A.M., Osipov A.V., Redkov A.V., Timoshnev S.N. // Thin Solid Films. 2018. Vol. 646. P. 158. doi 10.1016/J.TSF.2017.11.037
- Kukushkin S.A., Sharofidinov Sh.Sh., Osipov A.V., Redkov A.V., Kidalov V.V., Grashchenko A.S., Soshnikov I.P., Dydenchuk A.F. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2018. Vol. 7. N 9. P. 480. doi 10.1149/2.0191809JSS
- Shugurov K.Yu., Reznik R.R., Mozharov A.M., Kotlyar K.P., Koval O.Yu., Osipov A.V., Fedorov V.V., Shtrom I.V., Bolshakov A.D., Kukushkin S.A., Mukhin I.S., Cirlin G.E. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2019. Vol. 90. P. 20. doi 10.1016/J. MSSP.2018.09.024
- 55. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 3. С. 414; Kukushkin S.A., Osipov A.V., Red'kov A.V. // Semiconductors. 2017. Vol. 51. N 3. Р. 396. doi 10.1134/ S1063782617030149
- Bessolov V.N., Karpov D. V., Konenkova E.V., Lipovskii A.A., Osipov A.V., Redkov A.V., Soshnikov I.P., Kukushkin S.A. // Thin Solid Films. 2016. Vol. 606. P. 74. doi 10.1016/J.TSF.2016.03.034
- Ратников В.В., Калмыков А.Е., Мясоедов А.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Сорокин Л.М. // Письма ЖТФ. 2013. Т. 39. № 22. С. 25; Ratnikov V.V., Kalmykov A.E., Myasoedov A.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Sorokin L.M. // Tech. Phys. Lett. 2013. Vol. 39. N 11. P. 994. doi 10.1134/ S1063785013110230

- Bessolov V., Konenkova E., Shcheglov M., Sharofidinov Sh., Kukushkin S., Osipov A., Nikolaev V. // Phys. Status Solidi (C). 2013. Vol. 10. N 3. P. 433. doi 10.1002/PSSC.201200566
- Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Кукушкин С.А., Мясоедов А.В., Осипов А.В., Родин С.Н., Щеглов М.П., Феоктистов Н.А. // Письма ЖТФ. 2014. Т. 40. № 9. С. 48; Bessolov V.N., Konenkova E.V., Kukushkin S.A., Myasoedov A.V., Osipov A.V., Rodin S.N., Shcheglov M.P., Feoktistov N.A. // Tech. Phys. Lett. 2014. Vol. 40. N 5. P. 386. doi 10.1134/ S1063785014050046
- Kukushkin S.A., Bessolov V.N., Konenkova E.V., Osipov A.V., Rodin S.N. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2014. Vol. 38. P. 75.
- Бессолов В.Н., Гращенко А.С., Коненкова, Е.В. Мясоедов А.В., Осипов А.В., Редьков А.В., Родин С.Н., Рубец В.П., Кукушкин С.А. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 1916; Bessolov V.N., Grashchenko A.S., Konenkova E.V., Myasoedov A.V., Osipov A.V., Red'kov A.V., Rodin S.N., Rubets V.P., Kukushkin S.A. // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. N 10. P. 1966. doi 10.1134/S1063783415100042
- Talalaev V.G., Tomm J.W., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Shtrom I.V., Kotlyar K.P., Mahler F., Schilling J., Reznik R.R., Cirlin G.E. // Nanotechnology. 2020. Vol. 31. N 29. P. 294003. doi 10.1088/1361-6528/ AB83B6
- 63. Середин П.В., Голощапов Д.Л., Золотухин Д.С., Леньшин А.С., Мизеров А.М., Тимошнев С.Н., Никитина Е.В., Арсентьев И.Н., Кукушкин С.А. // Физика и техника полупроводников. 2020.
 Т. 54. № 4. С. 346; Seredin P.V., Goloshchapov D.L., Zolotukhin D.S., Lenshin A.S., Mizerov A.M., Timoshnev S.N., Nikitina E.V., Arsentiev I.N., Kukushkin S.A. // Semiconductors. 2020. Vol. 54. N 4. P. 417. doi 10.1134/S1063782620040168
- Середин П.В., Голощапов Д.Л., Золотухин Д.С., Леньшин А.С., Худяков Ю.Ю., Мизеров А.М., Тимошнев С.Н., Арсентьев И.Н., Бельтюков А.Н., Кукушкин С.А. // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. № 5. С. 491; Seredin P.V., Goloshchapov D.L., Zolotukhin D.S., Lenshin A.S., Khudyakov Yu.Yu., Mizerov A.M., Timoshnev S.N., Arsentyev I.N., Beltyukov A.N., Leiste H., Kukushkin S.A. // Semiconductors. 2020. Vol. 54. N 5. P. 596. doi 10.1134/ S1063782620050115
- Аксянов И.Г., Бессолов В.Н., Жиляев Ю.В., Компан М.Е., Коненкова Е.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Родин С.Н., Феоктистов Н.А., Шарофидинов Ш., Щеглов М.П. // Письма ЖТФ. 2008. Т. 34. № 11. С. 54; Aksyanov I.G., Bessolov V.N., Zhilyaev Yu.V., Kompan M.E., Konenkova E.V.,

Kukushkin S.A., Osipov A.V., Rodin S.N., Feoktistov N.A., Sharofidinov Sh., Shcheglov M.P. // Tech. Phys. Lett. 2008. Vol. 34. N 6. P. 479. doi 10.1134/ S1063785008060084

- 66. Сорокин Л.М., Калмыков А.Е., Бессолов В.Н., Феоктистов Н.А., Осипов А.В., Кукушкин С.А., Веселов Н.В. // Письма ЖТФ. 2011. Т. 37. № 7. С. 72; Sorokin L.M., Kalmykov A.E., Bessolov V.N., Feoktistov N.A., Osipov A.V., Kukushkin S.A., Veselov N.V. // Tech. Phys. Lett. 2011. Vol. 37. N 4. P. 326. doi 10.1134/ S1063785011040158
- Бессолов В.Н., Жиляев Ю.В., Коненкова Е.В., Сорокин Л.М., Феоктистов Н.А., Шарофидинов Ш., Щеглов М.П., Метс Л.И., Осипов А.В. // Оптический журнал. 2011. Т.78. №7, С.23; Bessolov V.N., Zhilyaev Yu.V., Konenkova E.V., Sorokin L.M., Feoktistov N.A., Sharofidinov Sh., Shcheglov М.Р. // J. Opt. Technol. 2011. Vol. 78. N 7. P. 435. doi 10.1364/ JOT.78.000435
- Шарофидинов Ш.Ш., Кукушкин С.А., Редьков А.В., Гращенко А.С., Осипов А.В. // Письма ЖТФ. 2019. Т. 45. № 14. С. 24; Sharofidinov Sh.Sh., Kukushkin S.A., Red'kov A.V., Grashchenko A.S., Osipov A.V. // Tech. Phys. Lett. 2019. Vol. 45. N 7. P. 711. doi 10.1134/ S1063785019070277
- Кукушкин С.А., Шарофидинов Ш.Ш. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 12. С. 2338; Kukushkin S.A., Sharofidinov Sh.Sh. // Phys. Solid State. 2019. Vol. 61. N 12. P. 2342. doi 10.1134/S1063783419120254
- Мизеров А.М., Кукушкин С.А., Шарофидинов Ш.Ш., Осипов А.В., Тимошнев С.Н., Шубина К.Ю., Березовская Т.Н., Мохов Д.В., Буравлев А.Д. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 12. С. 2289; Mizerov А.М., Kukushkin S.A., Sharofidinov Sh.Sh., Osipov A.V., Timoshnev S.N., Shubina K.Yu., Berezovskaya T.N., Mokhov D.V., Buravlev A.D. // Phys. Solid State. 2019. Vol. 61. N 12. P. 2277. doi 10.1134/ S106378341912031X
- Корякин А.А., Еремеев Ю.А., Осипов А.В., Кукушкин С.А. // Письма ЖТФ. 2021. Т. 47. № 3. С. 25; Koryakin А.А., Eremeev Yu.A., Osipov A.V., Kukushkin S.A. // Tech. Phys. Lett. 2021. Vol. 47. N 2. P. 126. doi 10.1134/S1063785021020085
- Гращенко А.С., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Изв. АН. Механика твердого тела. 2020. № 2. С. 3; Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Mech. Solids. 2020. Vol. 55. N 2. P. 157. doi 10.3103/ S0025654420020107
- Кукушкин С.А., Николаев В.И., Осипов А.В., Осипова Е.В., Печников А.И., Феоктистов Н.А. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 9. С. 1812; Kukushkin S.A., Nikolaev V.I., Osipov A.V., Osipova E.V., Pechnikov A.I., Feoktistov N.A. // Phys. Solid

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

State. 2016. Vol. 58. N 9. P. 1876. doi 10.1134/ S1063783416090201

- Osipov A.V., Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Nikolaev V.I., Osipova E.V., Pechnikov A.I., Soshnikov I.P. // Contin. Mech. Thermodyn. 2018. Vol. 30. N 5. P. 1059. doi 10.1007/S00161-018-0662-6
- Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 3. С. 612; Antipov V.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Phys. Solid State. 2016. Vol. 58. N 3. P. 629. doi 10.1134/S1063783416030033
- Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Рубец В.П. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 3. С. 499; Antipov V.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Rubets V.P. // Phys. Solid State. 2018. Vol. 60. N 3. P. 504. doi 10.1134/S1063783418030022
- 77. Koryakin A.A., Kukushkin S.A., Redkov A.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. Vol. 1124. N 2. P. 022044. doi 10.1088/1742-6596/1124/2/022044
- Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 2. С. 385; Antipov V.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. N 2. P. 399. doi 10.1134/S1063783417020020
- Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Письма ЖТФ. 2019. Т. 45. № 21. С. 11; Antipov V.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Tech. Phys. Lett. 2019. Vol. 45. N 11. P. 1075. doi 10.1134/S1063785019110026
- Кукушкин С.А., Осипов А.В., Романычев А.И. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 7. С. 1398; Kukushkin S.A., Osipov A.V., Romanychev A.I. // Phys. Solid State. 2016. Vol. 58. N 7. P. 1448. doi 10.1134/ S1063783416070246
- Kukushkin S.A., Osipov A.V., Kasatkin I.A., Mikhailovskii V.Y., Romanychev A.I. // Mater. Phys. Mech. 2019. Vol. 42. N 1. P. 30. doi 10.18720/MPM.4212019 4
- Kandakov A.V., Osipov A.V., Osipova E.V., Kukushkin S.A., Razumov S.V. // J. Opt. Technol. 2011. Vol. 78. N 7. P. 440. doi 10.1364/JOT.78.000440
- Osipov A.V., Kukushkin S.A., Feoktistov N.A., Osipova E.V., Venugopal N., Verma G.D., Gupta B.K., Mitra A. // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520. N 23. P. 6836. doi 10.1016/J.TSF.2012.07.094
- 84. *Christian J.W.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Amsterdam: Pergamon, 2002. 1200 p.
- Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Письма ЖТФ. 2017. Т. 43. № 13. С. 81; Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Tech. Phys. Lett. 2017. Vol. 43. N 7. P. 631. doi 10.1134/ S1063785017070094
- 86. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Пантелеев В.Н. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 4. С. 660; Kukushkin S.A., Osipov A.V., Bessolov V.N., Konenkova E.V., Panteleev V.N. // Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. N 4. P. 674. doi 10.1134/S1063783417040114

- 87. Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Климов В.А., Феоктистов Н.А., Осипов А.В., Кукушкин С.А. // Письма ЖТФ. 2008. Т. 34. № 19. С. 46; Pronin I.P., Kaptelov E.Yu., Senkevich S.V., Klimov V.A., Feoktistov N.A., Osipov A.V., Kukushkin S.A. // Tech. Phys. Lett. 2008. Vol. 34. N 10. P. 838. doi 10.1134/S1063785008100088
- 88. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Жуков С.Г., Заварин Е.Е., Лундин В.В., Синицын М.А., Рожавская М.М., Цацульников А.Ф., Трошков С.И., Феоктистов Н.А. // Письма ЖТФ. 2012. Т. 38. № 6. С. 90; Kukushkin S.A., Osipov A.V., Zhukov S.G., Zavarin E.E., Lundin W.V., Sinitsyn M.A., Rozhavskaya M.M., Tsatsulnikov A.F., Troshkov S.I., Feoktistov N.A. // Tech. Phys. Lett. 2012. Vol. 38. N 3. P. 297. doi 10.1134/S1063785012030261
- Черкашин Н.А., Сахаров А.В., Николаев А.Е., Лундин В.В., Усов С.О., Устинов В.М., Гращенко А.С., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Цацульников А.Ф. // Письма ЖТФ. 2021. Т. 47. № 15. С. 15. doi 10.21883/ PJTF.2021.15.51227.18827; Cherkashin N.A., Sakharov A.V., Nikolaev A.E., Lundin V.V., Usov S.O., Ustinov V.M., Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Tsatsul'nikov A.F. // Tech. Phys. Lett. 2021. Vol. 47. P. 753. doi 10.1134/S106378502108006X
- 90. Марков Л.К., Кукушкин С.А., Смирнова И.П., Павлюченко А.С., Гращенко А.С., Осипов А.В., Святец Г.В., Николаев А.Е., Сахаров А.В., Лундин В.В., Цацульников А.Ф. // Письма ЖТФ. 2021. Т. 47. № 18. С. 3. doi 10.21883/ PJTF.2021.18.51462.18877
- 91. Солнышкин А.В., Сергеева О.Н., Шустова О.А., Шарофидинов Ш.Ш., Старицын М.В., Каптелов Е.Ю., Кукушкин С.А., Пронин И.П. // Письма ЖТФ. 2021. Т. 47. № 9. С. 7; Solnyshkin A.V., Sergeeva O.N., Shustova O.A., Sharofidinov Sh.Sh., Staritsyn M.V., Kaptelov E.Yu., Kukushkin S.A., Pronin I.P. // Tech. Phys. Lett. 2021. Vol. 47. N 9. P. 1. doi 10.1134/ S1063785021050138
- 92. Sergeeva O.N., Solnyshkin A.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Sharofidinov S., Kaptelov E.Y., Senkevich S.V., Pronin I.P. // Ferroelectrics. 2019. Vol. 544. N 1. P. 33. doi 10.1080/00150193.2019.1598181
- Bockowski M., Iwinska M., Amilusik M., Fijalkowski M., Lucznik B., Sochacki T. // Semicond. Sci. Technol. 2016. Vol. 31. N 9. P. 093002. doi 10.1088/0268-1242/31/9/093002
- 94. Кукушкин С.А., Шарофидинов Ш.Ш., Осипов А.В., Гращенко А.С., Кандаков А.В., Осипова Е.В., Котляр К.П., Убыйвовк Е.В. // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 3. С. 363; Kukushkin S.A., Sharofidinov S.S., Osipov A.V., Grashchenko A.S., Kandakov A.V., Osipova E.V., Kotlyar K.P., Ubyivovk E.V. // Phys. Solid State. 2021. Vol. 63. N 3. P. 442. doi 10.1134/S1063783421030100

- Muralt P. // Reports Prog. Phys. 2001. Vol. 64. N 10.
 P. 1339. doi 10.1088/0034-4885/64/10/203.
- 96. Shur M. // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5844. P. 248. doi 10.1117/12.611449
- Natta L., Mastronardi V.M., Guido F., Algieri L., Puce S., Pisano F., Rizzi F., Pulli R., Qualtieri A., De Vittorio M. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. P. 8392. doi 10.1038/s41598-019-44784-1
- Sergeeva O.N., Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Komarov N.V., Kukushkin S.A., Krasovitsky D.M., Dudin A.L., Kiselev D.A., Ksenich S.V., Senkevich S.V., Kaptelov E.Y., Pronin I.P. // Ferroelectrics. 2015. Vol. 477. N 1. P. 121. doi 10.1080/00150193.2015.1000144
- Stan G.E., Botea M., Boni G.A., Pintilie I., Pintilie L. // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 353. P. 1195. doi 10.1016/J. APSUSC.2015.07.059
- 100. Сергеева О.Н., Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Ильина Т.С., Кукушкин С.А., Шарофидинов Ш.Ш., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 12. С. 2379; Sergeeva O.N., Solnyshkin A.V., Kiselev D.A., Il'ina T.S., Kukushkin S.A., Sharofidinov Sh.Sh., Kaptelov E.Yu., Pronin I.P. // Phys. Solid State. 2019. Vol. 61. N 12. P. 2386. doi 10.1134/S1063783419120485
- 101. Фетисов Ю.К., Сигов А.С. // РЭНСИТ. 2018. Т. 10. № 3. С. 343; Fetisov Y.K., Sigov A.S. // REN-SIT. 2018. Vol. 10. N 3. P. 343. doi 10.17725/REN-SIT.2018.10.343
- 102. Борисенко В.Е., Данилюк А.Л., Мигас Д.Б. Спинтроника. М.: Лаборатория знаний, 2017. 229 с.
- 103. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. N 21. P. 2472. doi 10.1103/PHYSREVLETT.61.2472
- 104. Heusler F. // Verhandlungen der Dtsch. Phys. Gesellschaft. 1903. Vol. 5. P. 219.
- 105. Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P., Jelezko F., Wrachtrup J., Hollenberg L.C.L. // Phys. Rep. 2013. Vol. 528. N 1. P. 1. doi 10.1016/J.PHYS-REP.2013.02.001
- 106. Anderson P.W. // Phys. Rev. Lett. 1975. Vol. 34. N 15.
 P. 953. doi 10.1103/PhysRevLett.34.953
- 107. Барыгин И.А., Капустин А.И., Цэндин К.Д. // Письма ЖТФ. 2008. Т. 34. № 6. С. 1; Barygin I.A., Kapustin A.I., Tsendin K.D. // Tech. Phys. Lett. 2011. Vol. 34. N 3. P. 225. doi 10.1134/S1063785008030140
- 108. Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Materials. 2021. Vol. 14. N 19. P. 5579. doi 10.3390/ma14195579

- 109. Баграев Н.Т., Клячкин Л.Е., Кудрявцев А.А., Маляренко А.М., Романов В.В.// Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. В. 11. С. 1481; Bagraev N.T., Klyachkin L.E., Koudryavtsev A.A., Malyarenko A.M., Romanov V.V. // Semiconductors. 2009. Vol. 43. N 11. P. 1441. doi 10.1134/ S1063782609110098.
- Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 3. С. 587; Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A. // Phys. Solid State. 2019. Vol. 61. N 3. P. 456. doi 10.1134/ S1063783419030193
- Резник Р.Р., Котляр К.П., Илькив И.В., Сошников И.П., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Никитина Е.В., Цырлин Г.Э. // Физика твердого тела. 2016. Т.58. № 10. С. 1886; Reznik R.R., Kotlyar K.P., Il'kiv I.V., Soshnikov I.P., Kukushkin S.A, Osipov A.V., Nikitina E.V., Cirlin G.E. // Phys. Solid State.2016. Vol. 58. N 10. P. 1952. doi 10.1134/S1063783416100292
- Benemanskaya G.V., Dementev P.A., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Timoshnev S.N. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2019. Vol. 8. N 6. P. M53. doi 10.1149/2.0031906jss

Epitaxial Silicon Carbide on Silicon. Atoms Consistent Substitution Method (A Review)

S. A. Kukushkin* and A. V. Osipov

Institute of Mechanical Engineering Problems of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199178 Russia *e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Received February 7, 2022; revised February 7, 2022; accepted March 10, 2022

A review of advances in the growth of SiC epitaxial films on Si is given. All the main classical methods used at present to grow SiC films on Si are described. Their advantages and disadvantages are analyzed. A basic idea and theory of a new method of synthesizing epitaxial SiC films on Si are presented. The method is called the method of self-consistent substitution of atoms. In the process of synchronized substitution of atoms, the initial lattice of Si material with the lattice parameter of 0.543 nm "collapses" into a cubic lattice of SiC with the parameter of 0.435 nm. A wonderful feature of this method of SiC growth is that a several-nanometers-thick layer with non-standard optical and electrophysical properties appears at the SiC/Si interface. The unusual properties are caused by the collapse (shrinkage) of the material, where silicon carbide, as a new phase, separates from the silicon matrix. The silicon undergoes abnormally high compression. As a result of this shrinkage, every fifth chemical bond of SiC fully coheres with every fourth Si bond, while the rest of the bonds are deformed. The latter leads to a change in the structure of the surface zones of the SiC adjacent to Si and to its transformation into "half-metal." Epitaxy of SiC films on Si by the synchronized substitution of half of the Si atoms by C atoms without lattice-misfit dislocations provides high crystalline perfection of SiC films. The review presents experimental data on the growth of a whole family of films and heterostructures of wide-bandgap semiconductor compounds A3B5 and A2B6. It is shown that the SiC layer on Si, grown by the method of substitution of atoms, is a new and very promising material for spintronics and creation of elements of a quantum computer.

Keywords: silicon carbide on silicon, solid phase reactions, heterostructures, epitaxial epitaxial films, GaN, AlN, ZnO, A2B6 compounds, spintronics, wide-gap semiconductors

УДК 532.6:539.424:541.183

К 90-летию со дня рождения А. И. Русанова

УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ И КИНЕТИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ В ПРОСТОЙ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ (МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ) (ОБЗОР)

© 2022 г. В. Г. Байдаков*

Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук, Амундсена 107А, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: baidakov@itpuran.ru

> Поступило в редакцию 15 февраля 2022 г. После доработки 15 февраля 2022 г. Принято к печати 10 марта 2022 г.

В обзоре представлены результаты молекулярно-динамического моделирования метастабильных состояний в системах леннард-джонсовских частиц. Обсуждаются границы существования метастабильных фаз жидкости, газа, кристалла и их сосуществования на плоской разделяющей поверхности. Данные по кинетике флуктуационного образования новой фазы в перегретой и переохлажденной жидкости, перегретом кристалле анализируются в рамках классической теории зародышеобразования. Устанавливаются особенности в поведении устойчивости метастабильных фаз. Материал в значительной степени основан на работах автора с учениками.

Ключевые слова: метастабильное состояние, молекулярная динамика, классическая теория зародышеобразования, спинодаль, бинодаль

DOI: 10.31857/S0044460X22040035, EDN: RNLBGC

1. Введение	578
2. Устойчивость метастабильных фаз	579
3. Термодинамика и кинетика зародышеобразования	584
4. Заключение	593

1. ВВЕДЕНИЕ

Одно из проявлений сил межмолекулярного взаимодействия состоит в том, что в системе большого числа частиц происходит фазовый переход первого рода и в ней возможно равновесное сосуществование фаз. Нарушение равновесия между двумя сосуществующими фазами связано с относительным снижением устойчивости одной из них при сохранении обеими фазами внутренней устойчивости к малым возмущениям параметров состояния. Отдельно взятая фаза как бы не имеет чувствительного индикатора на переход через линию равновесия с другой фазой. Это делает возможным вторжение одной фазы «на поле существования» другой, где она является метастабильной. Предполагается, что область существования метастабильной фазы ограничена и при некотором пересыщении она теряет восстановительную реакцию на бесконечно малые возмущения, т. е. становится абсолютно неустойчивой. Эта граница известна как граница существенной неустойчивости фазы или спинодаль.

Линия фазового равновесия разграничивает на термодинамической поверхности однородной системы области стабильных и метастабильных состояний и является границей абсолютной устойчивости фазы [1].

Распад метастабильной системы начинается с флуктуационного возникновения в ее отдельных «точках» малых вкраплений со свойствами конкурирующей фазы – зародышей. Появление зародыша связано с преодолением энергетического барьера, высота которого определяет работу по формированию критического зародыша – минимального по размерам жизнеспособного новообразования.

Эволюция зародышей описывается классической теорией зародышеобразования, которая основана на фундаментальных физических представлениях [2, 3]. В этом смысле теория универсальна, т. е. применима к жидкой, газообразной и кристаллической фазам. Критические зародыши рассматриваются в теории как макроскопические образования.

Экспериментальные исследования метастабильных фаз ограничены сравнительно низкими пересыщениями [4–8]. Это связано как с невозможностью полностью избавиться от посторонних (гетерогенных) включений в системе, так и с конечным временем ее жизни.

Новые возможности в изучении фазовой метастабильности открывают методы компьютерного моделирования и, в первую очередь, метод молекулярной динамики [9, 10]. Малые размеры молекулярно-динамических моделей и гарантированная «чистота» системы позволяют осуществлять глубокие заходы в метастабильную область, которые пока не могут быть реализованы в натурном эксперименте.

В данном обзоре представлены результаты молекулярно-динамические моделирования метастабильных состояний жидкости, газа и кристалла в

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

системах ограниченного числа частиц, взаимодействия между которыми описываются парно-аддитивным потенциалом Леннард–Джонса [11]

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \tag{1}$$

где *r* – расстояние между двумя частицами, параметры є и σ характеризуют энергию дисперсионного взаимодействия между частицами и их размер. Наряду с постоянной Больцмана $k_{\rm B}$ и массой частицы *m* параметры σ и є используются для приведения рассчитываемых при молекулярно-динамические моделировании величин в безразмерному виду. Далее все величины, если явно не указана их размерность, представляются как безразмерные. Для аргона $\sigma = 0.3405$ нм, $\varepsilon/k_{\rm B} = 119.8$ K, $m = 6.6336 \times 10^{-26}$ кг.

2. УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ

Фазовая диаграмма однокомпонентной леннард-джонсоновской системы в координатах давление-температура и температура-плотность представлена на рис. 1. Параметры критической точки леннард-джонсоновской системы: $T_c = 1.332$, $p_c = 0.1371$, $\rho_c = 0.3111$, тройной точки: $T_t = 0.692$, $p_t = 0.0012$, $\rho_{t,l} = 0.847$, $\rho_{t,g} = 0.0018$ [12].

Термодинамика определяет границу существенной неустойчивости метастабильной фазы – спинодаль, условиями [1, 4]

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_{T} = \left(\upsilon\beta_{T}\right)^{-1} = 0, -\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{p} = \frac{T}{C_{p}} = 0.$$
(2)

Здесь $\upsilon = 1/\rho$ – удельный объем, β_T – изотермическая сжимаемость, *s* – энтропия, C_p – теплоемкость при постоянном давлении. Перейдем к рассмотрению границ существенной неустойчивости метастабильных фаз в леннард-джонсоновской системе.

Перегретая (растянутая) жидкость и пересыщенный пар. В молекулярно-динамических моделях глубина захода в метастабильную область, а, следовательно, и диапазон состояний, где могут быть рассчитаны термодинамические параметры, ограничен спонтанным зародышеобразованием – границей достижимого пересыщения (см. далее). Поэтому определение спинодали всегда связано



Рис. 1. Проекции линий фазовых равновесий *p*, *T* (а) и *T*, ρ (б) и их метастабильных продолжений (*штриховые линии*). Спинодали перегретого кристалла *BE*, растянутой жидкости *CF* и пересыщенного пара *CD*; *C* – критическая точка; K_m – конечная точка метастабильного продолжения линии плавления; K_{sub} – конечная точка метастабильного продолжения линии сублимации; *M* – тройная точка.

с экстраполяцией коэффициентов устойчивости, входящих в условия (2), за эту границу. Расчеты *p*, *p*, *T* – параметров леннард-джонсоновского флюида показали, что на плоскости *p*, *T* изохоры жидкости и газа как в стабильной, так и метастабильной областях близки к прямым линиям [13]. Это облегчило построение единого для стабильных и метастабильных фаз уравнения состояния, из которого, согласно условиям (2), и определялась спинодаль.

В переменных *p*, *T* огибающая изохор есть спинодаль [4]. Данное свойство изохор, с учетом близости их к прямым линиям, позволяет при определении положения спинодали использовать также графический метод.

Спинодали перегретой (растянутой) жидкости *CF* и пересыщенного пара *CD* сливаются в критической точке, где на плоскости *p*, *T* они имеют общую касательную – критическую изохору (рис. 1). При T < 1.18 спинодаль жидкости находится в области отрицательных давлений. В координатах T, ρ для спинодали, как и бинодали, в первом приближении выполняется правило прямолинейного диаметра: полусумма плотностей жидкости и пара для изотермических состояний – линейная функция температуры.

Вблизи спинодали высок уровень флуктуаций плотности и энергии. Согласно термодинамической теории устойчивости [4], теряя восстановительную реакцию на бесконечно малые изотермические возмущения плотности, энергии, перегретая жидкость и пересыщенный пар на спинодали устойчивы по отношению к адиабатическим изменениям параметров состояния. Результаты молекулярно-динамического моделирования

[12] подтверждают конечные значения адиабатической сжимаемости $\beta_s = (\partial \upsilon / \partial p)_s / \upsilon$ и изохорной теплоемкости $C_{\upsilon} = T(\partial s / \partial T)_{\upsilon}$ на спинодалях жидкости и газа.

В двухкомпонентной системе жидкость–пар потере механической устойчивости предшествует развитие диффузионной неустойчивости [14]. Последнее означает, что бесконечно малые возмущения концентрации раствора усиливаются реакцией самой системы. Если принять мольную долю какого-то из компонентов раствора *x* в качестве независимого параметра, то граница диффузионной неустойчивости – диффузионная спинодаль определяется условием

$$\left(\frac{\partial \Delta \eta}{\partial x}\right)_{p,T} = 0, \tag{3}$$

где $\Delta \eta = \eta_2 - \eta_1 -$ разность химических потенциалов компонентов смеси.

Механическая спинодаль двухкомпонентной системы – линия, на которой $(\partial p/\partial \upsilon)_{T,x} = 0$, «вложена» в диффузионную спинодаль и, в общем случае, не имеет с ней точек контакта. В пределах $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$ диффузионная и механическая спинодали сливаются. Как и спинодаль однокомпонентной системы, диффузионная спинодаль бинарного раствора обладает свойством огибающей [15]. На плоскости *p*, *T* диффузионная спинодаль является огибающей семейства изохор и адиабат, продолженных в метастабильную область, при условии $\Delta \eta = \text{const.}$ Точка возврата существует и у механической спинодали раствора, но она не совпадает с критической точкой.

Переохлажденная жидкость. Любой фазовый переход первого рода предполагает существование метастабильных состояний. Однако, наличие спинодали не вытекает из факта метастабильности фазы. Расчеты p, ρ , T – свойств леннард-джонсоновской жидкости в окрестности фазового перехода жидкость-кристалл свидетельствует [12], что, при приближении к линии плавления и заходе в область переохлажденных состояний, изотермическая сжимаемость жидкости не повышается, а снижается. Это говорит о росте ее термодинамической устойчивости. Анализируя поведение изохор жидкости на плоскости p, T вблизи линии фазового перехода жидкость-кристалл авторы [16] обратили внимание на то, что их метастабильные продолжения не образуют сходящийся пучок кривых. При таком ходе изолиний υ = const огибающей здесь существовать не может, т. е. граница, определяемая условиями (2) – термодинамическая спинодаль, у однокомпонентной переохлажденной жидкости отсутствует. Отсутствие спинодали у переохлажденной жидкости может быть связано с той же фундаментальной причиной, которая обусловливает отсутствие критической точки фазового равновесия жидкость-кристалл и невозможность непрерывного перехода между ними [17].

В работе [18] было высказано предположение, что переохлажденная жидкость проявляет неустойчивость не относительно длинноволновых, термодинамических возмущений плотности, а относительно возмущений с длиной волны порядка межмолекулярного расстояния, т. е. для образования регулярной структуры из нерегулярной достаточно локальных перестроек частиц. Авторы оценили температуру потери устойчивости переохлажденного жидкого аргона при атмосферном давлении значением 64 К (0.534 безразмерных единиц).

Условие механической устойчивости изотропной фазы по отношению к возмущениям произвольной длины волны $\lambda = 2\pi/q$, где q – волновое число, имеет вид [19]

$$\beta_T^{-1}(q) = \frac{\rho k_B T}{S(q)} > 0. \tag{4}$$

Здесь $\beta_T^{-1}(q)$ – коротковолновая упругость, S(q) – статический структурный фактор.

Понижение температуры жидкости сопровождается повышением первого пика в структурном факторе $S(q=q_1)$, что свидетельствует о росте интенсивности флуктуаций с длиной волны порядка межмолекулярных расстояний [20]. Таким образом, в отличие от термодинамической (длинноволновой) упругости жидкости $\beta_T^{-1} = \beta_T^{-1}(0)$, которая растет по мере приближения к линии плавления и с заходом в область переохлажденных состояний, коротковолновая упругость $\beta_T^{-1}(q_1)$ понижается (рис. 2).

Реакция системы на воздействия, зависящие от времени, определяется динамикой ее коллектив-

БАЙДАКОВ



Рис. 2. Длинноволновая $\beta_T^{-1}(0)$ и коротковолновая $\beta_T^{-1}(q_1)$ упругость переохлажденной жидкости.

ных мод. Если с изменением термодинамического состояния появляется возбуждение, частота которого понижается (мягкая мода), то это может свидетельствовать о приближении системы к границе динамической устойчивости.

Для выявления такой границы в переохлажденной леннард-джонсоновской жидкости при молекулярно-динамическом моделировании был рассчитан динамический структурный фактор $S(q,\omega)$ [20]. Установлено, что изобарическое (p = 0) охлаждение жидкости сопровождается уменьшением полуширины квазиупругого пика $S(q_1,\omega)$ (частоты коллективной моды Γ_{q1}). До температуры T = 0.555 [минимальное значение температуры, при которой $S(q_1,\omega)$ мог быть рассчитан] частота Γ_{q1} отлична от нуля. Значения Γ_{q1} , полученные по данным о $S(q_1)$ в приближении Патакэ–Сингви [21], хорошо согласуются с найденными из $S(q_1,\omega)$.

При низких температурах многие переохлажденные жидкости стеклуются. Стеклование сопровождается ростом времени релаксации и должно приводить к не менее сильному понижению полуширины квазиупругого пика $S(q_1, \omega)$, чем непрерывный переход жидкой фазы к кристаллической упорядоченности [18].

Перегретый кристалл. Характерной особенностью твердого тела, отличающей его от изотропной среды, является существование в нем не только объемных, но и сдвиговых упругих напряжений [22]. Это приводит к тому, что твердые тела по-разному реагируют на бесконечно малые однородные и неоднородные возмущения плотности и можно говорить о границах существенной неустойчивости кристалла по отношению к каждому из этих возмущений. В ряде работ, только часть которых мы отметим здесь [23–25], была введена иерархия феноменологических критериев устойчивости перегретой (растянутой) кристаллической фазы.

Явный вид условий устойчивости кристалла зависит от его симметрии. Состояние кубического кристалла, находящегося под гидростатическим давлением, будет устойчивым относительно однородных деформаций, если выполнены условия [26]:

$$K_{T} = (\tilde{c}_{11} + 2\tilde{c}_{12})/3 > 0;$$

$$\mu' = (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12})/2 > 0;$$

$$\mu = \tilde{c}_{44} > 0.$$
(5)

Здесь K_T – изотермический модуль всестороннего сжатия, μ , μ' – модули простого и тетрагонального сдвигов, \tilde{c}_{11} , \tilde{c}_{12} , \tilde{c}_{44} – эффективные упругие постоянные, функции температуры и давления.

Граница существенной неустойчивости кристалла определяется первым обратившимся в нуль модулем упругости. Нарушение первого критерия в уравнении (5), связанного с объемной деформацией, обычно называют спинодальной неустойчивостью. Когда $\mu = 0$, кристалл теряет свою устойчивость в результате простого сдвига вдоль одного из направлений симметрии с сохранением объема. Третий вид неустойчивости, если $\mu' = 0$, известен как борновская неустойчивость. Изотропное упругое твердое тело устойчиво, если K > 0, $\mu > 0$ [22].

Деформации и напряжения в твердом теле, вызываемые тепловым молекулярным движением, как правило, неоднородны. Пространственно однородные и неоднородные флуктуации плотности определяются разными модулями упругости. Если



Рис. 3. Изотермы давления ГЦК кристалла при T 0 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.55 (5), 0.7 (6), 0.85 (7), 1.0 (8). $LK_{\rm m}$ и $SK'_{\rm m}$ – ветви линии плавления; спинодали растянутой жидкости *CF* и кристалла *BE*; *QG* – граница предельного растяжения кристалла; *VW* – граница существенной неустойчивости относительно неоднородных деформаций, определяемая условием $\tilde{K}_{\rm T}$ [100] = 0; $K_{\rm m}$ – конечная точка линии плавления.

при однородных деформациях это модуль всестороннего сжатия K_T , то при неоднородных – модуль одностороннего сжатия \tilde{K}_T , зависящий от направления деформации.

Для главных направлений кристалла с гранецентрированной кубической структурой (ГЦК) [27]:

$$\tilde{K}_{T} [100] = K_{T} + 4\frac{\mu'}{3};$$

$$\tilde{K}_{T} [110] = K_{T} + 4\frac{\mu'}{3} + \mu,$$

$$\tilde{K}_{T} [111] = K_{T} + \frac{\mu}{3}.$$
(6)

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

Таким образом, в анизотропном кристалле в длинноволновом пределе при $K_T = 0$, когда $\mu > 0$ и $\mu' > 0$, пространственно неоднородные флуктуации плотности конечны.

В случае изотропного твердого тела неоднородные изменения плотности не зависят от направления деформации и определяются модулем одностороннего сжатия

$$\tilde{K}_T = K_T + \frac{4}{3} \langle \mu \rangle, \tag{7}$$

где (µ) – сдвиговый модуль изотропного тела.

На рис. 3 представлены результаты расчета давления в леннард-джонсоновском ГЦК кристалле по изотермам [28]. Последняя точка на каждой изотерме отвечает плотности, ниже которой время жизни метастабильного кристалла уже было недостаточно для определения давления.

При температурах $T \leq 0.55$ достигнуты спинодальные состояния, где модуль K_T равен нулю. Кристалл сохраняет свою устойчивость и при плотностях ниже спинодальных.

Результаты молекулярно-динамического расчета свойств кристалла p, ρ , T аппроксимированы локальным уравнением состояния [12]. При $T \leq 0.7$ плотность на спинодали практически не зависит от температуры. Найденные через эффективные упругие постоянные модули упругости ГЦК кристалла свидетельствуют о том, что при низких температурах ($T \leq 0.55$) и отрицательных давлениях первой проявляется неустойчивость относительно однородных объемных деформаций $K_T = 0$, а при высоких – борновская неустойчивость [24], связанная с тетрагональным сдвигом ($\mu' = 0$).

Из трех главных направлений леннард-джонсоновского ГЦК кристалла первым обращается в нуль модуль \tilde{K}_T [100]. Когда $T \le 0.55$, это происходит за спинодалью (ввиду конечного значения на спинодали модуля μ').

Метастабильные фазовые равновесия. Термодинамика запрещает равновесное сосуществование стабильной и метастабильной фаз на плоской границе раздела, но нет запрета на сосуществование двух метастабильных фаз. Последнее означает, что в однокомпонентной системе каждая из линий фазового равновесия (бинодаль) может быть продолжена за тройную точку, где сосуществующие фазы метастабильны. На опыте метастабильное продолжение линии плавления льда прослежено до давления -24 МПа [29]. При больших удалениях от тройной точки измерено поверхностное натяжение на границе переохлажденная жидкость-пересыщенный пар [30]. Как и в случае отдельной метастабильной фазы, возникает вопрос о границах существования метастабильных фазовых равновесий. По одному из сценариев линия плавления в пределе $T \rightarrow 0$ беспрепятственно достигает нулевой изотермы [31]. Согласно другому, обсуждаемому на примере соединения GaSb [32] и в модели однокомпонентной плазмы [33], линия плавления заканчивается на спинодали жидкой фазы.

При молекулярно-динамическу моделировании метастабильное продолжение линии насыщения прослежено до температуры T = 0.55 [34]. Это на 0.142 безразмерные единицы меньше температуры тройной точки. На линиях плавления и сублимации заход за тройную точку были существенно меньше. Последнее связано со спецификой исследуемой модели и используемого алгоритма расчета [35]. Относительная свобода частиц кристаллической фазы в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз, и невозможность кристаллической решетки деформироваться в плоскости межфазной границы приводят к возникновению растягивающих напряжений, которые снимают фазовую метастабильность и не позволяют такой двухфазной системе далеко продвинуться за тройную точку.

В молекулярно-динамическом методе невозможен прямой расчет химического потенциала, свободной энергии. Однако, при моделировании достаточно просто определяются p, ρ , T – параметры, внутренняя энергия. Аппроксимируя эти данные термическим и калорическим уравнениями состояния, можно рассчитать химические потенциалы сосуществующих фаз и найти параметры бинодали при больших удалениях от тройной точки.

Результаты расчета метастабильных продолжений линий фазовых равновесий жидкость-кристалл (*MK*_m), кристалл-газ (*MK*_{sub}) показаны на рис. 1 *штриховыми линиями*. В области отрицательных давлений метастабильное продолжение линии плавления «упирается» в спинодаль растянутой жидкости. Линия сублимации заканчивается на спинодали перегретого кристалла. Точка их встречи находится при достаточно низком давлении и не видна в масштабе рис. 1. На вставке эта часть фазовой диаграммы представлена в укрупненном виде.

Спинодаль является выделенной линией на термодинамической поверхности состояний, поэтому выделенной должна быть и точка встречи метастабильного продолжения линии фазового равновесия со спинодалью. Здесь, при отсутствии тождественности фаз, условия $(\partial T/\partial \rho)_{\rm K} = 0$, $(\partial p/\partial \rho)_{\rm K} = 0$ выполняются только для одной из ветвей линии фазового равновесия, той, что упирается в спинодаль. В конечной точке линии плавления $T_{\rm m,K} = 0.5286$, $p_{\rm m,K} = -1.7128$, $\rho_{\rm m,l,K} = 0.7374$, $\rho_{\rm m,cr,K} = 0.9423$ [36]. На линии сублимации: $T_{\rm sub,K} = 0.8874$, $p_{\rm sub,K} = 0.01624$, $\rho_{\rm sub,cr,K} = 0.8469$, $\rho_{\rm m,g,K} = 0.02125$ [12].

Низкотемпературное поведение линии насыщения качественно отлично от линии плавления. Ввиду отсутствия спинодали у переохлажденной жидкости метастабильное продолжение линии фазового равновесия жидкость—газ заканчивается на нулевой изотерме. Линия насыщения также имеет конечную точку, которая находится в стабильной области. Это критическая точка. Здесь точка встречи бинодали и спинодали жидкости совпадает с точкой встречи бинодали и спинодали газа, что приводит к тождественности фаз.

3. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Переход метастабильной фазы в стабильную термодинамически необратим и происходит в результате спонтанного образования и роста зародышей новой фазы. Жизнеспособными, т. е. способными к росту, являются зародыши, размер которых превышает некоторый критический.

Критический зародыш находится в состоянии неустойчивого равновесия с окружающей его средой. Если зародыш сферический, то условия его механического и вещественного равновесия имеют вид

$$p'_K - p = \frac{2\gamma}{r_K},\tag{8}$$

$$\eta'(p'_K,T) = \eta(p,T), \tag{9}$$

где $r_{\rm K}$ – радиус поверхности натяжения критического зародыша, γ – поверхностное натяжение, η – химический потенциал. Величины со штрихом относятся к зародышу. Как поверхностное натяжение, так и давление в зародыше зависят от его размера.

Работа образования критического зародыша

$$W_{K} = \frac{1}{3}\gamma A_{K} = \frac{1}{2}V_{K}\left(p_{K}' - p\right) = \frac{16\pi\gamma^{3}}{3(p_{K}' - p)}.$$
 (10)

Здесь $A_{\rm K} = 4\pi r_{\rm K}^2$, $V_{\rm K} = (4/3)\pi r_{\rm K}^3$ – площадь поверхности и объем зародыша.

Определяя работу образования зародышей, термодинамика не описывает их эволюцию. Это задача кинетической теории. Созданная трудами плеяды ученых [2, 3, 37, 38] классическая теория зародышеобразования в стационарном случае определяет число жизнеспособных зародышей, образующихся в единице объема метастабильной фазы за единицу времени – частоту зародышеобразования [3]

$$J = N_1 Z_K D_K \exp\left(-W_K / k_B T\right), \tag{11}$$

где N_1 – число частиц в единице объема метастабильной фазы, $Z_{\rm K}$ – неравновесный фактор, $D_{\rm K}$ – коэффициент диффузии зародышей по размерам.

Неравновесный фактор $Z_{\rm K}$ дает относительное превышение числа переходов молекул из метастабильной фазы в критический зародыш над обратными переходами и связан с кривизной активационного барьера на его вершине [3, 4]. Коэффициент диффузии на вершине активационного барьера определяется скоростью изменения числа молекул в зародыше и условиями на границе растущего зародыша.

Методы молекулярно-динамического моделирования зародышеобразования. Широкие возможности в изучении зародышеобразования открывает метод молекулярной динамики. Малые размеры молекулярно-динамических моделей позволяют осуществить глубокий заход в область метастабильных состояний и получить информацию о термодинамике и кинетике зародышеобразования в тех ее частях, которые пока недоступны натурному эксперименту. Кроме того, становится

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

возможным определение формы, размеров, поверхностного натяжения и других параметров зародышей как флюидной, так и кристаллической фаз.

Работа Олдера и Вайнрайта [9] была первой, где в модели из нескольких десятков твердых сфер наблюдался переход из упорядоченной структуры в неупорядоченную. Сегодня, благодаря росту производительности компьютеров, становятся возможными молекулярно-динамические расчеты в моделях, которые содержат несколько миллиардов взаимодействующих частиц [39].

Не вдаваясь в детали, рассмотрим идейную сторону используемых сегодня подходов к моделированию зародышеобразования, которые можно разделить на методы прямого моделирования и методы, требующие введения некоторых дополнительных процедур в процесс интегрирования уравнений движения частиц. К числу прямых методов моделирования зародышеобразования относятся методы среднего времени жизни [4] и среднего времени первого перехода [40].

Метод среднего времени жизни основан на регистрации, при неизменных внешних условиях, времени ожидания появления в системе первого жизнеспособного зародыша τ . Так как флуктуационное появление зародыша является случайным событием, то этот процесс характеризует среднее время ожидания $\bar{\tau}$. Частота зародышеобразования

$$J = \left(V \cdot \overline{\tau}\right)^{-1},\tag{12}$$

где *V* – объем системы.

В методе среднего времени первого перехода определяются времена, за которые зародыши новой фазы размером r_0 ($r_0 < r_K$) в процессе своего роста достигают размера r_1 ($r_1 > r_K$). Наряду с частотой зародышеобразования метод позволяет рассчитать размер критического зародыша и неравновесный фактор. Диапазон рассчитываемых прямыми методами частот зародышеобразования ограничен сверху значением 10^{-5} (10^{35} м⁻³·c⁻¹), снизу 10^{-10} (10^{30} м⁻³·c⁻¹). Последнее обусловлено быстродействием современной компьютерной техники.

В области меньших пересыщений, где $J < 10^{-6}$ (10^{31} м⁻³·с⁻¹), используются специальные методы



Рис. 4. Кавитационные полости в растянутой жидкости по данным метода выборки путей перехода на трех фазовых поверхностях при T = 0.4, p = -1.9.

моделирования. Это методы зонтичной выборки [41] и метадинамики [42], связанные с введением в гамильтониан системы потенциала смещения, функции некоторых коллективных переменных. Потенциал смещения «понижает» высоту активационного барьера, сдерживающего распад метастабильной фазы, и способствует появлению жизнеспособного зародыша за более короткий промежуток времени, чем это имеет место при прямом моделировании.

Другой способ ускорения зародышеобразования при молекулярно-динамическом моделировании базируется на теории переходного состояния, разработанной для расчета скорости протекания химических реакций [43]. Отметим здесь метод контрольных точек [44] и методы выборки: путей перехода [45], путей перехода с поверхностями [46] и прямого потока [47].

В методе выборки путей перехода фазовое пространство исследуемой системы делится некоторым числом непересекающихся поверхностей, каждая из которых задается своим параметром порядка λ_i . Начальное состояние есть множество точек фазового пространства, для которых $\lambda \leq \lambda_0$. В конечном состоянии $\lambda \geq \lambda_n$. Частота перехода от начального состояния к конечному – частота заро-

$$J = J_0 P(\lambda_n \mid \lambda_0), \tag{13}$$

дышеобразования, определяется выражением

где J_0 – частота переходов через поверхность λ_0 , $P(\lambda_n|\lambda_0)$ – вероятность перехода от поверхности λ_0 к поверхности λ_n . Частота J_0 может быть рассчитана методами прямого моделирования. Вероятность $P(\lambda_n|\lambda_0)$ находится как произведение вероятностей переходов через соседние поверхности $P(\lambda_{i+1}|\lambda_i)$. Метод выборки путей перехода требует введения в процедуру интегрирования уравнений движения частиц специальных стохастических элементов, гарантирующих быстрое расхождение фазовых траекторий из одинаковых конфигураций.

Отдельный класс методов моделирования зародышеобразования представляют методы, основанные на внесении в метастабильную фазу вкрапления конкурирующей фазы и анализе его эволюции [48, 49]. Эти методы применяются при малых пересыщениях, когда вероятность рождения в системе других зародышей крайне мала.

Перечисленные методы моделирования позволяют перекрыть по частоте зародышеобразования интервал в 195 порядков, от 10⁻²⁰⁰ и выше.

Кавитация растянутой (перегретой) жидкости. Как метастабильная, жидкость может находиться и при отрицательном давлении. Здесь критический зародыш практически пуст.

На рис. 4 представлены изображения кавитационных полостей на трех фазовых поверхностях метода выборки путей перехода [50]. По мере увеличения объема полости ее форма приближается к сферической. Для достигнутых при молекулярно-динамические моделировании растяжений радиусы критических полостей составляют 2.3–5.1 или (0.8–1.5) нм, где меньшее значение $r_{\rm K}$ относится к большему растяжению жидкой фазы.

Кавитационные полости больших размеров исследовались в методе внедренного зародыша [50]. В заданном термодинамическом состоянии создавалось до сотни микрогетерогенных систем, содержащих полость, окруженную метастабильной жидкостью. В процессе интегрирования уравнений движения частиц рассчитывались вероятно-



Рис. 5. Поверхностное натяжение критических пузырьков в перегретой жидкости при T = 0.5 (1), 0.8 (2), 1.0 (3). Черные точки – метод среднего времени жизни [51], светлые – выборки путей перехода [50], чернобелые – внедренного зародыша [50], штриховые линии – плоская межфазная граница [52], сплошные – уравнение (14).

сти роста таких полостей. Полость с вероятностью роста 0.5 считалась критическим зародышем. Эффективные радиусы критических полостей 2-12 или (0.7-4.1) нм.

По данным о радиусах полостей из условия механического равновесия (8) находилось их поверхностное натяжение. Другой подход к определению у базируется на результатах молекулярно-динамические расчета частоты зародышеобразования (см. далее). Значения у, полученные в рамках методов среднего времени жизни, выборки путей перехода и ВЗ, хорошо согласуются как между собой (рис. 5), так и термодинамическими представлениями о зависимости $\gamma(r)$ [53]. Здесь и далее речь идет о радиусе критического зародыша, хотя нижний индекс k y r опускается. В пределах погрешности определения данные по у могут быть аппроксимированы уравнением

$$\gamma(r) = \gamma_{\infty} \left(1 - 2\delta/r + \alpha/r^2 \right), \tag{14}$$

где индекс ∞ относит величину к плоской поверхности ($r = \infty$), параметры δ , α – функции температуры. Выражение вида (14) следует из уравнения Гиббса-Толмена в пределе больших r [54]. Там $\delta = \delta_{\infty}$ – расстояние между поверхностью натя-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

жения и эквимолекулярной разделяющей поверхностью плоского межфазного слоя (параметр Толмена).

Согласно работе [50], параметр б в уравнении (14) положителен и незначительно возрастает с понижением температуры. По данным методов Монте-Карло [55], молекулярно-динамического моделирования [56, 57], теории функционала плотности [55] и градиентной теории Ван-дер-Ваальса [58, 59], положительна и величина δ_∞ в уравнении Толмена [54]. Параметры δ, δ_∞ близки также и по величине. Рассчитанный методами Монте-Карло и функционала плотности коэффициент при квадрате кривизны разделяющей поверхности согласуется с его значением в уравнении (14).

На спинодали работа образования критического зародыша равна нулю. Согласно уравнению (10), нулевое значение здесь принимают γ и $r_{\rm K}$. Как показано Русановым [53], при $r \rightarrow 0$ и $\gamma \rightarrow 0$ имеет место линейный закон зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности натяжения пузырька (капельки). Этот вывод следует из теории капиллярности Гиббса, если предполагается сохранение малой конечной неоднородности в момент исчезновения поверхности натяжения. При подходе к спинодали неограниченно возрастает изотермическая сжимаемость, а, следовательно, и радиус корреляции флуктуаций. В сильно коррелированной среде вкрапление новой фазы должно иметь размытую межфазную границу. По Кану и Хиллиарду [60], вблизи спинодали критическая неоднородность слабо выражена, но занимает большую область. Здесь также может быть введена поверхность натяжения, радиус которой обращается в нуль одновременно с поверхностным натяжением по линейному закону [59]. При достигнутых в методах среднего времени жизни, выборки путей перехода и внедренного зародыша перегревах (растяжениях) жидкой фазы не проявляется заметного роста диффузности межфазной границы зародыш-жидкость.

Рис. 6 демонстрирует барическую зависимость частоты кавитации в растянутой леннард-джонсоновской жидкости ниже (T = 0.5) и выше (T = 0.8и 1.0) температуры конечной точки линии плавления. Алгоритм метода внедренного зародыша не позволяет проводить прямой расчет частоты зародышеобразования. Однако полученные в рамках



Рис. 6. Десятичный логарифм частоты зародышеобразования в растянутой жидкости при T = 0.5 (1), 0.8 (2), 1.0 (3). Черные точки – метод среднего времени жизни [51], светлые – выборки путей перехода [50], черно-белые – внедренного зародыша [50], штриховые линии – классическая теория зародышеобразования в макроскопическом приближении, сплошные – интерполяционные кривые.

этого метода данные о размерах критических кавитационных полостей, коэффициенте диффузии и работе их образования позволяют оценить *J* по формуле классической теории зародышеобразования (10).

На рис. 6 штриховыми линиями показаны результаты расчетов *J* по классическая теория зародышеобразования в макроскопическом приближении, т. е. без учета зависимости поверхностного натяжения критической кавитационной полости от кривизны разделяющей поверхности. Чем ниже температура и давление, тем больше рассогласование данных теории и моделирования. При *T* 0.5 и $p \approx -0.5$ оно достигает по частоте зародышеобразования 30 порядков. Из рис. 5 следует, что это может быть связано с зависимостью $\gamma(r)$.



Рис. 7. Зародыши кристаллической фазы в переохлажденной жидкости по данным метода выборки путей перехода на фазовых поверхностях λ_0 , λ_5 и λ_{10} при T = 0.52, p = 0.

Кристаллизация переохлажденной (пересжатой) жидкости. Изображения полученных в методе выборки путей перехода кристаллических кластеров представлены на рис. 7. Для оценки близости их формы к сферической рассчитывался тензор инерции зародыша [61]. Через тензор инерции определялись главные радиусы центрального эллипсоида инерции ξ . Отношение максимального значения ξ_{max} к минимальному ξ_{min} характеризует анизотропию формы зародыша. В методе выборки путей перехода для кристаллических зародышей величина ξ_{max}/ξ_{min} составила 1.18–1.65 [62]. Меньшее значение отношения относится к более низким переохлаждениям жидкой фазы.

При реализуемых в методах выборки путей перехода [62] и зонтичной выборки [63] переохлаждениях жидкой фазы характерные значения эффективных радиусов критических кристаллических зародышей 2.54–3.24 или (0.86–1.10) нм. Число частиц в зародыше 82–150. Зародыши больших размеров наблюдались в методе внедренного зародыша [62]. Они содержали от 135 до 9 000 частиц и имели эффективный радиус 3–13 или (1.0–4.4) нм.



Рис. 8. Эффективное поверхностное натяжение критических кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости при T = 0.865 (1), 0.7 (2), 0.55 (3). Черные точки – метод среднего времени жизни [66], светлые – выборки путей перехода [62], черно-белые – внедренного зародыша [62], сплошные линии – уравнение (14), штриховые – плоская межфазная граница [65].

Межфазную границу кристалл-жидкость характеризуют механическое и термодинамическое поверхностные натяжения, разница между которыми вызвана неоднородностью химического потенциала неподвижного компонента [63, 64]. Для флюидной системы эти натяжения совпадают. Далее в системах с кристаллической фазой мы будем оперировать некоторым эффективным поверхностным натяжением.

Поверхностная энергия зародыша кристалла есть функция кристаллографической ориентации его граней, каждая из которых имеет свою удельную поверхностную энергию у_i. Использование правила Кюри-Вульфа [49] при термодинамическом рассмотрении условий равновесия маленького кристалла с переохлажденной жидкостью и введение эффективного поверхностного натяжения через сферическую аппроксимацию

$$\gamma_e = \left(4\pi r_e^2\right) \int_{A_e} \gamma \, dA,\tag{15}$$

где r_e – радиус сферы, ограничивающей тот же объем, что и равновесная форма кристалла с площадью поверхности А_е, позволяют применять при

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

расчете работы образования кристаллического зародыша те же формулы (8)-(10), что и в изотропном случае.

Эффективное поверхностное натяжение на плоской межфазной границе жидкость-кристалл $\gamma_{e \infty}$ при температурах выше температуры конечной точки линии плавления ($T_{\rm m K} = 0.529$) рассчитано в работе [66]. Ниже этой температуры сосуществование метастабильных жидкости и кристалла невозможно.

Искривление границы раздела жидкость-кристалл (T = const) приводит к возрастанию эффективного поверхностного натяжения, которое затем сменяется его понижением (рис. 8). Превышение $\gamma_e(r)$ над $\gamma_{e,\infty}$ тем больше, чем выше температура. Результаты разных подходов к определению $\gamma_{e}(r)$ – через частоту зародышеобразования (методы среднего времени жизни, выборки путей перехода), по данным о числе частиц в критическом зародыше и давлении в нем (методы выборки путей перехода, внедренного зародыша) хорошо согласуются.

Зависимость $\gamma_{e}(r)$ аппроксимирована уравнением (11). При указанных на рис. 8 температурах параметр δ отрицателен и убывает с понижением температуры от -0.1 до -0.38. Величина α при этом составляет 0.65-1.3.

В предположении, что параметр Толмена δ_{∞} плоской границы кристалл-жидкость не зависит от температуры, он был выражен через определяемые при молекулярно-динамическом моделировании избыточные межфазные величины [67]. Другой путь нахождения δ_∞, учитывающий анизотропию межфазной границы кристалл-жидкость, предложен Ченом и Цериотти [68]. Используя метадинамику и капиллярно-волновую модель, авторы [68] рассчитали $\gamma_{e\infty}$ на эквимолекулярной разделяющей поверхности, определили б_∞. При температурах, близких к тройной точке леннард-джонсоновской системы, параметр δ_{∞} оказался отрицательным и равным по модулю 0.3-0.5.

Рис. 9 иллюстрирует результаты расчета числа Гиббса, отношения $W_{\rm K}/T$, в переохлажденной жидкости при отрицательном, нулевом и положительном давлениях методами выборки путей перехода и метадинамики [69, 70]. Они сопоставляются с числами Гиббса, найденными из классическая теория зародышеобразования по молекулярно-дина-



Рис. 9. Изотермы числа Гиббса p = -0.995 (1), 0 (2), 6.912 (3). \Box – метадинамика [69], Δ – метод выборки путей перехода [66], • – расчет из классической теории зародышеобразования по молекулярно-динамическим данным о частоте зародышеобразования [71].

мическим данным о частоте кристаллизации переохлажденной жидкости [66].

При молекулярно-динамическом моделировании коэффициент диффузии кристаллических зародышей может быть рассчитан через среднеквадратичное отклонение числа частиц в кристаллическом кластере в момент времени т от его значения в критическом зародыше

$$D_{\rm K} = \frac{\left\langle \left[n(\tau) - n_{\rm K} \right]^2 \right\rangle}{2\tau}.$$
 (16)

Здесь скобки $\langle ... \rangle$ означают усреднение по ансамблю. Полученные из уравнения (16) методами выборки путей перехода, среднего времени первого перехода [1, 2], внедренного зародыша значения $D_{\rm K}$ представлены на рис. 10.

В классической теории зародышеобразования при определении *D*_К обычно используется форму-



Рис. 10. Коэффициент диффузии кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости при p = -0.995(1), 0 (2), 3.600 (3), 6.912 (4). Светлые точки – метод выборки путей перехода [71], черно-белые – метод внедренного зародыша [71], черные – метод среднего времени первого перехода [72], штриховые линии – формула Тарнбалла–Фишера [73], сплошные – интерполяционные кривые.

ла Тарнбалла–Фишера [73], которая предполагает, что фактором, сдерживающим рост кристаллического зародыша в переохлажденной жидкости, является частота элементарных актов присоединения частиц к его поверхности и их ухода с поверхности в жидкость. Результаты расчета $D_{\rm K}$ по формуле Тарнбалла–Фишера показаны на рис. 10 *штриховыми линиями*.

Температурная зависимость частоты кристаллизации переохлажденной леннард-джонсоновской жидкости при положительных и отрицательных давлениях представлена на рис. 11. Погрешность определения *J* сопоставима с размером точек рисунка. В области состояний, где частота зародышеобразования могла быть получена как методом среднего времени жизни, так и методом выборки путей перехода, наблюдается хорошее согласие этих подходов. Результаты моделирования сопоставляются с расчетами *J* по классической теории зародышеобразования в макроскопическом приближении [66].

Зародышеобразование в перегретом (растянутом) кристалле. Нарушение кристаллической



Рис. 11. Десятичный логарифм частоты кристаллизации переохлажденной жидкости при p = 1.0 (1), 0 (2), 3.6 (3), 6.912 (4). Черные точки – метод среднего времени жизни [66], светлые – выборки путей перехода [66], черно-белые – внедренного зародыша [66]. Штриховые линии – классическая теория зародышеобразования в макроскопическом приближении [66], сплошные – интерполяционные кривые.

упорядоченности метастабильного твердого тела может произойти в результате флуктуационного возникновения в нем зародыша жидкой фазы или кавитационной полости (трещины). Ввиду разности плотностей исходной и зарождающейся фаз, вокруг зародыша возникают деформации. Деформации приводят к тому, что при малых перегревах (растяжениях) энергетически выгодными будут зародыши в форме круговой линзы, при больших – сферической [74–76].

Работа образования критической сферической полости в изотропной упругой среде [75]

$$W_{\rm K} = \frac{16\pi\gamma_e^3}{2p^2 \left[1 - 2p\langle\mu\rangle / \left(K_T + \frac{4}{3}\langle\mu\rangle\right)^2\right]^2}, \qquad (17)$$

где $\langle \mu \rangle$ – сдвиговый модуль изотропного кристалла. В отличие от жидкости, где работа образования критического зародыша обратно пропорциональная квадрату растяжения, в твердом теле $W_{\rm K}[]p^{-4}$.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

При молекулярно-динамическом моделировании принадлежность частицы упорядоченной или неупорядоченной фазе определялась по глобальному параметру центральной симметрии ψ [78]. Для каждой частицы ГЦК кристалла рассчитывался локальный параметр центральной симметрии ψ_j [79]

$$\Psi_j = \sum_{i=1,6} \left| \vec{r}_{j,i} + \vec{r}_{j,i+6} \right|^2, \tag{18}$$

где $\vec{r}_{j,i}$, $\vec{r}_{j,i+6}$ – радиус-векторы, проведенные от частицы *j* к двум соседним частицам. Суммирование в (18) проводится по парам противоположно направленных векторов для шести ближайших пар частиц, имеющих наименьшее значение $|\vec{r}_{j,i} + \vec{r}_{j,i+6}|^2$. Если частицы фиксированы в узлах идеальной ГЦК решетки, тогда $\psi_j = 0$. Глобальный параметр центральной симметрии находится как

$$\Psi = \sum_{j} \psi_{j} / N$$

Выше температуры конечной точки линии плавления ($T_{m,K} = 0.529$) разрушение кристаллической упорядоченности приводило к образованию зародыша жидкой фазы, имеющего форму близкую к сферической (рис. 12а). Рост зародыша сопровождался резким снижением температуры и синхронным ростом глобального параметра центральной симметрии (вставка I) [79, 80]. Последующее увеличение размера зародыша не изменило его формы (вставка II). Затем зародыш вытягивался в одной из плоскостей, параллельных граням ячейки, и в ее центральной части формировался слой жидкости, окруженный с двух сторон кристаллической фазой.

Иная картина фазового распада наблюдалась при $T < T_{m,K}$. Здесь (рис. 12б) разрушение кристаллического порядка начиналось с появления полости (вставка I) и сопровождалось ростом как глобального параметр центральной симметрии, так и температуры. Увеличение размера полости (вставка II) приводило к значительным смещениям частиц из узлов ГЦК решетки. Форма полости была близка к сферической. Частицы на ее границе имели повышенную подвижность. Скорость роста полости примерно в 10 раз выше скорости



Рис. 12. Эволюция глобального параметр центральной симметрии и температуры при появлении в ГЦК кристалле зародыша жидкой фазы (а) (*T* = 0.85, *ρ* = 0.91) и полости (б) (*T* = 0.4, *ρ* = 0.84). І, ІІ – слой частиц толщиной 4.5 в момент появления и в процессе роста зародыша (моменты времени отмечены вертикальными *стрелками*).

роста капли жидкости. После выхода системы на равновесие в фазе окружения восстанавливался кристаллический порядок, а конфигурация «кристалл с полостью» сохранялась и при дальнейшем моделировании.

При T = 0.55, близкой к температуре конечной точки линии плавления, монотонное увеличение глобального параметра центральной симметрии на начальном этапе фазового распада кристалла со-провождалось понижением температуры, которое затем сменялось ее резким ростом. В кристалле рождался зародыш жидкой фазы, внутри которого затем появлялась полость.

Такая картина зародышеобразования в кристалле полностью согласуется с термодинамическим представлением. Критический зародыш находится в неустойчивом вещественном и механическом равновесии с окружающей средой. Рост растяжения $(p_m - p)$ сопровождается увеличением разности $(p_m - p_K)$ и уменьшением r_K . При T = 0.85 и $p = 0.178 (p_m - p_K = 1.773)$ давление в критическом зародыше ≈ 0.35 . Это в 2.7 раза больше давления в критической точке жидкость-газ и гарантирует стабильное состояние жидкой фазы в зародыше. При T = 0.7 и p = -1.255 давление в критическом зародыше меньше, чем на линии фазового равновесия жидкость-газ, но больше давления на спинодали растянутой жидкости ($p_{sp} \approx -1.0$). Жидкая фаза в критическом зародыше метастабильна. Ниже $T_{m,K}$ равновесное сосуществование метастабильного кристалла с метастабильной жидкостью невозможно не только на плоской, но и на искривленной межфазной границе [81]. Появление здесь зародыша жидкой фазы исключено и фазовый распад кристалла происходит путем зарождения и роста полостей (пор).

При положительных и малых отрицательных давлениях ($p > p_{m,K}$) кристаллическая фаза теряет восстановительную реакцию на однородные деформации до достижения спинодали ($K_T = 0$), когда обращается в нуль модуль тетрагонального сдвига ($\mu' = 0$). Эта линия является верхней границей перегрева кристалла, где возможно спонтанное зарождение жидкой фазы. Ниже $p_{m,K}$ в молекулярно-динамических моделях не только достигаются спинодальные состояния, но и наблюдается «заход» за спинодаль, величина которого растет по мере понижения температуры (вставка



Рис. 13. Десятичный логарифм частоты зародышеобразования в растянутом ГЦК кристалле при T = 0.2 (1), 0.3 (2), 0.4 (3), 0.55 (4), 0.7 (5), 0.85 (6), 1.0 (7). *Точки* – метод среднего времени жизни [80], *штриховые линии* – классическая теория зародышеобразования в макроскопическом приближении, *сплошные* – интерполяционные кривые.

на рис. 3). Такое поведение устойчивости кристаллической фазы свидетельствует о конечной величине активационного барьера $W_{\rm K}$ на спинодали, а так как при $K_T = 0$ сдвиговый модуль (μ) $\neq 0$, то, согласно уравнению (17), конечно (положительно) здесь и эффективное поверхностное натяжение на границе кристалл–полость.

Возможность захода за спинодаль твердого тела в окрестности трикритической точки рассматривал Леванюк [82]. Измеренная с помощью фемтосекундных лазеров откольная прочность железа оказалась близка к спинодальной [83].

Рис. 13 иллюстрирует барическую зависимость частоты зародышеобразования в растянутом ГЦК кристалле при температурах выше и ниже конечной точки линии плавления [80]. Данные по *J* получены методом среднего времени жизни. Если при $T > T_{m,K}$ частота зародышеобразования растет по мере снижения плотности и давления, то при $T < T_{m,K}$ рост *J* наблюдается, если плотность понижается, а давление растет. Последнее связано с переходом через спинодаль.

Данные молекулярно-динамического моделирования сопоставляются с результатами расчета J по классической теории зародышеобразования (рис. 13, *штриховые линии*) в макроскопическом приближении. Значения γ_e на плоской межфазной границе кристалл-жидкость и кристалл-газ определены в работах [81, 84]. При существенном, до семи порядков по частоте зародышеобразования (T = 0.2), расхождении данных молекулярно-динамического моделирования и классической теории зародышеобразования, наблюдается близость наклонов изотерм J.

Рассчитанное по данным о частоте зародышеобразования эффективное поверхностное натяжение критических зародышей на 30–60% меньше, чем на плоской межфазной границе, как при $T < T_{m,K}$, когда зародыш – полость, так и при $T > T_{m,K}$, когда зародыш – капля жидкости.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования метастабильных состояний затруднены конечным их «временем жизни» и высокой «чувствительностью» к внешним, инициирующим фазовый переход, воздействиям. Новые возможности в изучении фазовой метастабильности открывают методы молекулярно-динамические моделирования, позволяющие не только проверить теоретические разработки, но и установить новые закономерности в поведении частично равновесных систем. Данный обзор иллюстрирует это на примере леннард-джонсоновской системы.

Показано, что каждая из фаз в однокомпонентной системе ограничена спинодалью – границей термодинамической устойчивости, только с одной стороны. Спинодали жидкой и кристаллической фаз достигаются их нагревом (растяжением), газа – охлаждением (сжатием). Спинодаль у переохлажденной жидкости отсутствует. Сохраняя восстановительную реакцию на длинноволновые (термодинамические) бесконечно малые изменения плотности, жидкость по мере ее переохлаждения понижает свою устойчивость относительно возмущений с длиной волны порядка межмолекулярных расстояний.

Сдвиговые напряжения в твердом теле приводят к отличию его отклика на бесконечно малые

однородные и неоднородные деформации, которые определяются разными модулями упругости. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что при температурах выше температуры конечной точки линии плавления $T_{m,K}$ первым обращается в нуль модуль тетрагонального сдвига μ' (классический результат теории устойчивости Борна). На линии $\mu' = 0$ модули одностороннего сжатия для главных направлений ГЦК кристалла положительны. При $T < T_{m,K}$ достижимо спинодальное состояние, где $K_T = 0$, а $\tilde{K}_T \neq 0$. Граница идеальной прочности ГЦК кристалла определяется здесь обращением в нуль модуля \tilde{K}_T [100].

Линии плавления, сублимации, насыщения имеют продолжения за тройной точкой. Метастабильные продолжения линий плавления и сублимации заканчиваются в точках их встречи, соответственно, со спинодалями жидкости и кристалла. Метастабильное продолжение линии насыщения такой точки не имеет. Конечная точка линии фазового равновесия жидкость—газ находится в области стабильных состояний. В ней бинодали сосуществующих фаз встречаются со своими спинодалями, что приводит к тождественности фаз и аномальному росту восприимчивости флюида к внешним воздействиям.

Распад метастабильной системы начинается с рождения и последующего роста зародышей новой (конкурирующей) фазы. По мере углубления в метастабильную область растет частота зародышеобразования Ј. В натурных экспериментах перекрыт интервал $J = 10^{6} - 10^{27} \text{ м}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$ [8]. Верхняя граница этого интервала определяется пространственно-временным фактором, нижняя - гетерогенным и инициированным зародышеобразованием. Молекулярно-динамические моделирование, снимая некоторые из этих запретов, расширяет диапазон исследования. Ограниченное число частиц молекулярно-динамических моделей и малые времена их эволюции позволяют реализовать частоты зародышеобразования в диапазоне $J = 10^{30}$ -10³⁵ м⁻³·с⁻¹. Методы метадинамики, выборки путей перехода, внедренного зародыша понизили нижнюю границу этого диапазона до 10^{-160} м⁻³ · c⁻¹ и не только перекрыли интервал натурного эксперимента, но и существенно его расширили.

При изменении частоты зародышеобразования на 200 порядков радиус критического зародыша изменяется примерно на порядок, от 0.5 нм и выше. Именно это позволило в системах из нескольких тысяч взаимодействующих частиц, введением дополнительных процедур в алгоритм интегрирования уравнений движения, наблюдать рождение жизнеспособного зародыша в области малых пересыщений.

Классическая теория зародышеобразования рассматривает зародыши как «макроскопические» объекты и описывает их термодинамическими параметрами макрофаз. Молекулярная динамика сделала возможным проверку этой теории не только по конечному результату – частоте зародышеобразования, что характерно для натурного эксперимента, но и в деталях – по неравновесному фактору, коэффициенту диффузии, работе образования критического зародыша. Тем самым продемонстрирована возможность распространения термодинамики на столь малые объекты, каковыми являются зародыши новой фазы, и показано, что классическая теория зародышеобразования качественно правильно описывает эволюцию зародышей как при малых пересыщениях, для которых она сформулирована, так и при больших степенях метастабильности.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Байдаков Владимир Георгиевич https://orcid. org/0000-0002-7775-4914

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность Суперкомпьютерному центру Института математики и механики УрО РАН за предоставленное машинное время.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- Volmer M., Weber A. // Z. Physik. Chem. (A). 1926. Vol. 119. N 3–4. P. 277.
- 3. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11–12. С. 525.
- 4. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.

- Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В., Муратов Г.Н., Байдаков В.Г. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
- Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- Debenedetti P.G. Metastable Liquids: Concepts and Principles. Princeton: Princeton University Press, 1996.
- Baidakov V.G. Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2007. 339 p.
- Alder B.J., Wainwright T.E. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 27. P. 1208. doi 10.1063/1.1743957
- Alder B.J., Wainwright T.E. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 31. N 2. P. 459. doi 10.1063/1.1730376
- Jones J. // Proc. R. Soc. London (A). 1924. Vol. 106. P. 441. doi 10.1098/rspa.1924.0082
- Байдаков В.Г., Проценко С.П. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 6(12). С. 1014.
- 13. Байдаков В.Г., Проценко С.П. // Теплофизика высоких температур. 2003. Т. 41. № 2. С. 231.
- Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 510 с.
- Baidakov V.G. // Fluid Phase Equilib. 2018. Vol. 471.
 P. 61. doi 10.1016/j.fluid.2018.05.001
- Скрипов В.П., Байдаков В.Г. // Теплофизика высоких температур. 1972. Т. 10. № 6. С. 1226.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
- Schneider T., Broui R., Thomas H., Feder J. // Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 25. P. 1423.
- Schneider T., Srinivasan G., Enz C.P. // Phys. Rev. (A). 1972. Vol. 2. P. 15281.
- 20. Байдаков В.Г., Галашев А.Е., Скрипов В.П. // Физика низких температур. 1976. Т. 2. № 8. С. 957.
- Pathak K.N., Singwi K.S. // Phys. Rev. (A). 1970.
 Vol. 2. P. 2427.
- 22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 204 с.
- 23. Lindemann F.A. // Z. Phys. 1910. Bd 11. S. 609.
- 24. Born M. // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. N 8. P. 591.
- Hill R. // Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 1975. Vol 77. P. 225.
- Wang J., Li Ju., Yip S., Phillot S., Wolf D. // Phys. Rev. (B). 1995. Vol. 52. N 17. P. 12627. doi 10.1103/ physrevb.52.12627
- Журков С.Н., Нарзуллаев Б.Н. //ЖТФ. 1953. Т. 23. № 10. С. 1657.
- 28. Байдаков В.Г., Типеев А.О. // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 2. С. 193
 - ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

- Henderson S.J., Speedy R.J. // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 91. P. 13069.
- Ritter M.B., Awschalom D.D., Shafer M.W. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. N. 8. P. 966. doi doi 10.1103/ PhysRevLett.61.966
- 31. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. № 5. С. 814.
- Понятовский Е.Г. // Письма ЖЭТФ. 1997. Т. 66. № 4. С. 260.
- Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю. // Исследовано в России. 2003. http://zhurnal.ape.relarn.ru/ articles/2003/003.pdf
- Байдаков В.Г., Черных Г.Г., Проценко С.П. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 8. С. 1382.
- Baidakov V.G., Protsenko S.P. // J. Eng. Thermophys. 2007. Vol. 16. N 4. P. 249.
- Baidakov V.G., Protsenko S.P. // Phys. Rev. Lett. 2005.
 Vol. 95. P. 015701. doi 10.1103/PhysRevLett.95.015701
- 37. Doring W. // Z. Phys. Chem. 1936. Bd 36. S. 371.
- Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden; Leipzig: Verlag Th. Steinkopff, 1939. 220 p.
- Diemand J., Angélil R., Tanaka K.K., Tanaka H. // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 139. P. 074309. doi doi 10.1063/1.4818639
- Wedekind J., Strey R., Requera D. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 134103. doi doi 10.1063/1.2713401
- Torrie G.M., Valleau J.P. // Chem. Phys. Lett. 1974.
 Vol. 28. N 4. P.578. doi doi 10.1016/0009-2614(74)80109-0
- Laio A., Parrinello M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2002. Vol. 99. N 20. P. 12562. doi 10.1073/ pnas.202427399
- Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. The theory of rate processes; the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. New York: McGeaw-Hill Book Company, 1941. 611 p.
- Faradjian A.K., Elber R. // J. Chem. Phys. 2004.
 Vol. 120. N 23. P. 10880. doi doi 10.1063/1.1738640.
- Bolhuis P.G., Chandler D., Dellago C., Geissler P.L. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2002. Vol. 53. P. 291. doi 10.1146/annurev.physchem.53.082301.113146
- van Erp T.S., Moroni D., Bolhuis P.G. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 17. P. 7762. doi 10.1063/1.1562614.
- 47. Allen R.J., Valeriani C., ten Wolde P.R. // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 463102. doi 10.1088/0953-8984/21/46/463102
- Espinosa J.R., Vega C., Valeriani C., Sanz E. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 144. N 3. P. 034501. doi 10.1063/1.4939641.
- Rosales-Pelaez P., Sanchez-Burgos I., Valeriani C., Vega S., Sanz E. // Phys. Rev. (E). 2020. Vol. 101. P. 022611. doi 10.1103/PhysRevE.101.022611

БАЙДАКОВ

- Baidakov V.G., Protsenko K.R. // Chem. Phys. Let. 2020.
 Vol. 760. P. 138030. doi 10.1016/j.cplett.2020.138030
- Baidakov V.G., Bobrov K.S.// J. Chem. Phys. 2014.
 Vol. 140. P. 184506. doi 10.1063/1.4874644
- Baidakov V.G., Protsenko S.P., Kozlova Z.R., Chernykh G.G. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 214505. doi doi 10.1063/1.2734964
- 53. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
- 54. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. P. 118.
- Block B.J., Das S.K., Oettel M., Virnau P., Binder K. // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. P. 154702. doi 10.1063/1.3493464
- Rosales-Pelaez P., Garcia-Cid M.I., Valeriani C., Vega C., Sanz E. // Phys. Rev. (E). 2019. Vol. 100. N 2. P. 052609. doi 10.1103/PhysRevE.100.052609
- van Gessen A.E., Bolhuis P.G. // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. N P. 164705. doi 10.1063/1.3253685
- Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // Phys. Rev. (E). 1999.
 Vol. 59. N 1. P. 469. doi 10.1103/PhysRevE.59.469
- 59. Байдаков В.Г., Проценко С.П., Горбатовская Г.Г. // Коллоид. ж. 2009. Т. 71. № 4. С. 435; Baidakov V.G., Protsenko S.P., Gorbatovskaya G.G. // Colloid J. 2009. Vol. 71. N 4. P. 437. doi 0.1134/S1061933X09040012
- Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 31. N 3. P. 688.
- Dias Leines G., Drautz R., Rogal J. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146. P. 154702. doi 10.1063/1.4980082
- Байдаков В.Г., Проценко К.Р. // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 1. С. 3; Baidakov V.G., Protsenko K.R. // Colloid J. 2019. Vol. 81. N 6. P. 634. doi 10.1134/ S1061933X19060036
- 63. *Русанов А.И*. Термодинамические основы механохимии. СПб: Наука, 2006. 221 с
- 64. Русанов А.И., Татьяненко Д.В., Щекин А.К. // Коллоид. ж. 2010. Т. 72. № 5. С. 670; Rusanov A.I., Tatyanenko D.V., Shchekin A.K. // Colloid J. 2010. Vol. 72. N 5. P. 673. doi 10.1134/S1061933X10050145
- Baidakov V.G., Protsenko S.P., Tipeev A.O. // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 139. P. 224703. doi 10.1063/1.4837695
- 66. Baidakov V.G., Protsenko K.R. // J. Phys. Chem.
 (B). 2019. Vol. 123. N 38. P. 8103. doi 10.1021/acs. jpcb.9b06618
- Gunawardana K., Ceriotti M. // J. Chem. Phys. 2018.
 Vol. 148. P. 204506. doi 10.1063/1.5021944
- Cheng B., Ceriotti M. // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 148.
 P. 231102. doi 10.1063/1.5038396

- Байдаков В.Г., Розанов Е.О., Проценко С.П. // ЖФХ.
 2021. Т. 95. № 2. С. 294; Baidakov V.G., Rozanov E.O., Protsenko S.P. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2021. Т. 95.
 N 2. P. 403. doi 10.1134/S0036024421020059
- 70. Trudu F., Donadio D., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 105701. doi 10.1103/ PhysRevLett.97.105701
- Baidakov V.G., Tipeev A.O. // J. Chem. Phys. 2012.
 Vol. 136. P. 074510. doi 10.1063/1.3678214
- Tipeev A.O., Zanotto E.D., Rino J.P. // J. Phys. Chem. (C). 2018. Vol. 122. N 50. P. 28884. doi 10.1021/acs. jpcc.8b10637
- Turnbull T., Fisher J.C. // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. N 1. P. 71. doi
- 74. Sneddon I.N. // Proc. Roy. Soc. (A). 1946. Vol. 187. P. 229. doi
- 75. Лифшиц И.М., Гулида Л.С. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 87. С. 377.
- Бренер Е.А., Марченко В.И. // Письма ЖЭТФ. 1992.
 Т. 56. С. 381.
- 77. Hill R. // Proc. Phys. Soc. (A). 1952. Vol. 65. P. 349.
- Kelchner C.L., Plimpton S.J., Hamilton J.C. // Phys Rev. (B). 1998. Vol. 58. N 17. P. 11085. doi 10.1103/ PhysRevB.58.11085
- 79. *Байдаков В.Г., Типеев А.О.* // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 2. С. 193.
- Baidakov V.G., Protsenko S.P. // Mol. Simulation.
 2020. Vol. 46. N 17. P. 1417. doi 10.1080/ 08927022.2020.1836371
- Байдаков В.Г., Проценко С.П., Типеев А.О. // Письма ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 12. С. 903; Baidakov V.G., Protsenko S.P., Tipeev A.O. // JETP Lett. 2014. Vol. 98. N 12. P. 801. doi 10.1134/S0021364013250036
- 82. Леванюк А.П. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. № 6. С. 2255.
- 83. Ашитков С.И., Комаров П.С., Агранат М.Б., Канель Г.И., Фортов В.Е. // Письма ЖЭТФ. 2013.
 Т. 98. № 7. С. 439; Ashitkov S.I., Komarov P.S., Agranat M.B., Kanel G.I., Fortov V.E. // JETP Lett. 2014. Vol. 98. N 7. P. 384. doi 10.1134/S0021364013200022
- Baidakov V.G., Tipeev A.O., Protsenko K.R. // Chem. Phys. Lett. 2017. Vol. 680. P. 10. doi doi 10.1016/j. cplett.2017.05.014

Stability of Metastable Phases and Kinetics of Nucleation in a Simple One-Component System (Molecular Dynamic Simulation) (A Review)

V. G. Baidakov*

Institute of Thermal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia *e-mail: baidakov@itpuran.ru

Received February 15, 2022; revised February 15, 2022; accepted March 15, 2022

The review presents the results of molecular dynamic simulation of metastable states in the Lennard-Jones systems. Existence boundaries of metastable phases of liquid, gas, and crystal and their coexistence on flat separating surface are discussed. Data on the kinetics of fluctuation formation of a new phase in a superheated and supercooled liquid, and a superheated crystal are analyzed within the framework of the classical nucleation theory. Peculiarities in the behavior of stability of metastable phases are established. The material is largely based on the works of the author and his colleagues.

Keywords: metastable state, molecular dynamic, classical nucleation theory, spinodal, binodal

УДК 544.273;544.015.2;536.71

К 90-летию со дня рождения А. И. Русанова

О ВЫБОРЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕСТКИХ СФЕР В РАСЧЕТАХ ПРОФИЛЕЙ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ КАПЕЛЕК И ПУЗЫРЬКОВ

© 2022 г. А. К. Щёкин*, Д. В. Татьяненко, Л. А. Гостева, К. Д. Апицин

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: akshch@list.ru

> Поступило в редакцию 17 февраля 2022 г. После доработки 17 февраля 2022 г. Принято к печати 5 марта 2022 г.

Проведено сравнение зависимостей давления, химического потенциала и плотности свободной энергии от плотности числа частиц для однородной системы жестких сфер при использовании уравнения состояния Карнахана-Старлинга, уравнений Русанова и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами. Рассмотрены максимально широкий и более узкий диапазоны изменения плотности числа жестких сфер. Показано, что в целом по полному диапазону изменения плотностей уравнения Русанова 6-го порядка лучше согласуются с вириальным разложением, но это достигается за счет области высоких плотностей. В области низких и средних плотностей уравнение Карнахана–Старлинга показывает чуть лучшее согласие с вириальным разложением с восемнадцатью коэффициентами. С помощью зависимостей химического потенциала и плотности свободной энергии от локальной плотности числа частиц, полученных из уравнений состояния Карнахана-Старлинга, усеченного уравнения Русанова 6-го порядка и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами в рамках интегрального метода функционала плотности были проведены расчеты профилей молекулярной плотности в радиально неоднородных сферических малых капельках и пузырьках аргоноподобного вещества и построены зависимости поверхностного натяжения малых капелек и пузырьков от кривизны их эквимолекулярных поверхностей. Показано, что выбор уравнения состояния сказывается на величинах, характеризующих двухфазное равновесие, например, на значении химического потенциала или поверхностного натяжения при плоской границе раздела между фазами, и может сдвигать размер капли или пузырька.

Ключевые слова: уравнение состояния флюида жестких сфер, вириальные коэффициенты, химический потенциал, плотность свободной энергии, метод функционала плотности, структура поверхностного слоя, поверхностное натяжение капелек и пузырьков

DOI: 10.31857/S0044460X22040047, EDN: PYYIXB

ВВЕДЕНИЕ

При описании зародышей новой фазы в рамках классического метода функционала молекулярной плотности [1–3] для учета отталкивания молекул необходимо задавать с высокой точностью локальные плотности большого термодинамического потенциала или свободной энергии для

равновесной системы жестких сфер как функции плотности числа частиц. Это можно сделать, если известно уравнение состояния системы жестких сфер во всем диапазоне значений плотности числа частиц, отвечающих устойчивым фазовым состояниям. К настоящему времени известен ряд таких уравнений состояния, среди которых наибольшей популярностью в методе функционала плотно-

сти пользуется относительно простое уравнение Карнахана-Старлинга [4], предложенное уже более полувека назад. Это уравнение, полученное на основе аппроксимации натуральными числами значений первых шести вириальных коэффициентов и дальнейшей экстраполяции найденной закономерности на весь ряд, обеспечивает неплохую точность в расчетах давления в однородных системах, включая область плотностей жидкой фазы, по оценкам на основе десяти ранее известных вириальных коэффициентов [5, 6]. Были найдены и другие уравнения состояния [5–13], очень перспективными среди которых являются достаточно простые по форме, основанные на теории с фактором исключения, уравнения Русанова шестого и седьмого приближения (порядка) [6-9], которые обеспечивали и более высокую точность в термодинамическом описании однородных систем. В работе [14] были рассмотрены результаты применения различных уравнений состояния системы жестких сфер для молекулярной системы, описываемой в рамках теории возмущений Викса-Чендлера-Андерсена [15], которая применяется и в методе функционала молекулярной плотности. Однако, проблема точности как уравнения Карнахана-Старлинга, так и других найденных уравнений состояния, для таких сильно неоднородных систем как поверхностные слои зародышей жидкой или газовой фазы, остается, вообще говоря, недостаточно исследованной.

Кроме того, в последние пятнадцать лет были найдены дополнительно значения одиннадцатого и двенадцатого вириального коэффициента [16, 17], сделаны новые расчеты, уточняющие старшие (с пятого по десятый) из ранее известных вириальных коэффициентов, предложены оценки для вириальных коэффициентов с номерами выше двенадцатого [12, 13]. Все это обуславливает интерес к тому, как сильно отличаются профили молекулярной плотности в радиально неоднородных сферических малых капельках и пузырьках и зависимость поверхностного натяжения капель и пузырьков от их размера при использовании старых и новых уравнений состояния для описания локальных вкладов жестких сфер в большой термодинамической потенциал молекулярного флюида.

Ранее нами в рамках градиентного приближения метода функционала молекулярной плотности были проведены расчеты равновесных профилей плотности и других локальных и интегральных термодинамических характеристик для свободных пузырьков и капелек и для плоских и сферических жидких и паровых прослоек вблизи лиофильных и, соответственно, лиофобных твердых поверхностей, находящихся в контакте с жидкой фазой [18-23]. Эти расчеты были сделаны с использованием уравнений состояния Ван-дер-Ваальса [18] и Карнахана-Старлинга [18-23]. Зависящие от расстояния до центра капельки или пузырька равновесные профили плотности флюида, отвечающие седловой точке большого термодинамического потенциала системы, характеризуют неустойчивое равновесие таких капелек и пузырьков с окружающей фазой и играют роль критических зародышей жидкой и, соответственно, газовой фазы при заданном значении химического потенциала молекул флюида.

По профилю плотности можно определить радиус эквимолекулярной поверхности зародыша при заданном значении химического потенциала молекул флюида, найти избыток большого термодинамического потенциала и построить зависимость поверхностного натяжения зародыша от их размера [21]. Таким образом, можно связать поверхностное натяжение малых капелек и пузырьков с явным выбором уравнения состояния для системы жестких сфер.

Широко используемый градиентный вариант метода функционала молекулярной плотности, хотя сам по себе является хорошо проверенным инструментом теоретического исследования неоднородных систем с поверхностными слоями между твердой, жидкой и газовой фазами, все же уступает по точности интегральному методу функционала плотности [1-3, 24], который мы и будем применять в настоящей работе. В разделе 1 мы проведем сначала сравнение уравнения состояния Карнахана-Старлинга, уравнений Русанова и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами [12] и получаемых из них соотношений для химического потенциала и свободной энергии однородной системы жестких сфер. Затем в разделе 2 запишем выражение для большого термодинамического потенциала молекулярного флюида (на примере аргоноподобного флюида) как функционала локальной молекулярной плотности в рамках модели Викса–Чендлера–Андерсена [15] и интегрального метода функционала плотности. Далее найдем при разных значениях химического потенциала молекул флюида равновесные профили плотности для свободных пузырьков и капелек при использовании уравнения состояния Карнахана–Старлинга, усеченного уравнения Русанова 6-го порядка и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами [12]. Полученные результаты сравним и в разделе 4 с их помощью рассчитаем зависимости поверхностного натяжения капелек и пузырьков от кривизны их поверхности.

1. Уравнения состояния и аппроксимации давления, химического потенциала и плотности свободной энергии для системы жестких сфер в однородной системе

Рассмотрим вириальное разложение по плотности числа частиц ρ для давления *P*_{hs} однородного флюида жестких сфер:

$$\frac{P_{\rm hs}}{k_B T \rho} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i \rho^{i-1} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} \tilde{B}_i \eta^{i-1}, \qquad (1)$$

где $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы, а размерные B_i и безразмерные \tilde{B}_i вириальные коэффициенты связаны как

$$\tilde{B}_i = \left(\frac{6}{\pi d^3}\right)^i B_i.$$
 (2)

Величина η есть безразмерная плотность числа частиц, выражаемая через радиус *d* жестких сфер:

$$\eta = \frac{\pi}{6}d^3\rho < \eta_{\text{max}} \simeq 0.74.$$
(3)

Ограничение сверху на безразмерную плотность числа жестких сфер определяется значением $\eta_{max} = 0.74$ при их максимально плотной упаковке. Для разности давлений $\Delta P_{hs} \equiv P_{hs} - P_{id} = P_{hs} - k_{B}T\rho$ рассматриваемого флюида и идеального газа при заданной температуре из ряда (1) имеем:

$$\frac{\Delta P_{\rm hs}}{k_{\rm B}T\rho} = \sum_{i=2}^{\infty} \tilde{B}_i \eta^{i-1}.$$
(4)

Чтобы выразить химический потенциал рассматриваемого флюида как функцию плотности р его частиц через известную зависимость давления флюида от р, можно проинтегрировать по р соотношение Гиббса–Дюгема $d\mu_{\rm hs} = \rho^{-1} dP_{\rm hs}$ при заданной температуре. В качестве начального условия при р \rightarrow 0 нужно брать выражение для химического потенциала идеального газа $\mu_{\rm id}(\rho) = k_{\rm B} T \ln(\lambda_{\rm th}^3 \rho)$, где

$$\lambda_{\rm th}^3 \equiv \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{\left(mk_{\rm B}T\right)}}$$

– тепловая длина волны де Бройля, \hbar – постоянная Планка, m – масса молекулы флюида. Поскольку $\mu_{id}(\rho)$ расходится при $\rho \rightarrow 0$, удобно ставить начальное условие для разности

$$\Delta \mu_{\rm hs}(\rho) = \mu_{\rm hs}(\rho) - \mu_{\rm id}(\rho) = \mu_{\rm hs}(\rho) - k_{\rm B}T(\lambda_{\rm th}^3\rho), \quad (5)$$

которая, очевидно, связана с ΔP_{hs} таким же уравнением $d\mu_{hs} = \rho^{-1} dP_{hs}$. Интегрируя его с начальным условием $\Delta \mu_{hs}(0) = 0$, получаем

$$\Delta\mu_{\rm hs}\left(\rho\right) = \int_{0}^{\rho} \frac{d\Delta P_{\rm hs}\left(\rho'\right)}{\rho'} = k_{\rm B}T \sum_{i=2}^{\infty} \frac{i}{i-1} \tilde{B}_{i} \eta^{i-1}.$$
 (6)

Для получения зависимости плотности $f_{\rm hs}$ свободной энергии в однородной фазе от р, аналогично, удобно записать сперва выражение для разности этой величины для рассматриваемого флюида и идеального газа:

$$\Delta f_{\rm hs}(\rho) = f_{\rm hs} - f_{\rm id} = f_{\rm hs} - k_{\rm B} T \rho [\ln(\lambda_{\rm th}^3 \rho) - 1]. \tag{7}$$

Учитывая общее соотношение $f = \rho \mu - P$ для плотности свободной энергии, с помощью выражений (4) и (6) и находим

$$f_{\rm hs}\left(\rho\right) = \rho \Delta \mu_{\rm hs}\left(\rho\right) - \Delta P_{\rm hs}\left(\rho\right) = k_B T \rho \sum_{i=2}^{\infty} \frac{i}{i-1} \tilde{B}_i \eta^{i-1}.$$
 (8)

Уравнению Карнахана–Старлинга соответствуют [4] натуральные вириальные коэффициенты, описываемые простой закономерностью

$$\tilde{B}_{i}^{\rm CS} = (i-1)(i+2).$$
(9)

Тогда для разности давлений $\Delta P_{hs}^{CS} \equiv P_{hs}^{CS} - P_{id}$ из выражений (4) и (9) получаем

$$\Delta P_{\rm hs}^{\rm CS} \equiv P_{\rm hs}^{\rm CS} - k_{\rm B} T \rho = k_{\rm B} T \rho \sum_{i=2}^{\infty} (i-1)(i+2)\eta^{i-1}.$$
$$= k_{\rm B} T \rho \frac{2\eta(2-\eta)}{(1-\eta)^3}.$$
(10)
Ссылка	$ ilde{B}_2$	$ ilde{B}_3$	$ ilde{B}_4$	$ ilde{B}_5$	\tilde{B}_{6}	$ ilde{B}_7$	$ ilde{B}_8$	$ ilde{B}_9$	$ ilde{B}_{10}$
[5]	4	10	18.365	28.225	39.739	53.539	70.779	93.061	123.21
[14,16]	4	10	18.365	28.224	39.815	53.342	68.529	85.826	105.68
[12], группа [3/3] _В	4	10	18.365	28.224	39.816	53.247	68.540	85.800	105.06
	$ ilde{B}_{11}$		$ ilde{B}_{12}$	$ ilde{B}_{13}$	$ ilde{B}_{14}$	$ ilde{B}_{15}$	$ ilde{B}_{16}$	$ ilde{B}_{17}$	$ ilde{B}_{18}$
[5]	_		_	_	-	_	-	_	_
[14, 16]	126.49		130.71	_	_	_	_	_	_
[12], группа [3/3] _В	126.22		149.37	174.49	201.59	230.69	261.77	294.84	329.90

Таблица 1. Вириальные коэффициенты для системы жестких сфер

Для разности $\Delta \mu_{hs}^{CS} \equiv \mu_{hs}^{CS} - \mu_{id}$ химических потенциалов из выражений (6) и (9) имеем

$$\Delta \mu_{\rm hs}^{\rm CS} = k_{\rm B} T \rho \sum_{i=2}^{\infty} i \left(i+2 \right) \eta^{i-1} = k_{\rm B} T \frac{\eta \left(8-9\eta+3\eta^2 \right)}{\left(1-\eta \right)^3},$$
(11)

а для разности плотностей свободной энергии из выражений (8) и (9) получаем

$$\Delta f_{\rm hs}^{\rm CS} = k_{\rm B} T \rho \sum_{i=2}^{\infty} (i+2) \eta^{i-1} = k_{\rm B} T \rho \frac{\eta (4-3\eta)}{(1-\eta)^2}.$$
 (12)

Реальные значения вириальных коэффициентов все же отклоняются от простой закономерности (9), использованной в работе Карнахана и Старлинга [4] при выводе их уравнения состояния, уже начиная с точно найденного коэффициента \tilde{B}_4 . На настоящий момент вычислены с хорошей точностью 12 первых вириальных коэффициентов [25, 26], существуют также оценки для более старших коэффициентов (в частности, до 18-го [12]). В табл. 1 приведены значения первых 10, 12 и 18 вириальных коэффициентов с точностью до пяти значащих цифр по данным из различных работ.

Помимо вывода уравнения Карнахана–Старлинга [4] существуют и различные другие подходы, позволяющие записать уравнение состояния флюида жестких сфер в виде замкнутого уравнения (а не вириального разложения). Не все из них обладают высокой точностью во всей области плотностей (см., например, сравнение в обзоре [6]). Существуют, в частности, и подходы к уточнению самого уравнения Карнахана–Старлинга [25, 26]. В подходе Русанова [6–9] для получения уравнения состояния флюида жестких сфер использовалась концепция фактора исключения – отношения исключенного объема, приходящегося на одну молекулу флюида, к собственному объему жесткой сферы. Эта величина должна убывать с ростом плотности числа частиц от 8 при $\eta = 0$ до 1 в формальном пределе $\eta = 1$, но точный вид этой зависимости неизвестен. Полученное из соотношения Гиббса–Дюгема с использованием этой (неизвестной) зависимости производящее уравнение позволяет получать различные уравнения состояния флюида жестких сфер. В частности, в работах [6–9] был получен ряд однопараметрических уравнений состояния

$$P_{\rm hs}^{\rm Rn} = \frac{k_{\rm B} I \rho}{(1 - k\eta)^n} \times \left\{ 1 + \frac{8 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2 \eta} \left[(1 - k\eta)^{n-1} - 1 + (n-1)k\eta \right] \right\}, \quad (13)$$

где n – номер уравнения (n > 2), k – единственный подгоночный параметр. Оптимальное значение параметра k выбиралось для каждого порядка (приближения) n уравнения состояния сопоставлением с данными молекулярного моделирования или с полученным из таких расчетов вириальным разложением. При этом второй вириальный коэффициент \tilde{B}_2 остается равным 4 при любом значении параметра k.

При сопоставлении с данными расчетов [27, 28] минимизацией квадрата смешанной корреляции R^2 по всему интервалу плотностей были получены [6] оптимальные значения подгоноч-

ЩЁКИН и др.

Vaanuouuo	$0 \leq \eta$	< 0.74	$0 \le \eta < 0.5$		
уравнение	k	$ P_{\rm hs}^{\rm X} - P_{\rm hs}^{\rm v18} $	k	$ P_{hs}^{X} - P_{hs}^{v18} $	
Карнахан–Старлинг	_	3.1×10 ⁻⁴	_	1.6×10 ⁻⁶	
Русанов 5	0.908248	2.1×10 ⁻⁴	0.923623	3.3×10 ⁻⁵	
Русанов 6	0.809343	4.8×10 ⁻⁵	0.806589	6.9×10 ⁻⁶	
Русанов 6'	0.806147	7.6×10 ⁻⁵	0.803583	2.9×10 ⁻⁶	
Русанов 7	0.729268	3.4×10 ⁻⁴	0.716367	1.1×10 ⁻⁶	
Русанов 8	0.663555	7.3×10 ⁻⁴	0.644671	3.1×10 ⁻⁶	

Таблица 2. Интегральные невязки $||P_{hs}^{X} - P_{hs}^{v18}||$ для различных аппроксимаций при оптимальном для выбранного интервала плотностей η и значении подгоночного параметра *k* (для уравнений Русанова)

ного параметра k для различных порядков n. Для обоих наборов данных наибольшую точность (т. е. наименьшее значение R^2) обеспечивало 7-ое приближение (n = 7), давая при k = 0.71955 [6] для набора данных [28] более высокую точность по сравнению с уравнением Карнахана-Старлинга. При дальнейшем увеличении *n* при оптимальных значениях k уравнения (13) давали меньшую точность. Довольно близким по значению R² к наиболее точному оказывается также 6-ое приближение (n = 6). Примечательно, что для оптимальных значений *k* = 0.805259 [27] и *k* = 0.805372 [28] при n = 6 коэффициенты при степенях η старше первой в числителе рациональной функции в (13) оказались столь малыми, что можно заменить это приближенное уравнение на более компактное, хотя и не соответствующее в точности виду (13)

$$P_{\rm hs}^{\rm R6'} = \frac{k_{\rm B}T\rho}{\left(1 - k\eta\right)^5}, \quad \Delta P_{\rm hs}^{\rm R6'} = k_{\rm B}T\rho \left[\frac{1}{\left(1 - k\eta\right)^5} - 1\right].$$
(14)

Подгонка этого усеченного уравнения 6-го порядка под данные расчетов [27] дала k = 0.803025, а под данные расчетов [28] – немного отличающееся k = 0.802941 [6]. При этом точность такого приближения 6' для данных расчетов [27] оказалась даже выше, чем приближения 6 (уравнения (13) при n = 6 и соответствующем оптимальном значении k) [6]. В отличие от уравнений вида (13), приближение 6' не обеспечивает точное значение второго вириального коэффициента \tilde{B}_2 (оно достигается при единственном значении k = 4/5 = 0.8 подгоночного параметра).

При сопоставлении с данными расчетов вириальных коэффициентов (или подгонке параметра под них) мы использовали локальное относительное отклонение

$$\delta(a,b) \equiv \frac{a-b}{b} = \frac{a}{b} - 1, \tag{15}$$

которое вычисляли для величины $P_{\rm hs}$ для исследуемого приближенного уравнения состояния по сравнению с вириальными разложениями с известными N первыми коэффициентами:

$$P_{\rm hs}^{\rm vN} = k_{\rm B} T \sum_{i=1}^{N} B_i \rho^i = k_{\rm B} T \rho \sum_{i=1}^{N} \tilde{B}_i \eta^{i-1}, \qquad (16)$$

а также для соответствующих им $\Delta \mu_{hs}$ и Δf_{hs} . Для нахождения оптимального значения *k* мы минимизировали интегральную невязку

$$\left\|P_{\rm hs}^{\rm Rn}\left(k\right) - P_{\rm hs}^{\rm vN}\right\| \equiv \int_{0}^{\eta_{\rm max}} \delta^2 \left(P_{\rm hs}^{\rm Rn}\left(\eta,k\right), P_{\rm hs}^{\rm vN}\left(\eta\right)\right) d\eta.$$
(17)

При подгонке под вириальное разложение с восемнадцатью коэффициентами (см. табл. 1), мы минимизировали невязку $||P_{hs}^{X} - P_{hs}^{v18}||$ (вместо символа «Х» в каждом случае стоит обозначение соответствующего модельного уравнения состояния). Точность вычисления старших вириальных коэффициентов в нашем случае не столь критична, сколь было бы их полное отсутствие. В полученных результатах после минимизации по *k* минимальной оказалась интегральная невязка $||P_{hs}^{R6} - P_{hs}^{v18}||$, в 1.6 раза большей оказалась невязка $||P_{hs}^{6'} - P_{hs}^{v18}||$. В то же время невязки $||P_{hs}^{R5} - P_{hs}^{v18}||$ и $||P_{hs}^{7} - P_{hs}^{v18}||$ оказываются уже в разы больше (см. табл. 2). Таким образом, наиболее точным при сопоставлении с вириальным разложением с восемнадцатью коэффициентами на всем интервале плотностей $0 \le \eta < 0.74$ оказывается приближение 6. При сопоставлении же с данными [27, 28] в ра-



Рис. 1. Зависимости давления от безразмерной плотности η жестких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния (P_{hs}^X) и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами (P_{hs}^{v18}) (а) и относительные отклонения $\delta(P_{hs}^X(\eta,k), P_{hs}^{v18}(\eta))$ для рассмотренных уравнений состояния (б). *1* – вириальное v18, *2* – Карнахан–Старлинг, *3* – Русанов 5, *k* = 0.908248, *4* – Русанов 6, *k* = 0.809343, *5* – Русанов 6', *k* = 0.806147, *6* – Русанов 7, *k* = 0.729268.

боте Русанова [6] наилучшими оказывались приближения 7 и 6'.

Более детально поведение самого давления и относительного его отклонения $\delta(P_{hs}^{\chi}(\eta,k), P_{hs}^{\nu 18}(\eta))$ от значения для вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами в различных приближениях изображено на рис. 1. Рис. 1а демонстрирует, что в целом рассматриваемые уравнения состояния дают близкие значения давлений. Рис. 1б позволяет более детально сравнить зависимости давления от плотности числа жестких сфер по сравнению с используемым вириальным разложением, а также между собой. Видно, что в области низких и средних плотностей уравнения Русанова в приближениях 6, 6' и 7 скорее уступают

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022



Рис. 2. Зависимости разности $\Delta \mu_{hs}$ химических потенциалов от безразмерной плотности η жестких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния ($\Delta \mu_{hs}^X$) и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами ($\Delta \mu_{hs}$) (а) и относительные отклонения $\delta(\Delta \mu_{hs}^X(\eta,k), \Delta \mu_{hs}(\eta))$ для рассмотренных уравнений состояния (б). *1* – вириальное v18, *2* – Карнахан–Старлинг, *3* – Русанов 6, *k* = 0.809343, *4* – Русанов 6', *k* = 0.806147, *5* – Русанов 7, *k* = 0.729268.

по точности уравнению Карнахана–Старлинга. Более точными они оказываются в области высоких плотностей $\eta > 0.6$. Здесь наиболее точными из уравнений Русанова оказываются полное и усеченное уравнения 6-го порядка (приближения 6 и 6'), а уравнение 7-го порядка не демонстрирует существенных преимуществ даже здесь, давая высокую погрешность (до 7% в пределе $\eta = 0.74$, что близко к погрешности ~10% уравнения Карнахана– Старлинга, хотя погрешности эти разного знака). Аналогичную картину видим для относительных отклонений $\delta(\mu_{hs}^{X}(\eta,k), \mu_{hs}^{v18}(\eta))$ химического потенциала (рис. 2) и $\delta(\Delta f_{hs}^{X}(\eta,k), \Delta f_{hs}^{v18}(\eta))$ свободной энергии (рис. 3), где в расчетах были использованы формулы (6), (8), (13) и (14). Наименее заметна



Рис. 3. Зависимости разности $\Delta f_{\rm hs}$ плотности свободной энергии однородной системы жестких сфер от безразмерной плотности η жестких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния ($\Delta f_{\rm hs}^{\rm X}$) и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами ($\Delta f_{\rm hs}^{\rm v18}$) (а) и относительные отклонения $\delta(\Delta f_{\rm hs}^{\rm x}(\eta, k), \Delta f_{\rm hs}^{\rm v18}(\eta)$) для рассмотренных уравнений состояния (б). *1* – вириальное v18, *2* – Карнахан–Старлинг, *3* – Русанов 6, *k* = 0.809343, *4* – Русанов 6', *k* = 0.806147, *5* – Русанов 7, *k* = 0.729268.

разница между различными уравнениями состояния (в том числе и вириальным разложением) для разности свободных энергий $\Delta f_{\rm hs}$.

Для неоднородных флюидов жестких сфер значения локальной плотности η редко превышают 0.5. В этом контексте можно поставить вопрос об оптимизации уравнений Русанова под интервал $0 \le \eta < 0.5$ подбором значений подгоночного параметра k, минимизирующего интегральную невязку

$$P_{\rm hs}^{\rm Rn}\left(k\right) - P_{\rm hs}^{\rm vN} \equiv \int_{0}^{0.5} \delta^2 \left(P_{\rm hs}^{\rm Rn}\left(\eta,k\right), P_{\rm hs}^{\rm vN}\left(\eta\right)\right) d\eta \quad (18)$$

на этом интервале. Оптимальные для этого интервала значения подгоночного параметра k для уравнений Русанова различных порядков также приведены в табл. 2. На рис. 4 приведены зависимости



Рис. 4. Относительное отклонение давления $\delta(P_{hs}^{X}(\eta,k), P_{hs}^{v18}(\eta))$ для различных приближенных уравнений состояния. Значения подгоночного параметра *k* в уравнениях Русанова оптимизированы минимизацией интегральной невязки $||P_{hs}^{X} - P_{hs}^{v18}||$ для уменьшенного интервала плотностей $0 \le \eta < 0.5$ (см. выражение (18)). Значения интегральных невязок приведены в табл. 2. *I* – Карнахан–Старлинг, *2* – Русанов 6, *k* = 0.806589, *3* – Русанов 6', *k* = 0.803583, *4* – Русанов 7, *k* = 0.716367, *5* – Русанов 8, *k* = 0.644671.

 $\delta(P_{hs}^{X}(\eta,k), P_{hs}^{v18}(\eta))$ для нескольких уравнений Русанова (с близкими к минимальному значениями интегральной невязки (18)) для интервала плотностей $0 \le \eta < 0.5$. Видим, что в этом случае наилучшее согласие обеспечивает уравнение 7-го порядка, которое дает приблизительно такие же погрешности, как и уравнение Карнахана–Старлинга. Меньшее значение интегральной невязки (18) здесь получается за счет более равномерного распределения отклонения по интервалу $0 \le \eta < 0.5$.

2. Профили плотности капелек и пузырьков при разных уравнениях состояния жестких сфер в рамках интегрального метода функционала плотности

В приближении случайной фазы большой термодинамический потенциал Ω для молекулярного флюида в интегральном методе функционала плотности в пренебрежении корреляциями жестких сфер может быть представлен [1–3] как

$$\Omega = \int_{V} f_{\rm hs}(\rho(\vec{r}\,)) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int_{V} d\vec{r} \int_{V} d\vec{r}' w_{\rm a}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}\,) \rho(\vec{r}\,) \rho(\vec{r}\,) - \mu \int_{V} d\vec{r} \rho(\vec{r}\,), \qquad (19)$$



Рис. 5. Сравнение решений уравнения (21) при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18 коэффициентами, уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с k = 0.806147: (а) для капелек при заданном значении плотности η^{G} окружающего флюида, (б) для пузырьков при заданном значении плотности η^{L} . I – вириальное v18, 2 – Карнахан–Старлинг, 3 – Русанов 6'.

где $f_{\rm hs}(\rho(\vec{r}\,))$ – плотность свободной энергии жестких сфер в точке \vec{r} , зависящая от локальной молекулярной плотности $\rho(\vec{r}\,)$, V – объем системы, $w_{\rm a}(|\vec{r}-\vec{r}|)$ – центральный потенциал притяжения между молекулами флюида, который имеет вид потенциала Леннард–Джонса в форме Викса–Чендлера–Андерсена [15]:

$$w_{\rm a}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, \quad r < r_{\rm min} \\ \\ 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right], \quad r > r_{\rm min}. \end{cases}$$
(20)

Уравнение

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}\Big|_{\rho=\rho^{(e)}} = 0$$

на равновесный профиль плотности $\rho^{(e)}(\vec{r})$ приводит к интегральному уравнению

$$\mu_{\rm hs}(\rho^{(\rm e)}(\vec{r}\,)) + \int_{V} d\vec{r}\,' w_{\rm a}(|\vec{r} - \vec{r}\,'|)\rho^{(\rm e)}(\vec{r}\,') - \mu = 0.$$
(21)

Это интегральное уравнение решалось итерациями [1–3, 23] при определении $\mu_{hs}(\rho^{(e)}(\vec{r}))$ с помощью соотношения (11), следующего из уравнения состояния Карнахана–Старлинга, и соотношения (6), следующего из усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с k = 0.806147 (что соответствует оптимизации под полный интервал плотностей $0 \le \eta < 0.74$) и из вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

(табл. 1). В качестве начального приближения использовался профиль в форме ступеньки. Поскольку искомое решение отвечает критическому зародышу (седловой точке большого термодинамического потенциала), любое начальное приближение по прошествии большого количества итераций превращается в профиль плотности состояния, соответствующего локальному минимуму (однородная жидкость или пар). В процессе итераций профиль-ступенька сначала сглаживается до вида профиля плотности капельки или пузырька, а затем начинает приближаться к константе (к плотности однородной жидкости или пара). Эти две «стадии» разделяет точка перегиба в зависимости большого термодинамического потенциала системы от номера итерации ј (обозначим точку перегиба *j**). В зависимости *j** от радиуса начального приближения R₀ наблюдается максимум при некотором $R_0 = R_{0,max}$; профиль плотности, полученный из начального приближения с $R_0 = R_{0 \text{ max}}$ и будет решением уравнения (21). При поиске решения в виде критических пузырьков максимум был резким, и погрешность подбора R_0 была не более 0.01 d. Однако для капелек максимум был менее отчетливым. В этом случае мы ориентировались также на поведение числа частиц в системе в процессе итераций. Погрешность подбора R_0 для капелек составляла 0.01d - 0.04d.

Сравнение решений уравнения (21) при различном выборе уравнения состояния жестких сфер представлены на рис. 5 и 6. Значения параметров



Рис. 6. Сравнение решений уравнения (21) при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18 коэффициентами, уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с k = 0.806147 при заданном значении $b \equiv (\mu - \mu_{\infty})/(k_{\rm B}T)$ для капелек (а) и пузырьков (б). *1* – вириальное v18, *2* – Карнахан–Старлинг, *3* – Русанов 6'.

потенциала притяжения в соотношении (20) были выбраны следующим образом: $\varepsilon/(k_{\rm B}T) = 4/3$ и $\sigma/d = 1$ (последнее соотношение является приближением, но оно достаточно для целей данной работы). Решения соответствует критическому пузырьку при $\mu < \mu_{\infty}$ и критической капельке при $\mu > \mu_{\infty}$, где μ_{∞} – химический потенциал молекул флюида при равновесии объемных жидкой и газовой фаз при плоской границе раздела (эта величина относится к бинодали и зависит от выбора уравнения состояния).

Состояние системы при данной температуре можно задать одной из трех величин – μ , η^{G} или η^{L} , при этом две оставшиеся величины однозначно определяются при помощи уравнения состояния. На рис. 5 приведено сравнение профилей капелек и пузырьков при выборе разных уравнений состояний для твердых сфер, но при одинаковых плотностях окружающей объемной фазы η^{G} (для капелек) и η^{L} (для пузырьков). Видно, что капельки (пузырьки), подчиняющиеся разным уравнениям состояния, существенно различаются. Различаются и плотности в центре капельки (пузырька).

Заметим, что при одинаковом выборе плотности окружающей фазы и разном выборе уравнения состояния значение химического потенциала, который является входным параметром в сильно нелинейном уравнении (21), получается разным. Это приводит к различию в профилях плотности, являющихся решениями (21). Различие особенно заметно в случае пузырьков: например, при η^{L} = 0.43478 размеры пузырьков различаются в два раза при использовании разных уравнений состояния. При этом относительная разность химических потенциалов для усеченного уравнения Русанова и вириального разложения составляет 1.5%. Таким образом, наблюдается высокая чувствительность решения уравнения к малому изменению параметра. Различие в случае пузырьков заметнее, чем в случае капелек, поскольку уравнения состояния наиболее сильно различаются в области высоких плотностей, а окружающая фаза (жидкая в случае пузырьков) играет большую роль, чем зарождающаяся фаза.

Далее был произведен расчет профилей капелек и пузырьков при выборе разных уравнений состояний для твердых сфер, но при одинаковых сдвигах безразмерного химического потенциала $b \equiv (\mu - \mu_{\infty})/(k_{\rm B}T)$. При таком выборе независимого параметра профили плотности различаются незначительно. Их относительное отклонение



Рис. 7. Зависимости безразмерного поверхностного натяжения от безразмерной кривизны c при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами (см. табл. 1), уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с k = 0.806147. Линиями показаны аппроксимации вида (25). 1 – вириальное v18, 2 – Карнахан–Старлинг, 3 – Русанов 6'.

$$\delta(\eta^{X}(r), \eta^{v18}(r)) = \frac{(\eta^{X}(r) - \eta^{v18}(r))}{\eta^{v18}(r)}$$

от профиля $\eta^{v18}(r)$, полученного при расчетах с использованием вириального разложения с 18 коэффициентами, представлено на рис. 6, где в качестве $\eta^{X}(r)$ брался профиль $\eta^{CS}(r)$, полученный при использовании уравнения Карнахана-Старлинга, или профиль $\eta^{R6'}(r)$, полученный при использовании усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14). Заметим, что пики отклонений попадают на область поверхностного слоя и обусловлены сдвигом профиля как целого для разных уравнений состояния. Обращает внимание факт, что в большинстве точек относительные отклонения $\delta(\eta^{X}(r), \eta^{v18}(r))$ имеют противоположный знак для уравнения Карнахана-Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка. Исключением является профиль для капелек при b = 1.00265, при котором $\delta(\eta^{\text{R6}'}(r), \eta^{\text{v18}}(r))$ и $\delta(\eta^{\text{CS}}(r), \eta^{\text{v18}}(r))$ имеют одинаковый знак.

3. Поверхностное натяжение капельки и пузырька при разных уравнениях состояния жестких сфер как функция кривизны эквимолекулярной поверхности

Если равновесный профиль находится как решение уравнения (21) при заданном значении химического потенциала µ, то можно рассчитать радиус *R*_{em} эквимолекулярной разделяющей по-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

верхности для гомогенно зародившейся капельки или пузырька как

$$R_{\rm em}^{3} = \frac{3}{\rho^{\rm L,G} - \rho^{\rm G,L}} \int_{0}^{\infty} dr r^{2} \left(\rho^{\rm (e)}(r) - \rho^{\rm G,L} \right), \qquad (22)$$

где ρ^L и ρ^G – объемные плотности жидкой и паровой фаз при заданных химических потенциалах, здесь и далее первый верхний индекс из пары относится к случаю капельки, а второй – к случаю пузырька.

Рассчитанные профили плотности позволяют найти поверхностное натяжение зародыша новой фазы в зависимости от его эквимолекулярного радиуса $R_{\rm em}$. Используя термодинамическое определение поверхностного натяжения γ зародыша, мы можем написать

$$\gamma = \frac{\Omega_2(\rho^{(e)}) - \Omega_1}{4\pi R_{em}^2} + \frac{p^{L,G} - p^{G,L}}{3} R_{em}, \qquad (23)$$

где нижними индексами 1 и 2 помечены значения большого термодинамического потенциала для молекулярного флюида без зародыша новой фазы (капельки или пузырька) и флюида с равновесным зародышем, соответственно. Здесь

$$p^{\text{L,G}} = -f_{\text{hs}}\left(\rho^{\text{L,G}}\right) - \frac{1}{2}\left(\rho^{\text{L,G}}\right)^2 \int_{V} d\vec{r}' w_{\text{a}}\left(|\vec{r}'|\right) + \mu \rho^{\text{L,G}}.$$
 (24)

Результаты расчета зависимостей γ от кривизны поверхностного слоя по формулам (23) и (24) при найденных в предыдущем разделе молекулярных профилях плотности для капелек и пузырьков и соответствующем им выборе $f_{\rm hs}(\rho^{(e)}(\vec{r}\,))$ в выражениях (23) и (24) с помощью соотношения (12) для уравнения состояния Карнахана–Старлинга, соотношения (8), следующего из усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с k = 0.806147 из вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами (табл. 1), показаны значками на рис. 7.

Из рис. 7 видим, что зависимости γ имеют одинаковую форму, но сдвинуты друг относительно друга практически на константу. Этот сдвиг обусловлен различием в зависящей от уравнения состояния величине γ_{∞} – поверхностном натяжении при плоской границе раздела жидкой и паровой

Таблица 3. Значения параметров аппроксимации (25) зависимости поверхностного натяжения пузырьков и капелек от их кривизны при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18 коэффициентами, уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с $k = 0.806147^{a}$

Параметр	v18	CS	R ^{6′}
$\pi d^2 \gamma_{\infty}$	0.861	0.864	0.850
$6k_{\rm B}T$			
$\overline{\delta_{\infty}}$	-0.16142	-0.16092	-0.16093
d к	-1 5228	-1 5002	1 5003
$\overline{d^2}$	1.3220	1.3092	-1.5095

^а Числовые значения приведены с точностью до первого различающегося знака.

фаз. Значение γ_{∞} можно получить как параметр аппроксимирующей по кривизне *с* (для капелек $c = d/R_{\rm em}$ и для пузырьков $c = -d/R_{\rm em}$) функции вида [21]

$$\gamma = \gamma_{\infty} \left(1 - 2\delta_{\infty} c + \kappa c^2 \right), \tag{25}$$

где δ_{∞} – параметр Толмена, к – эффективная константа жесткости поверхностного слоя. Видим, что точки на рис. 7, соответствующие капелькам и пузырькам, хорошо описываются общей квадратичной функцией (25). Значения параметров аппроксимации приведены в табл. 3.

Отсюда убеждаемся, что отличие кривых в основном обусловлено отличием в величине γ_{∞} , т. е. относительные отклонения кривых $\gamma_{\infty}^{CS}(c)$ и $\gamma_{\infty}^{R6'}(c)$ от кривой $\gamma_{\infty}^{v18}(c)$ совпадают в пределах погрешности расчета с соответствующими относительными отклонениями величин γ_{∞}^{CS} , $\gamma_{\infty}^{R6'}$ от величины γ_{∞}^{v18} . Как и при сравнении профилей плотности (рис. 6), эти разности имеют разный знак для уравнения Карнахана–Старлинга и уравнения Русанова.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном сообщении мы провели сравнение уравнений состояния, а также зависимостей химического потенциала и плотности свободной энергии от плотности числа частиц для однокомпонентной однородной системы жестких сфер при использовании модельных уравнений состояния Карнахана–Старлинга [4], уравнений Русанова [6] и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами [12]. Рассмотрены максимально широкий диапазон изменения плотности числа жестких сфер и более узкий диапазон, соответствующий типичным плотностям флюида жестких сфер. Показано, что в целом по полному диапазону изменения плотностей уравнения Русанова 6-го порядка лучше согласуются с вириальным разложением, причем это достигается за счет области высоких плотностей. В области низких и средних плотностей уравнение Карнахана-Старлинга показывает чуть лучшее согласие с вириальным разложением с восемнадцатью коэффициентами [12]. При подгонке свободного параметра в уравнениях Русанова для более узкого диапазона плотностей флюида уравнение Русанова 7-го порядка и уравнение Карнахана-Старлинга показывают одинаково хорошее согласие с рассмотренным вириальным разложением. С помощью зависимостей химического потенциала и плотности свободной энергии от локальной плотности числа частиц, полученных из уравнений состояния Карнахана-Старлинга, усеченного уравнения Русанова 6-го порядка с k = 0.806147 и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами, в рамках интегрального метода функционала плотности были проведены расчеты профилей молекулярной плотности в радиально неоднородных сферических малых капельках и пузырьках аргоноподобного вещества. Оказалось, что при одинаковом выборе плотности окружающей фазы и разном выборе уравнения состояния значение химического потенциала, который является входным параметром в методе функционала плотности, получается разным. Это приводит к существенному различию в рассчитываемых профилях радиальной плотности, что особенно заметно в случае пузырьков. Мы убедились, что при задании одинаковых сдвигов химического потенциала от его значения на бинодали указанные уравнения состояния приводят к близким профилям плотности как для капелек, так и для пузырьков. Посчитанные зависимости поверхностного натяжения малых капелек и пузырьков от кривизны эквимолекулярной поверхности при использовании различных уравнений состояния показали, что выбор уравнения состояния сказывается на величинах, характеризующих двухфазное равновесие, и в данном случае на

значении поверхностного натяжения при плоской границе раздела между фазами. Однако значения параметра Толмена и эффективной константы жесткости почти не зависят от выбора уравнения состояния. Полные кривые зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхностного слоя, рассчитанные с помощью уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка с k = 0.806147, похожи и близки друг к другу, но расположены по разные стороны от кривой, рассчитанной по вириальному разложению с восемнадцатью коэффициентами.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Щёкин Александр Кимович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-7996-7462

Татьяненко Дмитрий Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3320-1314

Гостева Любовь Андреевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-7140-469X

Апицин Константин Денисович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-1133-3164

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Evans R*. In: Fundamentals of Inhomogeneous Fluids / Ed. D. Henderson. New York: Marcel Dekker, 1992. Ch. 3. P. 85.
- Tarazona P., Cuesta J.A., Martínez-Ratón Y. In: Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems / Ed. A. Mulero. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. Ch. 7. P. 247. doi 10.1007/978-3-540-78767-9_7
- Lutsko J.F. // Adv. Chem. Phys. 2010. Vol. 144. Ch. 1. P. 1. doi 10.1002/9780470564318.ch1
- Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. N 2. P. 635. doi 10.1063/1.1672048
- Trusler J.P.M. In: Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures / Eds J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White Jr. Amsterdam: Elsevier, 2000. Pt. 1. P. 35. doi 10.1016/S1874-5644(00)80014-4
- *Русанов А.И.* // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 2. С. 126; *Rusanov A.I.* // Russ. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 2. P. 126. doi 10.1070/RC2005v074n02ABEH000970
- Rusanov A.I. // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 121. N 4. P. 1873. doi 10.1063/1.1767521

- Русанов А.И. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 2. С. 247; Rusanov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. (А). 2005. Vol. 79. N 2. P. 186.
- Русанов А.И. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 4. С. 636; Rusanov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2005. Vol. 79. N 4. P. 540.
- Tian J., Gui Y., Mulero A. // J. Phys. Chem. (B). 2010.
 Vol. 114. N 42. P. 13399. doi 10.1021/jp106502x
- Mulero A., Galán C.A., Parra M.I., Cuadros F. In: Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems / Ed. A. Mulero. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. Ch. 3. P. 37. doi 10.1007/978-3-540-78767-9 3
- Hu J., Yu Y.-X. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11. N 41. P. 9382. doi 10.1039/b911901a
- Wang X.-Z, Ma H.-R. // Chin. J. Chem. Phys. 2010.
 Vol. 23. N 6. P. 675. doi 10.1088/1674-0068/23/06/675-679
- Mulero A., Galán C.A., Cachadiña I., Cuadros F. In: Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems / Ed. A. Mulero. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. Ch. 4. P. 111. doi 10.1007/978-3-540-78767-9_4
- Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. N 12. P. 5237. doi 10.1063/1.1674820
- Schultz A.J., Kofke D.A. // Phys. Rev. (E). 2014. Vol. 90. N 2. 023301. doi 10.1103/PhysRevE.90.023301
- Hansen-Goos H. // J. Chem. Phys. 2016. Vol. 144. N 16.
 P. 164506. doi 10.1063/1.4947534
- Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Tatyanenko D.V. // Fluid Phase Equilib. 2016. Vol. 424. P. 162. doi 10.1016/j. fluid.2016.02.025
- Щёкин А.К., Лебедева Т.С., Татьяненко Д.В. // Коллоид. ж. 2016. Т. 78. № 4. С. 520. doi 10.7868/ S0023291216040169; Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Tatyanenko D.V. // Colloid J. 2016. Vol. 78. N 4. Р. 553. doi 10.1134/S1061933X16040165
- Shchekin A.K., Lebedeva T.S. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146. N 9. P. 094702. doi 10.1063/1.4977518
- Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S. // Physica (A). 2020. Vol. 560. P. 125105. doi 10.1016/j. physa.2020.125105
- Щёкин А.К., Гостева Л.А., Лебедева Т.С., Татьяненко Д.В. // Коллоид. ж. 2021. Т. 83. № 2. С. 235. doi 10.31857/S0023291221010122; Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S., Tat'yanenko D.V. // Colloid J. 2021. Vol. 83. N 2. P. 263. doi 10.1134/S1061933X21010129

ЩЁКИН и др.

- Shchekin A.K., Gosteva L.A., Tatyanenko D.V. // Colloids Surf. (A). 2021. Vol. 615. P. 126277. doi 10.1016/j. colsurfa.2021.126277
- Гостева Л.А., Щёкин А.К. // Коллонд. ж. 2021. Т. 83. № 5. С. 524. doi 10.31857/S0023291221050049; Gosteva L.A., Shchekin A.K. // Colloid J. 2021. Vol. 83. N 5. P. 558. doi 10.1134/S1061933X21050045
- Bonneville R. // Fluid Phase Equilib. 2016. Vol. 397.
 P. 111. doi 10.1016/j.fluid.2015.04.002
- Николаев П.Н. // Вестн. Моск. унив. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2017. № 1. С. 23; Nikolaev P.N. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2017. Vol. 72. N 1. P. 23. doi 10.3103/S0027134916050131
- Alder B.J., Wainwright T.E. // J. Chem. Phys. 1960.
 Vol. 33. N 5. P. 1439. doi 10.1063/1.1731425
- Erpenbeck J.J., Wood W.W. // J. Stat. Phys. 1984.
 Vol. 35. N 3–4. P. 321. doi 10.1007/BF01014387

On the Choice of the Equation of State for a System of Hard Spheres in Calculations of Density Profiles and Surface Tension of Droplets and Bubbles

A. K. Shchekin*, D. V. Tatyanenko, L. A. Gosteva, and K. D. Apitsin

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia *e-mail: akshch@list.ru

Received February 17, 2022; revised February 17, 2022; accepted March 5, 2022

The dependences of the pressure, the chemical potential and the free-energy density on the number density of particles for a homogeneous system of hard spheres have been compared using the Carnahan–Starling equation of state, the Rusanov equations of state and the 18-coefficient virial expansion. The full and a narrower ranges of the number density of hard spheres have been considered. It is shown that in general the 6th-order Rusanov equations agree better with the virial expansion over the full range of the number density, but this is due to the high-density region. In the low- and medium-density regions, the Carnahan–Starling equation shows slightly better agreement with the 18-coefficient virial expansion. Using the dependences of the chemical potential and the free-energy density on the local number density of particles obtained from the Carnahan–Starling equation of state, the truncated 6th-order Rusanov equation, and the 18-coefficient virial expansion within an integral density functional theory, we have calculated the molecular density profiles in radially nonuniform spherical small droplets and bubbles of an argon-like substance and plotted the surface tension of small droplets and bubbles vs the curvature of their equimolecular surface. It is shown that the choice of the equation of state affects the values of quantities characterizing the two-phase equilibrium, e.g., the value of the chemical potential or the surface tension at a flat interface, and can shift the droplet or bubble size.

Keywords: equation of state for system of hard spheres, virial coefficients, chemical potential, free-energy density, density functional theory, structure of fluid interfaces, surface tension of droplets and bubbles.

УДК 536.97:544.015.2

К 90-летию со дня рождения А. И. Русанова

ЖЕСТКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИБЛИЖЕНИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В КИНЕТИКЕ НУКЛЕАЦИИ И ШИРОКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОДХОДА С ИСКЛЮЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ

© 2022 г. А. Е. Кучма, А. К. Щёкин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: akshch@list.ru

> Поступило в редакцию 17 февраля 2022 г. После доработки 17 февраля 2022 г. Принято к печати 5 марта 2022 г.

Традиционный подход среднего поля пересыщения к кинетическому описанию нуклеации основан на предположениях о том, что гомогенное зарождение закритических частиц новой фазы в закрытой системе происходит равномерно по объему системы и синхронно со снижением среднего пересыщения метастабильной фазы. Приближение среднего поля пересыщения также подразумевает, что перенос молекул метастабильной фазы в растущие частицы новой фазы является медленным и стационарным. В данной работе установлено, что при диффузионном режиме роста частиц подход среднего поля пересыщения в конце первой стадии образования закритических капелек в пересыщенном паре требует низкой летучести конденсирующейся жидкости, а в случае стадии нуклеации закритических пузырьков газа в пересыщенном газом растворе – чрезвычайно малой растворимости газа в растворе. В частности, для конденсации водяного пара и дегазации пересыщенного газом этанола с умеренной или высокой растворимостью газа при атмосферном давлении приближение среднего поля пересыщения не может быть строго обосновано. Показано, что таких ограничений нет при использовании в кинетическом описании фазового перехода подхода с исключенным объемом. При этом подход с исключенным объемом описывает процессы быстрого автомодельного диффузионного роста частиц новой фазы на стадии нуклеации, приводящие к формированию ячеистой структуры на следующей стадии фазового превращения – стадии интенсивного снижения пересыщения метастабильной системы.

Ключевые слова: нуклеация, кинетика, капли, пузырьки, нестационарная диффузия, среднее поле пересыщения, подход с исключенным объемом

DOI: 10.31857/S0044460X22040059, EDN: VUOEAV

ВВЕДЕНИЕ

Распад метастабильной фазы при фазовом переходе первого рода сопровождается зарождением (или нуклеацией) частиц новой фазы. В условиях быстрого установления исходного метастабильного состояния в замкнутой системе фазовое превращение протекает через несколько стадий [1–3], из которых в этом сообщении нас будут интересовать первая стадия – стадия нуклеации (формирования спектра закритических зародышей) и роста закритических частиц новой фазы [2] и вторая стадия – стадия интенсивного снижения пересыщения метастабильной системы [3].

Традиционный подход к кинетическому описанию нуклеации основан на предположениях о том, что гомогенное зарождение закритических частиц новой фазы в закрытой системе происходит равномерно по объему системы и синхронно со снижением среднего пересыщения метастабильной фазы [1–5]. Этот подход называется приближением среднего поля пересыщения. Приближение среднего поля пересыщения также подразумевает, что перенос молекул метастабильной фазы в растущие частицы новой фазы является стационарным и происходит достаточно медленно.

Будем в дальнейшем говорить о нуклеации и дальнейшем росте закритических капелек жидкости в пересыщенном паре и закритических пузырьков газа в пересыщенном растворенным газом жидком растворе [6-8]. Сам рост закритических зародышей новой фазы будем считать происходящим за счет диффузии метастабильного вещества. В приближении среднего поля пересыщения в качестве условия, определяющего момент окончания стадии нуклеации, принимается требование, чтобы относительное снижение начального пересыщения приводило к уменьшению скорости нуклеации в е раз. Условием применимости приближения среднего поля пересыщения в конце стадии нуклеации считается малость среднего расстояния между закритическими зародышами по сравнению с размерами диффузионных облаков, окружающих зародыши. В данной статье мы покажем, что условие применимости приближения среднего поля сводится к очень сильному неравенству, для выполнения которого в случае нуклеации капелек в пересыщенном паре требуется малая летучесть конденсирующейся жидкости, а в случае стадии нуклеации закритических пузырьков газа в пересыщенном газом растворе – чрезвычайно малая растворимость газа в дегазируемом растворе.

Чтобы учесть влияние неоднородности концентрации и нестационарной диффузии метастабильного вещества в зародыши новой фазы, мы ранее развили подход [9–15], основанный на идее формирования исключенного для нуклеации объема в процессе диффузионного роста закритических зародышей новой фазы. Подход с исключенным объемом учитывает, что в диффузионной оболочке, окружающей уже возникший зародыш, рождение новых зародышей сильно подавляется из-за снижения концентрации доступного метастабильного вещества. Другими словами, сферическая оболочка метастабильного вещества некоторой толщины вокруг каждого закритического зародыша может быть исключена из области зародышеобразования, тогда как в остальной части метастабильной системы интенсивность зарождения закритических зародышей остается на начальном уровне. Для растущего в автомодельном диффузионном режиме [16–19] зародыша величина исключенного из процесса нуклеации объема пропорциональна объему пузырька.

В подходе с исключенным объемом окончанию стадии нуклеации отвечает момент времени, в который сумма исключенных объемов для отдельных зародышей становится равной объему исходной метастабильной системы. В данной статье мы покажем, что это условие не означает существенного перекрытия диффузионных оболочек и полного перемешивания метастабильного вещества системы до его квазиоднородности. Это условие может быть выполнено при любых начальных пересыщениях метастабильной фазы и скоростях роста зародышей.

Хотя в случае быстрого диффузионного роста закритических зародышей окончание стадии нуклеации отвечает тому, что сферические слои, отвечающие исключенным объемам отдельных зародышей, приходят в контакт друг с другом, пересыщения вблизи внешней границы исключенного объема к концу этой стадии уменьшаются мало. Можно предположить, что после этого на второй стадии фазового перехода – стадии интенсивного поглощения метастабильного вещества каждый зародыш растет за счет потребления метастабильного вещества только из своего слоя. Оценки в пользу этого предположения будут представлены в последнем разделе статьи.

1. ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Ограничимся ниже случаем гомогенной нуклеации однокомпонентных зародышей новой фазы в однородной метастабильной системе. Выражение для скорости гомогенной нуклеации *J* зародышей новой фазы в любой точке метастабильной фазы можно записать как [1–5]

$$J = C e^{-\Delta F_c}, \tag{1}$$

где C – предэкспоненциальный множитель, а ΔF_c – выраженная в тепловых единицах $k_{\rm B}T$ ($k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы) минимальная работа образова-

ния равновесного (критического) зародыша, играющая роль активационного барьера гомогенной нуклеации. Величины ΔF_c и *С* являются функциями пересыщения ζ метастабильной фазы:

$$\zeta \equiv \frac{n - n_f}{n_f} \tag{2}$$

(n - объемная концентрация молекул метастабиль $ного вещества, <math>n_f$ – их концентрация при равновесии исходной и новой фаз с плоской границей раздела) и могут изменяться во времени вместе с этим пересыщением на стадии нуклеации. Множитель C является медленно меняющейся функцией пересыщения ζ по сравнению с $\exp(-\Delta F_c)$. Поэтому зависимость активационного барьера ΔF_c от пересыщения ζ является более важной в кинетике нуклеации. Для гомогенной нуклеации капелек и пузырьков в рамках классической теории нуклеации имеем следующие зависимости активационных барьеров [6]

$$\Delta F_{c}^{(d)} = \frac{16\pi\sigma^{3}}{3(k_{\rm B}T)^{3} n_{l}^{2} \left(\ln\left(1+\zeta\right)\right)^{2}} , \qquad (3)$$

$$\Delta F_{c}^{(b)} = \frac{16\pi\sigma^{3}}{3k_{\rm B}TP_{l}^{2}\zeta^{2}} , \qquad (4)$$

где верхние индексы (d) и (b) здесь и далее относятся к капле и пузырьку соответственно, σ – поверхностное натяжение на плоской границе газ-жидкость, n_l – плотность числа молекул в жидкой капле, P_l – давление в жидком растворе вокруг пузырька. Для появления за разумное время ожидания первых закритических зародышей высота активационного барьера должна удовлетворять условию $\Delta F_c \leq 100$.

Определим относительное снижение пересыщения со временем соотношением

$$\varphi(t) \equiv \frac{\zeta_0 - \zeta(t)}{\zeta_0},\tag{5}$$

где ζ_0 – начальное значение пересыщения системы (здесь и далее нижний индекс 0 указывает, что соответствующая величина определена в начальный момент времени). Учитывая только линейные по

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

 $\varphi(t)$ отклонения, можно представить $\Delta F_c(t)$ в виде разложения

$$\Delta F_c(t) \approx \Delta F_{c,0} + \Gamma \varphi(t), \qquad (6)$$

где

$$\Gamma \equiv -\zeta_0 \left(\frac{\partial \Delta F_c}{\partial \zeta} \right)_0. \tag{7}$$

Принимая во внимание соотношения (3) и (4), для капельки и пузырька в рамках классической теории нуклеации находим

$$\Gamma^{(d)} = \frac{32\pi\sigma^{3}}{3(k_{\rm B}T)^{3} n_{l}^{2} (\ln(1+\zeta_{0}))^{3}} \frac{\zeta_{0}}{1+\zeta_{0}}$$
$$= \frac{2\zeta_{0}\Delta F_{c}^{(d)}}{(1+\zeta_{0})\ln(1+\zeta_{0})},$$
(8)

$$\Gamma^{(b)} = \frac{32\pi\sigma^3}{3k_{\rm B}TP_l^2\zeta_0^2} = 2\Delta F_c^{(b)}.$$
(9)

Из соотношений (8) и (9) видим, что с ростом пересыщения Γ убывает, но даже при высоких пересыщениях, когда $\Delta F_c \leq 100$, имеем $1 \ll \Gamma \leq 200$, что и оправдывает разложение (6).

С учетом разложения (6) выражение (1) для J(t) можно записать как

$$J(t) = J_0 \exp(-\Gamma\varphi(t)), \qquad (10)$$

где $J_0 = C_0 e^{-\Delta F_{c,0}}$. В приближении среднего поля пересыщения в качестве условия, определяющего момент t_1 окончания стадии нуклеации, принимается требование

$$\Gamma \varphi \left(t_1 \right) = 1. \tag{11}$$

С учетом определений (2) и (3) имеем

$$n_0 - n(t) = \varphi(t) (n_0 - n_f).$$
 (12)

Изменение текущего количества метастабильного вещества в системе равно $V[n_0 - n(t)]$, где V – начальный объем системы. Условия баланса вещества в конце первой стадии нуклеации при конденсации пара в капли и при дегазации раствора в пузырьки с учетом выражений (8) и (9) можно записать в виде

$$n_{l}V_{l}(t_{1}) = V(n_{0} - n(t_{1}))^{(d)} = \left(\frac{n_{0} - n_{f}}{\Gamma}\right)^{(d)}V, \quad (13)$$
$$n_{g}V_{g}(t_{1}) = \left(\frac{n_{0} - n_{f}}{\Gamma}\right)^{(b)}V, \quad (14)$$

где n_g – плотность числа молекул в газовом пузырьке при давлении P_l , $V_l(t_l)$ и $V_g(t_l)$ – суммарные объемы закритических капель и, соответственно, закритических пузырьков к концу первой стадии нуклеации. Выражения (13) и (14) можно переписать как

$$V_l(t_1) = \frac{a_l}{\Gamma} V, V_g(t_1) = \frac{a_g}{\Gamma} V,$$
(15)

где

$$a_{l} \equiv \frac{n_{0} - n_{f}}{n_{l}} = \zeta_{0} \frac{n_{f}}{n_{l}} << 1,$$
(16)

$$a_g \equiv \frac{n_0 - n_f}{n_g} = \zeta_0 \frac{n_f}{n_g} = \zeta_0 s << 1,$$
(17)

s – растворимость газа.

Суммарные объемы капелек $V_l(t_l)$ и пузырьков $V_g(t_l)$ могут быть представлены как

$$V_{l}(t_{1}) = \frac{4\pi}{3} \langle R^{3} \rangle_{t_{1}}^{(d)} N^{(d)}(t_{1}),$$

$$V_{g}(t_{1}) = \frac{4\pi}{3} \langle R^{3} \rangle_{t_{1}}^{(b)} N^{(b)}(t_{1}),$$
(18)

где $4\pi/3\langle R^3 \rangle_{t1}$ – средний по распределению по размерам объем закритического зародыша, а $N(t_1)$ – полное число закритических зародышей к концу первой стадии нуклеации. Как следствие из выражений (15) и (18), к окончанию стадии нуклеации находим, что средняя по объему раствора концентрация капелек и пузырьков равна

$$\left(\frac{N(t_1)}{V}\right)^{(d)} = \frac{a_l}{\Gamma^{(d)}} \frac{3}{4\pi \langle R^3 \rangle_{t_1}^{(d)}},$$
$$\left(\frac{N(t_1)}{V}\right)^{(b)} = \frac{a_g}{\Gamma^{(b)}} \frac{3}{4\pi \langle R^3 \rangle_{t_1}^{(b)}}.$$
(19)

Оценивая среднее расстояние $\bar{r}(t_1)$ между зародышами новой фазы как

$$\frac{4\pi}{3} \left(\overline{r} \left(t_1 \right) \right)^3 \frac{N(t_1)}{V} \approx 1,$$

с помощью соотношений (19) получаем

$$\left(\overline{r}\left(t_{1}\right)\right)^{(d)} \approx \left(\frac{\Gamma^{(d)}}{a_{l}}\right)^{1/3} \left(\left\langle R^{3}\right\rangle_{t_{1}}^{(d)}\right)^{1/3},$$

$$\left(\overline{r}\left(t_{1}\right)\right)^{(b)} \approx \left(\frac{\Gamma^{(b)}}{a_{g}}\right)^{1/3} \left(\left\langle R^{3}\right\rangle_{t_{1}}^{(b)}\right)^{1/3}.$$

$$(20)$$

Условием применимости приближения среднего поля пересыщения считается малость расстояния $\bar{r}(t_1)$ по сравнению с размерами диффузионных облаков, окружающих закритические зародыши. Для капельки и пузырька максимального размера, достигаемого к окончанию стадии нуклеации при квазистационарности диффузионного роста, имеем

$$\left(R_{\max}^{2}\left(t_{1}\right)\right)^{(d)} = 2D_{g}a_{l}t_{1}^{(d)}, \left(R_{\max}^{2}\left(t_{1}\right)\right)^{(b)} = 2D_{l}a_{g}t_{1}^{(b)}, \quad (21)$$

где D_g и D_l – коэффициенты диффузии в газовой и жидкой фазе соответственно. Так как размер диффузионного облака r_D есть $r_D = (2Dt_1)^{1/2}$, то с учетом соотношений (21) находим

$$(r_D)^{(d)} = (R_{\max}(t_1))^{(d)} / a_l^{1/2},$$

$$(r_D)^{(b)} = (R_{\max}(t_1))^{(b)} / a_g^{1/2}.$$
(22)

Из соотношений (20)–(22) следует, что условие применимости приближения среднего поля пересыщения сводится к сильным неравенствам

$$\left(\Gamma^{(d)}\right)^{1/3} a_l^{1/6} \ll \frac{\left(R_{\max}\left(t_1\right)\right)^{(d)}}{\left(\left\langle R^3 \right\rangle_{t_1}^{(d)}\right)^{1/3}},$$

$$\left(\Gamma^{(b)}\right)^{1/3} a_g^{1/6} \ll \frac{\left(R_{\max}\left(t_1\right)\right)^{(b)}}{\left(\left\langle R^3 \right\rangle_{t_1}^{(b)}\right)^{1/3}}.$$

$$(23)$$

Выражение для среднего по размерам объема закритического зародыша в момент времени *t* имеет вид



Рис. 1. Иллюстрация области применимости неравенства (29) для нуклеации капелек в пересыщенном паре.

$$\left\langle R^{3} \right\rangle_{t} = \frac{\int_{0}^{R_{\max}^{2}(t)} R^{3} f\left(R^{2}, t\right) dR^{2}}{\int_{0}^{R_{\max}^{2}(t)} f\left(R^{2}, t\right) dR^{2}}.$$
 (24)

Здесь $f(R^2,t)$ – функция распределения закритических зародышей по размерам, которую с учетом выражений (21) можно записать как

$$f(R^{2},t) = \int_{0}^{t} \delta(R^{2} - R_{\max}^{2}(t-\tau)) J(\tau) d\tau$$
$$= \frac{t_{1}}{R_{\max}^{2}(t_{1})} J\left(t - \frac{R^{2}t_{1}}{R_{\max}^{2}(t_{1})}\right).$$
(25)

Вводя среднее значение функции распределения $\bar{f}(t)$ выражением

$$\int_{0}^{R_{\max}^{2}(t)} \left(f\left(R^{2}, t\right) - \overline{f}\left(t\right) \right) dR^{2} = 0,$$
(26)

имеем

$$\left\langle R^{3} \right\rangle_{t} = \frac{2}{5} R_{\max}^{3} \left(t \right) + \frac{1}{\overline{f}\left(t \right) R_{\max}^{2}\left(t \right)} \int_{0}^{R_{\max}^{2}\left(t \right)} R^{3} \left(f\left(R^{2}, t \right) - \overline{f}\left(t \right) \right) dR^{2}.$$
(27)

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022



Рис. 2. Иллюстрация области применимости неравенства (30) для нуклеации пузырьков газа, растворенного в жидкости.

Поскольку, согласно соотношению (10), J(t) монотонно убывает с течением времени, то, очевидно, функция $f(R^2,t)$ является монотонно возрастающей функцией переменной R^2 . Соответственно, существует значение $R^2 = R_*^2(t)$, такое, что $f(R^2,t) < \overline{f}(t)$ при $R^2 < R_*^2(t)$ и $f(R^2,t) > \overline{f}(t)$ при $R^2 > R_*^2(t)$. С учетом этого нетрудно убедиться, что интегральное слагаемое в выражении для $\langle R^3 \rangle_t$ является положительной величиной, так что

$$\left\langle R^{3}\right\rangle_{t} > \frac{2}{5}R_{\max}^{3}\left(t\right).$$

Таким образом, к моменту t_1 окончания стадии нуклеации справедливо

$$\frac{R_{\max}\left(t_{1}\right)}{\left\langle R^{3}\right\rangle^{1/3}\left(t_{1}\right)} < \left(\frac{5}{2}\right)^{1/3}$$

Отсюда и из соотношений (23) тогда следуют сильные неравенства

$$a_l^{1/6} << \left(\frac{5}{2\Gamma^{(d)}}\right)^{1/3}, a_g^{1/6} << \left(\frac{5}{2\Gamma^{(b)}}\right)^{1/3}.$$
 (28)

С учетом явных классических соотношений (8), (9) для $\Gamma^{(d)}$, $\Gamma^{(b)}$ и определений (16), (17) неравен-

ства (28) можно переписать в виде условий на пересыщение пара ζ_0 и характеризующую летучесть жидкости концентрацию насыщенного пара n_f в случае нуклеации капелек и условия на пересыщение газа ζ_0 в растворе и растворимость газа *s* в случае нуклеации пузырьков:

$$\frac{\zeta_0^{1/2} n_f^{1/6}}{\left(1+\zeta_0\right)^{1/3} \ln\left(1+\zeta_0\right)} < \frac{1}{3} \left(\frac{15}{64\pi}\right)^{1/3} \frac{k_{\rm B} T n_l^{5/6}}{\sigma}, \quad (29)$$
$$\zeta_0^{-1/2} s^{1/6} < \frac{1}{3} \left(\frac{15 k_{\rm B} T P_l^2}{64\pi\sigma^3}\right)^{1/3}. \quad (30)$$

На рис. 1 изображены поверхности левых и правых частей неравенства (29) как функции начального пересыщения пара ζ_0 и его концентрации n_f при равновесии с жидкой фазой. На рис. 2 построены зависимости левой и правой частей уравнения (30) от начального пересыщения газа ζ_0 в растворе и его растворимости *s*. Температура систем для обоих рисунков равна 293 К. Для расчетов поверхностей на рис. 1 были взяты значения параметров для воды: $n_1 = 3.34 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$. $\sigma = 0.068$ Нм⁻¹. Для расчетов поверхностей на рис. 2 были взяты параметры этанола как растворителя: $\sigma = 0.022$ Hм⁻¹, $P_I = 10^5$ Па. Из рис. 1 видим, что неравенство (29) выполняется лишь при достаточно малых значениях $n_f < 2.5 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$, которые более, чем на порядок меньше значения табличного значения $n_f = 5.78 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ для воды. Заметим, что при $n_f < 2.5 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и $\zeta_0 < 3$ согласно соотношениям (3), (8) и (16) имеем $\Delta F^{(d)}_{c} > 37.1$, $\Gamma^{(d)} > 42.8$ и $a_l < 2.2 \times 10^{-6}$, при этом критический радиус $R_c =$ $2\sigma/[n_k R_B T \ln(1+\zeta_0)]$ капелек удовлетворяет неравенству $R_c > 7.5 \times 10^{-10}$ м. Рис. 2 показывает, что неравенство (30) выполняется лишь при чрезвычайно малых значениях растворимости газа $s < 3 \times 10^{-9}$. Заметим, что при $s < 3 \times 10^{-9}$ и $\zeta_0 < 300$ согласно уравнениям (9) и (17) имеем $\Gamma^{(b)} > 98$ и $a_g < 2 \times 10^{-6}$, при этом критический радиус пузырьков $R_c = 2\sigma/2$ $(P_{I}\zeta_{0}) > 1.5 \times 10^{-9}$ м.

Рис. 1 и 2 иллюстрируют, что при типичных значениях параметров для воды и этанола, которые были взяты для построения левых и правых частей неравенств (29) и (30), эти неравенства в рамках классической теории не могут быть выполнены, и приближение среднего поля пересыщения на стадии нуклеации закритических зародышей либо неприменимо, либо его применимость очень ограничена.

2. ПОДХОД С ИСКЛЮЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ

Как уже отмечалось во введении, существует другой подход к теории гомогенной нуклеации, который в полной мере учитывает влияние неоднородности концентрации и нестационарность диффузии метастабильного вещества в зародыши новой фазы. Этот подход основан на идее формирования исключенного объема в процессе автомодельного нестационарного диффузионного роста [16–19] закритических зародышей новой фазы и описан в работах [9–15].

Для растущего в автомодельном режиме одиночного закритического зародыша радиуса R величина $V_{ex}(R)$ исключенного из процесса нуклеации объема есть [9–15]

$$V_{ex}\left(R\right) \equiv q \frac{4\pi}{3} R^3,\tag{31}$$

где величина q дается выражением

$$q = 3\int_{1}^{\infty} d\rho \rho^{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\int_{1}^{\infty} \frac{dx}{x^{2}} \exp\left[-\frac{b}{2}\left(x^{2} + \frac{2}{x} - 3\right)\right]}{\int_{1}^{\infty} \frac{dx}{x^{2}} \exp\left[-\frac{b}{2}\left(x^{2} + \frac{2}{x} - 3\right)\right]} \right], (32)$$

и не зависит от размера зародыша. При автомодельном режиме диффузионного роста капельки или пузырька параметр *b* определяет переномированную по сравнению с выражением (21) скорость их роста:

$$(R^{2}(t))^{(d)} = 2D_{g}b^{(d)}t, (R^{2}(t))^{(b)} = 2D_{l}b^{(b)}t$$
 (33)

и связан с введенными в разделе 1 определениями (16) и (17) параметрами *a*_l и *a*_g соотношениями

$$a_{l} = b^{(d)} \int_{1}^{\infty} \frac{dx}{x^{2}} \exp\left[-\frac{b^{(d)}}{2} \left(x^{2} + \frac{2}{x} - 3\right)\right], \quad (34)$$

$$a_g = b^{(b)} \int_{1}^{\infty} \frac{dx}{x^2} \exp\left[-\frac{b^{(b)}}{2} \left(x^2 + \frac{2}{x} - 3\right)\right].$$
 (35)

В предельном случае, когда $a_l^{1/2} \ll 1$ или $a_s^{1/2} \ll 1$, получаем из выражения (34) или (35)

$$b^{(d)} \approx a_l \left(1 + \sqrt{\pi a_l/2} \right)$$
 или $b^{(b)} \approx a_g \left(1 + \sqrt{\pi a_g/2} \right).$

Оценки для величины q в зависимости от b рассмотрены в работе [14].

Исключенный объем – это шаровой слой, окружающий закритический зародыш новой фазы. Согласно выражению (31), внешний радиус $R_{\rm ex}(R)$ этого слоя равен

$$R_{\rm ex}^3(R)/R^3 = 1 + q.$$
 (36)

Соответственно, толщина этого слоя $\Delta_{\rm ex}(R) = R_{\rm ex}(R) - R$ есть

$$\Delta_{\rm ex}(R) = R_{\rm ex}(R) - R = \left[\left(1 + q \right)^{1/3} - 1 \right] R.$$
 (37)

Сравним эту величину с толщиной $\Delta_D(R)$ диффузионного слоя, окружающего закритическую частицу. Поскольку время роста капельки или пузырька до радиуса *R* определяется из выражения (33), то имеем

$$\Delta_{\rm D}^{\rm (d)}(R) = \left(2D_g t^{\rm (d)}(R)\right)^{1/2} = R / \left(b^{\rm (d)}\right)^{1/2}, \qquad (38)$$

$$\Delta_{\rm D}^{\rm (b)}(R) = \left(2D_l t^{\rm (b)}(R)\right)^{1/2} = R / \left(b^{\rm (b)}\right)^{1/2}.$$
 (39)

С помощью соотношений (37) и (38), (39) для отношения $\Delta_{\rm ex}/\Delta_{\rm D}$ при любых значениях параметра *b* в общем виде находим

$$\frac{\Delta_{\text{ex}}(R)}{\Delta_{\text{D}}(R)} = \left[\left(1+q \right)^{1/3} - 1 \right] b^{1/2} \equiv \varepsilon.$$
(40)

Как видим, рассматриваемое отношение не зависит от размера зародыша.

В подходе с исключенным объемом окончанию стадии нуклеации отвечает момент времени t_1 , в который сумма исключенных объемов для отдельных закритических зародышей становится равной начальному объему системы *V*. Среднее расстояние между зародышами $\bar{r}(t_1)$ можно при этом оценить как $\bar{r}(t_1) \sim \Delta_{ex}(R_{max}(t_1))$.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

Соответственно, можно полагать $\bar{r}(t_1)/\Delta_D(R_{\max}(t_1)) \sim \varepsilon$. и по величине ε судить о степени перекрывания диффузионных облаков отдельных зародышей к окончанию стадии нуклеации. В частности, в предельном случае малых значений *b* для параметра *q*, как показано в работе [14], справедливо $q \approx \Gamma/b >>$ 1. Соответственно, в этом случае с учетом равенства $b \approx a$ при малых *b* имеем

$$\varepsilon = \left[\left(1 + q \right)^{1/3} - 1 \right] b^{1/2} \approx \left(\frac{\Gamma}{a} \right)^{1/3} a^{1/2} = \Gamma^{1/3} a^{1/6}.$$
 (41)

Как видно, размеры диффузионных облаков значительно превосходят расстояния между зародышами только если выполнено условие $\Gamma^{1/3}a^{1/6} \ll 1$, которое эквивалентно крайне жестким условиям (28) применимости приближения среднего поля пересыщения. Однако в рамках подхода с исключенным объемом выполнение этих условий не требуется.

С увеличением параметра b (т. е. с увеличением скорости диффузионного роста закритических частиц новой фазы, что связано, согласно уравнениям (34), (35) и (16), (17), с ростом начального пересыщения системы или ростом летучести конденсируемого вещества при нуклеации капелек и ростом растворимости газа при нуклеации пузырьков) перекрытие диффузионных облаков в момент окончания стадии нуклеации становится все менее существенным и при достаточно больших b это перекрытие практически отсутствует. При этом объем диффузионного слоя зародыша близок к величине соответствующего исключенного объема. Иными словами, картина радикально отличается от возникающей в приближении среднего поля пересыщения.

Все, что было сказано в этом разделе, может быть перенесено на ситуацию, когда режим автомодельного нестационарного диффузионного роста закритических зародышей новой фазы устанавливается в процессе самой стадии нуклеации, т. е. параметры b и q зависят от радиуса зародыша и достигают своих автомодельных значений к концу стадии нуклеации. Как показано в случае пузырьков в [20, 21], так может быть при полном учете лапласова давления в закритических газовых пузырьках при высоких пересыщениях газа и при образовании пузырьков в сильновязкой жидкости. Соответствующее расширение теории исключенного объема было сделано также в [20, 21].

3. ВЫХОД НА СТАДИЮ ИНТЕНСИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

На второй стадии фазового перехода закритические частицы новой фазы растут, интенсивно поглощая избыток вещества метастабильной фазы. Образование новых зародышей на этой стадии практически не происходит. Динамика протекания этой стадии будет, конечно, существенно зависеть от степени нестационарности диффузии, определяемой величиной параметра *а*. Интересуясь эволюцией ансамбля зародышей в условиях сильной нестационарности, будем рассматривать систему пузырьков, поскольку необходимое для существенной роли нестационарности условие a >> 1 сравнительно легко обеспечивается при дегазации раствора.

Как уже отмечалось, в случае сильной нестационарности роста пузырьков, т. е. в ситуации, когда приближение среднего поля пересыщения заведомо неприменимо, окончание стадии нуклеации отвечает тому, что сферические слои, отвечающие исключенным объемам отдельных пузырьков, приходят в контакт друг с другом и практически не перекрываются. Как следствие, можно предположить, что после этого (на следующей стадии интенсивного потребления растворенного газа) каждый пузырек растет за счет потребления газа только из своего слоя. Если на стадии нуклеации пузырьки растут в автомодельном режиме, то для любого пузырька, имеющего к моменту t_1 окончания этой стадии радиус $R(t_1)$, внешний радиус $\tilde{R}(t_1)$ такого слоя следует полагать равным

$$\widetilde{R}(R(t_1)) = \alpha R(t_1), \qquad (42)$$

где α – коэффициент, зависящий от степени нестационарности диффузионного потока частиц растворенного газа (зависит только от параметра *b*). К моменту времени t_2 окончания второй стадии концентрация растворенного газа в окружающем пузырек слое уменьшается до значения, близкого к n_{f_2} а радиус пузырька на этой стадии увеличится от $R(t_1)$ до $R(t_2)$. Соответствующее условие баланса растворенного вещества для отдельного пузырька можно записать в виде

$$(n_0 - n_f) (\tilde{R}^3 (R(t_1)) - R^3 (t_1)) = n_g R^3 (t_2),$$
 (43)

или, с учетом соотношений (17) и (42), как

$$R^{3}(t_{2}) == a(\alpha^{3} - 1)R^{3}(t_{1}).$$
(44)

Как следствие, для суммарных объемов пузырьков $V_g(t_1)$ и $V_g(t_2)$ имеем оценку

$$\frac{V_g(t_2)}{V_g(t_1)} = a(\alpha^3 - 1).$$
 (45)

В подходе с исключенным объемом для суммарного объема пузырьков к окончанию стадии нуклеации $V_g(t_1)$ ранее было получено выражение [14]

$$V_g\left(t_1\right) = \frac{V_l}{q}.\tag{46}$$

К моменту t_2 окончания второй стадии практически весь избыток растворенного газа переходит в пузырьки, что приводит к соотношению $(n_0 - n_f)V_l = n_g V_g(t_2)$ или $V_g(t_2) = aV_l$. Тогда с учетом выражения (46) получаем

$$\frac{V_g\left(t_2\right)}{V_g\left(t_1\right)} = aq. \tag{47}$$

Сравнивая два выражения (45) и (47) для отношения $V_{g}(t_{2})/V_{g}(t_{1})$, приходим к соотношению

$$\alpha^3 = 1 + q. \tag{48}$$

Соотношение (48) позволяет переписать уравнение (42) в виде

$$\tilde{R}^{3}(R(t_{1})) = (1+q)R^{3}(t_{1}).$$
 (49)

Учитывая приведенное в разделе 2 выражение (36), из соотношения (49) получаем

$$\tilde{R}(R(t_1)) = R_{ex}(R(t_1)).$$
(50)

Таким образом, представление о том, что на второй стадии фазового перехода каждый пузырек растет, поглощая избыточный газ только из своего слоя (раствор эволюционирует как ячеистая структура), согласуется с условием баланса растворенного вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном сообщении мы показали, что приближение среднего поля пересыщения и стационарности диффузионного роста закритических капелек в пересыщенном паре или газовых пузырьков в газированном растворе на стадии нуклеации либо неприменимо, либо его применимость очень ограничена чрезвычайно малыми значениями определяемых соотношениями (16) и (17) параметров a_1 и *a*_g. Физически эти ограничения в случае пузырьков требуют низкую летучесть конденсирующейся жидкости, а в случае газовых пузырьков - чрезвычайно малую растворимость газа в растворе. Ранее предполагалось, что приближение среднего поля пересыщения и стационарности диффузионного роста является более обоснованным в случае низких пересыщений метастабильной системы, но сделанные в данной работе оценки демонстрируют ухудшение применимости теории при уменьшении пересыщения. Также в данной работе показано, что кинетическое описание фазового перехода на основе подхода с исключенным объемом полностью лишено упомянутых выше ограничений. Такое описание при существенной нестационарности диффузии приводит к концу стадии нуклеации к формированию ячеистой структуры, которая эволюционирует на следующей стадии интенсивного истощения метастабильной системы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кучма Анатолий Евдокимович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-8388-9524

Щёкин Александр Кимович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-7996-7462

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Slezov V.V.* Kinetics of First-Order Phase Transitions. Berlin: Wiley-VCH, 2009.
- Куни Ф.М., Гринин А.П. // Коллоид. ж. 1984. Т. 46. С. 23; Kuni F.M., Grinin A.P. // Colloid J. USSR. 1984. Vol. 46. N 1. P. 17.
- Куни Ф.М., Гринин А.П. // Коллоид. ж. 1984. Т. 46. С. 460; Kuni F.M., Grinin A.P. // Colloid J. USSR. 1984. Vol. 46. N 3. P. 412.
- 4. *Kashchiev D.* Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
- 5. *Kalikmanov V.I.* Nucleation Theory, Lecture Notes in Physics. Dordrecht: Springer, 2013.
- Щёкин А.К., Кучма А.Е. // Коллоид. ж. 2020.
 Т. 82. № 3. С. 263; Shchekin А.К., Kuchma А.Е. // Colloid J. 2020. Vol. 82. N 3. P. 217. doi 10.1134/ S1061933X20030102
- Kuchma A.E., Shchekin A.K., Martyukova D.S.// J. Chem. Phys. 2018. Vol. 148. P. 234103. doi 10.1063/1.5026399
- Kuchma A.E., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 150. P. 054104. doi 10.1063/1.5077006
- Kuchma A.E., Kuni F.M., Shchekin A.K. // Phys. Rev. E. 2009. Vol. 80. P. 061125. doi 10.1103/ PhysRevE.80.061125
- Кучма А.Е., Куни Ф.М., Щёкин А.К. // Вестн. СПбГУ. 2009. Серия 4. С. 320.
- Kuchma A.E, Markov M.N., Shchekin A.K. // Physica (A). 2014. Vol. 402. P. 255. doi 10.1016/j. physa.2014.02.005
- Кучма А.Е., Щёкин А.К., Марков М.Н. // Коллоид. ж. 2014. Т. 76. С. 752; Кисhma А.Е., Shchekin A.K., Markov M.N. // Colloid J. 2014. Vol. 76. N 6. P. 701. doi 10.1134/S1061933X1406009X
- Kuchma A.E., Shchekin A.K., Markov M.N. // Colloids Surf. (A). 2015. Vol. 483. P. 307. doi 10.1016/j. colsurfa.2015.04.020
- Kuchma A.E., Shchekin A.K., Bulgakov M.Yu.// Physica (A). 2017. Vol. 468. P. 228. doi 10.1016/j. physa.2016.11.007
- Kuchma A.E., Shchekin A.K., Martyukova D.S., Savin A.V. // Fluid Phase Equilibria. 2018. Vol. 455. P. 63. doi 10.1016/j.fluid.2017.09.022
- 16. Scriven L.E. // Chem. Eng. Sci. 1959. Vol. 10. P. 1.
- 17. Scriven L.E. // Chem. Eng. Sci. 1962. Vol. 17. P. 55.
- Васильев А.Н., Казанский А.К., Аджемян Л.Ц. // Коллоид. ж. 2008. Т. 70. С. 756; Vasil'ev A.N., Kazanskii A.K., Adzhemjan L.C. // Colloid J. 2008. Vol. 70. P. 703. doi 10.1134/S1061933X08060045
- Кучма А.Е., Щёкин А.К. // Коллоид. ж. 2012. Т. 74. № 2. С. 231; Kuchma А.Е., Shchekin А.К. // Colloid J. 2012. Vol. 74. N. 2. Р. 215. doi 10.1134/ S1061933X12020056
- 20. *Kuchma A.E., Shchekin A.K.* // Pure Appl. Chem. 2020. Vol. 92. N 7. P. 1123. doi 10.1515/pac-2020-0101
- 21. *Kuchma A.E., Shchekin A.K.* // J. Chem. Phys. 2021. Vol. 154. P. 144101. doi 10.1063/5.0045314

Strict Limitations of the Approximation of Mean-Field Supersaturation in Kinetics of Nucleation and Wide Possibilities of the Excluded Volume Approach

A. E. Kuchma and A. K. Shchekin*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia *e-mail: akshch@list.ru

Received February 17, 2022; revised February 17, 2022; accepted March 5, 2022

The traditional approach of the mean-field supersaturation to kinetic description of nucleation is based on assumptions that homogeneous nucleation of overcritical particles of a new phase in a closed system occurs uniformly over the volume of the system and is synchronous with a decrease in the mean supersaturation of the metastable phase. The approximation of the mean supersaturation field also implies that the transport of molecules of the metastable phase into the growing particles of the new phase is slow and stationary. We have found in this work that, in the diffusion regime of the particle growth, the approach of the mean-field of supersaturation at the end of the first stage of formation of overcritical droplets in a supersaturated vapor requires low volatility of the condensing liquid, and in the case of the stage of nucleation of overcritical bubbles gas in a solution supersaturated with gas realizes only at extremely low solubility of gas in solution. In particular, for condensation of water vapor and degassing ethanol supersaturated by gas with moderate or high solubility at atmospheric pressure, the approximation of the mean-field supersaturation cannot be strictly justified. We demonstrated here that there are no such restrictions when using the excluded volume approach in the kinetic description of the phase transition. Along with that we have shown, that the excluded volume approach describes the processes of fast self-similar diffusion growth of particles of a new phase at the nucleation stage, leading to the formation of a cellular structure at the next stage of the phase transformation, the stage of intense decrease in the supersaturation of the metastable system.

Keywords: nucleation, kinetics, droplets, bubbles, nonstationary diffusion, mean-field supersaturation, excluded volume approach

УДК 54-14/-16:661.185

К 90-летию со дня рождения А. И. Русанова

ОБРАТНЫЕ МИЦЕЛЛЫ И ПРОТОМИЦЕЛЛЫ МОНОДОДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА ТЕТРАЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СИСТЕМАХ С ГЕПТАНОМ И НИЛЬСКИМ КРАСНЫМ

© 2022 г. Т. Г. Мовчан^{а,*}, А. И. Русанов^{а,b}, Е. В. Плотникова^а

^аИнститут физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр. 31, Москва, 119071 Россия

^b Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: movchan tamara@mail.ru

> Поступило в редакцию 16 февраля 2022 г. После доработки 26 февраля 2022 г. Принято к печати 28 февраля 2022 г.

Методом электронной спектроскопии поглощения исследованы процессы мицеллообразования в системах монододециловый эфир тетраэтиленгликоля ($C_{12}E_4$)—гептан (1) и $C_{12}E_4$ —нильский красный—гептан (2). В системе 1 возникают обратные мицеллы небольшой величины, что затрудняет нахождение критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В связи с этим апробирован метод определения ККМ на основе спектроскопических данных. То же сделано и для системы 2, где появление нильского красного в качестве нано-адсорбента $C_{12}E_4$ приводит к образованию протомицелл ниже ККМ. Сама ККМ в системе 2 оказывается ниже ККМ в системе 1, что соответствует предсказаниям теории. Использованием коммерческого аналога $C_{12}E_4$ препарата Brij 30 (с содержанием воды 1%) исследована роль воды в образовании обратных мицелл. Полученные результаты согласуются с теоретическими предсказаниями.

Ключевые слова: монододециловый эфир тетраэтиленгликоля, Brij 30, нильский красный, *н*-гептан, спектр поглощения, обратные мицеллы, протомицеллы

DOI: 10.31857/S0044460X22040060, EDN: YHIHWT

Изучение агрегации неионных ПАВ типа $C_n E_m$ (С – углеводородные звенья, Е – оксиэтиленовая группа) в неполярных и слабо полярных средах представляет научный интерес в силу недостаточной изученности механизма формирования обратных мицелл в отсутствие воды, а практически – потребностью использования результатов исследования в различных технологических процессах [1–5]. Уже долгое время влияние воды на образование обратных мицелл является предметом дискуссии [6–19]. Несомненно, присутствие воды облегчает образование обратных мицелл и приводит к понижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [6, 13, 17]. Встречались и утверждения, что образование обратных мицелл в отсутствие воды невозможно вообще, т. е. «сухих» мицелл не существует [7–10, 15]. Однако такие мнения были опровергнуты работами [4, 12, 14, 16]. Нужно отметить, что, ввиду трудности избавиться от воды на практике, особое значение приобрели методы компьютерного моделирования. Недавно расчеты образования «сухих» мицелл были проведены для $C_{12}E_4$ [18, 19], что повлияло и на выбор реактивов в данной работе. Речь идет о монододециловом эфире тетраэтиленгликоля, который в данном исследовании использовался в двух приобретенных модификациях: $C_{12}E_4$ с чистотой 99% и его известный коммерческий аналог Brij-30 с чи-

стотой 98%. Последний содержит больше воды (до 1%), так что сравнительное изучение обоих препаратов имело и принципиальное значение.

Для обратных мицелл немаловажным и до сих пор еще дискуссионным [4] остается вопрос о существовании ККМ. Само это понятие связано с резкостью возникновения мицелл (то мицелл не было совсем, а то вдруг их сразу много), а резкость, в свою очередь, сильно зависит от числа агрегации [17]. Для прямых мицелл характерны числа агрегации порядка нескольких десятков, а для обратных они могут быть в пределах одного десятка или даже считанными единицами, что делает мицеллообразование постепенным процессом и ставит существование ККМ под вопрос. Например, в циклогексане число агрегации *n* для обратных мицелл Аэрозоля ОТ около 23, и мицеллообразование происходит так же резко, как и для прямых мицелл, а в случае $C_{12}E_5 n \approx 5$ и переход свободных мономеров в мицеллы происходит постепенно [4].

В таких условиях ККМ в обычном понимании не существует, и в качестве ККМ используют концентрацию ПАВ, при которой мицеллы впервые обнаруживаются. Очевидно, этот метод зависит от чувствительности метода исследования мицеллообразования. Ведь, согласно закону действия масс, мицеллы существуют при любых концентрациях ПАВ, только их концентрация может быть слишком мала для обнаружения [20-22]. Для системы С₁₂Е₄-гептан метод светорассеяния [1] дает при 25°С величины n = 9 и ККМ 2.3 г/100 мл. При переводе в моляльность ККМ составляет около 0.0956 моль/кг (при плотности гептана 0.6795 г/см³, а С₁₂Е₄ – 0.946 г/мл и молекулярной массе 362.54). Для той же системы при 20°С метод малоуглового рассеяния нейтронов [2] дает n =10 и ККМ 4 мас% (моляльность *m* 0.115 моль/кг). Данные работ [1, 2] довольно близки, хотя в них использовались разные реактивы. Будем иметь их в виду при оценке наших результатов, полученных методом спектроскопии поглощения.

Наш метод также предполагает использование гидрофобного красителя нильского красного. Обычно красители используются в качестве зонда для исследования внутримицеллярной среды. В этой роли многократно выступал и нильский красный [23, 24]. С совсем другой функцией красителя мы столкнулись при исследовании фталоцианинов [25–28]. Большая молекула красителя в растворе действует как нано-адсорбент [28] в отношении ПАВ и способствует формированию мицеллоподобных частиц (мы назвали их «протомицеллами») на основе солюбилизационного ядра. Сформировавшиеся протомицеллы ничем не отличаются от обычных мицелл с солюбилизатом, но образуются постепенно и при концентрациях значительно ниже ККМ. Поэтому в наших исследованиях нильского красного будет использоваться как зонд и как возможный нано-адсорбент для образования протомицелл.

Целью данной работы является изучение агрегации $C_{12}E_4$ и Brij 30 в *н*-гептане методом электронной спектроскопии поглощения в присутствии нильского красного. В работах [29, 30] приведены спектры поглощения нильского красного в гептане, а в [30] методом спектроскопии поглощения изучен переход свободных молекул нильского красного из гептана в обратные мицеллы анионного ПАВ. В данном исследовании мы также неизбежно столкнемся с влиянием воды и другими проблемами, затронутыми во введении.

На рис. 1 показаны электронные спектры поглощения раствора $C_{12}E_4$ в гептане в интервале моляльности m_1 0–300 ммоль/кг. Спектр чистого гептана (кривая *1*) занимает сравнительно небольшую область УФ диапазона с длиной волны λ 190–230 нм и имеет широкую полосу поглощения, характерную для насыщенных углеводородов (алканов и циклоалканов) [31]. С увеличением концентрации $C_{12}E_4$ в спектрах наблюдается усиление поглощения раствора, а при $m_1 \ge 30$ ммоль/кг – еще и незначительное смещение максимума полосы (λ_{max}) в сторону больших длин волн.

Поговорим теперь об использовании нильского красного для исследования агрегации $C_{12}E_4$ в органической среде. Известно, что нильский красный растворяется как в гептане (до 62 мкг/мл) [32], так и непосредственно в $C_{12}E_5$ [23], близком по структуре к $C_{12}E_4$. Ввиду отклика нильского красного, фиксируемого в спектрах поглощения в этих растворителях, на изменение среды микроокружения, было заманчивым использовать его в качестве зонда и в системе гептан– $C_{12}E_4$ для исследования агрегации неионного ПАВ методом спектроскопии поглощения.



Рис. 1. Спектры поглощения $C_{12}E_4$ в гептане при концентрациях ПАВ (снизу вверх) m_1 , ммоль/кг: 0, 30.13, 65.3, 131.4, 209.9 и 303.6. Длина оптического пути – 0.1 см.

Предварительно были получены электронные спектры поглощения растворов нильского красного в гептане (рис. 2) в интервале концентраций (m₂) 2-50 мкмоль/кг. Видно, что спектры в УФ диапазоне содержат узкую высокоинтенсивную полосу с максимумом около 200 нм и менее интенсивную – при 257 нм. В видимом диапазоне (400-550 нм), прозрачном для гептана, наблюдается широкая полоса с двумя максимумами (при 489 и 510 нм) и незначительным поглощением выше 540 нм. Положение максимумов сохраняется во всем исследуемом интервале концентраций нильского красного. На рис. 3 показана зависимость оптической плотности A при λ_{max} 489 (l) и 510 нм (2) от моляльности нильского красного (m_2) в интервале 2-50.1 мкмоль/кг. Линейный характер обеих кривых указывает на отсутствие каких-либо агрегированных видов нильского красного [29, 30]. Угол их наклона является коэффициентом экстинкции нильского красного в гептане и составляет 2.96×10⁴ и 2.79×10⁴ кг/(моль·см) при λ_{max} 489 и 510 нм соответственно.

Полученные данные о характере спектров и их зависимости от концентрации нильского красного хорошо согласуются с известными [29, 30, 33]. В работе [30], как и в нашем исследовании, с увеличением содержания нильского красного не наблюдали ни деформации, ни какого-либо нового

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022



Рис. 2. Спектры поглощения в диапазоне длин волн 400–550 нм растворов нильского красного в гептане при концентрациях (снизу вверх) *m*₂, мкмоль/кг: 2.4, 6.4, 11.3, 24.2, 34.2 и 50.1. Длина оптического пути – 1 см.

максимума в видимом диапазоне, кроме присутствующих вблизи 489 и 510 нм. Концентрационная зависимость оптической плотности (при 489 нм) в растворителе от содержания нильского красного также соответствовала закону Ламберта– Бера. Согласно работе [33], нильского красного в гексане растворяется до мономеров, а положение максимумов в его спектре поглощения находит-



Рис. 3. Зависимость оптической плотности (A) растворов нильского красного в гептане от его содержания (m_2) при длинах волн 489 (I) и 510 нм (2).



Рис. 4. Спектры поглощения в диапазоне длин волн 400–600 нм растворов нильского красного (50.1 мкмоль/кг) в гептане в присутствии $C_{12}E_4$ при концентрациях (сверху вниз), ммоль/кг: 28.9, 57.3, 106.7, 0, 127.1, 140, 156.2, 185.5, 202.1 и 243.7.

ся при 488 и 508 нм. В работе [34], наличие этих максимумов объясняют присутствием мономерных молекул красителя с различной ориентацией диэтиламиногруппы относительно плоской части молекулы. Они полагают, что первый (коротковолновый) максимум формируют молекулы с планарной ориентацией диэтиламиногруппы, а второй – с перпендикулярной.

Используя полученную информацию о спектрах поглощения нильского красного в гептане перейдем к системе С₁₂Е₄-гептан-нильский красный с заданным (*m*₂ 50.1 мкмоль/кг) содержанием нильского красного и переменной концентрацией (m_1) C₁₂E₄. На рис. 4 и 5 приведены спектры поглощения этой системы в диапазоне длин волн 400-550 нм и интервале *m*₁0-250 ммоль/кг. Выбор спектрального диапазона обусловлен прозрачностью в нем $C_{12}E_4$ и гептана, а также возможностью экспериментального наблюдения за изменениями (под влиянием ПАВ) поглощения нильского красного в характерных для него максимумах. В исследованиях агрегации ПАВ с помощью спектроскопии поглощения красителя часто ориентируются на максимумы в видимом диапазоне спектра [35, 36].



Рис. 5. Фрагмент спектров поглощения в диапазоне длин волн 460–530 нм растворов нильского красного (50.1 мкмоль/кг) в гептане в присутствии $C_{12}E_4$ при концентрациях (сверху вниз), ммоль/кг: 28.9, 57.3, 44.2, 0 (•), 106.7, 127.1, 140, 156.2, 185.5, 202.1 и 243.7. Длина оптического пути – 1 см.

Как следует из рис. 4 и 5, при добавлении С₁₂Е₄ к гептану поглощение нильского красного при $\lambda >$ 520 нм увеличивается. В области 489 и 510 нм при небольших количествах (примерно до 30 ммоль/кг) поглощение нильского красного немного усиливается. Но с дальнейшим ростом содержания ПАВ наблюдается снижение оптической плотности (A)в обоих (489 и 510 нм) максимумах, наиболее заметное после m₁ 127 ммоль/кг и небольшое смещение их положения в более длинноволновую область спектра. Поскольку снижение А в максимуме 489 нм происходит интенсивнее, чем при 510 нм, то при некоторой концентрации ПАВ соотношение значений оптической плотности в максимумах изменяется на противоположное по сравнению с исходным состоянием без ПАВ.

Более ярко эти изменения проявляются на разностных спектрах поглощения нильского красного (в присутствии $C_{12}E_4$ и без него). В частности, уже заметно появление небольшого пика при 528 нм (рис. 6). При $m_1 > 127$ ммоль/кг он становится более интенсивным, а его положение находится вблизи 530 нм. В областях максимумов исходных спектров (489 и 510 нм) в разностных спектрах наблюдаются впадины, усиливающиеся по величи-



Рис. 6. Разностные спектры поглощения нильского красного (50.1 мкмоль/кг) в гептане, содержащем C₁₂E₄ при концентрациях, ммоль/кг (снизу вверх): 28.9, 44.2, 57.3, 106.7, 127.1, 140, 156.2, 185.5, 202.1 и 243.7.

не с ростом концентрации $C_{12}E_4$. Подобные пики и впадины в разностных спектрах поглощения нильского красного в гептане наблюдали авторы [30] в присутствии анионного ПАВ. При содержании 90 мМ. бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия пик зонда находился при 533 нм. Его наличие объясняли положением молекул красителя внутри обратных мицелл, а формирование впадины в области 490–500 нм – уменьшением концентрации нильского красного в гептане вследствие миграции молекул красителя из объема гептана внутрь обратных мицелл.

Исходя из этого, приходим к выводу, что наблюдаемые под влиянием $C_{12}E_4$ изменения в спектрах поглощения нильского красного в гептане объясняются с одной стороны уменьшением концентрации красителя в объеме растворителя, а с другой – небольшим увеличением полярности в микроокружении зонда за счет его взаимодействия с молекулами ПАВ или сформированными мицеллами. Согласно [23], максимумы флуоресценции нильского красного при переходе от органического растворителя (тетрадекана) к $C_{12}E_5$ смещаются в сторону больших длин волн. В работе [33] сообщается о наличии максимума поглощения в спек-



Рис. 7. Зависимость приведенной оптической плотности lg(A/l) от содержания ПАВ (m_1) в максимумах поглощения $C_{12}E_4$ в гептане (1) и нильского красного (50.1 мкмоль/кг) в растворе $C_{12}E_5$ в гептане (2), полученные на основе спектров поглощения рис. 1 и 5 (в области 489 нм).

тре нильского красного, находящегося в среде полиметилметакрилата при 535 нм.

На основе приведенных спектров и значений оптической плотности А в точках максимумов (при λ_{max}) рассмотрим теперь зависимости lg(A/l), где *l* – длина оптического пути, от концентрации $(m_1) C_{12}E_4$ в гептане в отсутствие и в присутствии нильского красного (рис. 7). Кривая 1 построена по данным рис. 1 в отсутствие нильского красного. Она не линейна и не проявляет резкого изменения А с ростом содержания ПАВ, что характерно для систем с небольшими числами агрегации (5-8 при 20°С [2] и 9 при 25°С). Нелинейный характер функции lg(A/l) от m_1 с отсутствием излома затрудняет нахождение ККМ этого ПАВ по абсорбционным спектрам. Заметим, что в случае бромидов цетилтриметиламмония [37] и цетилпиридиния [38] значение ККМ в их водных растворах определялось по излому на концентрационной кривой оптической плотности. Для С12Е4 в гептане мы попытаемся лишь провести его оценку, для чего представим экспериментальную зависимость lg(A/l) от m_1 в виде ломаной линии с двумя прямолинейными отрезками (рис. 7, кривая I). Эти отрезки хорошо аппроксимируются уравнениями:



Рис. 8. Спектры поглощения растворов нильского красного (26.5 мкмоль/кг) в гептане в присутствии Brij 30 в диапазоне длин волн 420–580 нм при концентрациях ПАВ (сверху вниз), ммоль/кг: 20, 0 (•), 30, 75, 148.6, 217, 337.5 (*штрих-пунктирная линия*), 463.9. Длина оптического пути – 1 см.

$$lg(A/l) = 0.0015 m_1 + 1.0428, R^2 = 0.9628,$$
 (1)

$$lg(A/l) = 0.0003 m_1 + 1.1951, R^2 = 0.9888.$$
 (2)

Решение системы уравнений (1) и (2) дает значение m_1 126.6 ммоль/кг. Оно представляется разумной величиной для ККМ, поскольку близко к известным данным [1, 2]. Заметим, что ККМ $C_{12}E_4$ в гептане намного больше ККМ в воде (0.075 ммоль/л), полученной методом флуоресценции Пирена [39].

На основе спектров, приведенных на рис. 4 и 5, построили зависимость оптической плотности lg(A/l) от концентрации $C_{12}E_4$, отвечающей максимуму поглощения нильского красного при 489 нм (рис. 7, кривая 2). Эту зависимость можно представить в виде линии с изломом при концентрации m_1 110.6 ммоль/кг, что также можно трактовать как ККМ. На рис. 7 эта концентрация обозначена как ККМ_s, где индекс s отражает присутствие солюбилизата в мицелле. Заметим, что если часть кривой I левее ККМ соответствует мономерам C₁₂E₄, то такая же часть кривой 2 отвечает протомицеллам, образующимся на молекулах нильского красного в роли нано-адсорбента [28]. Величина ККМ на обеих кривых имеет один и тот же смысл и относится к мицеллообразованию C₁₂E₄. Но полно-



Рис. 9. Разностные спектры поглощения растворов $C_{12}E_4$ (1) и Вгіј 30 (2) в гептане в присутствии нильского красного (26.5 мкмоль/кг) при концентрации $C_{12}E_4$ и Вгіј 30 220 ммоль/кг.

стью сформировавшаяся протомицелла ничем не отличается от обычной мицеллы с солюбилизатом, а наличие последнего всегда понижает величину ККМ [20–22]. Мы видим, что полученные результаты подтверждают эту закономерность.

До сих пор мы обсуждали данные для наиболее чистого препарата С12Е4. Теперь обратимся к данным для Brij 30, влажному аналогу С₁₂Е₄, чтобы оценить влияние воды. На рис. 8 показаны спектры поглощения гептановых растворов Brij 30 в присутствии нильского красного (при концентрации 26.5 мкмоль/кг). Прежде всего, следует отметить, что по форме и положению максимумов они похожи на спектры С₁₂Е₄ в гептане (в присутствии нильского красного). Поскольку концентрация красителя примерно в два раза меньше, то и значения оптической плотности в соответствующих максимумах – ниже. Но в УФ области поглощение достаточно сильное, что затрудняет анализировать влияние Brij 30 на поглощение нильского красного. В видимом диапазоне спектра можно отметить ту же тенденцию смещения максимумов в сторону больших длин волн (493 и 516 нм) и снижения оптической плотности по мере увеличения содержания Brij 30 в системе. На разностных спектрах (при одинаковой концентрации ПАВ и нильского красного) пик в области 530 нм в случае Brij 30

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

626



Рис. 10. Определение ККМ в гептановых растворах Brij 30 с помощью нильского красного при концентрации 26.5 мкмоль/кг на основе спектров поглощения в области максимумов 489 (1) и 510 нм (2).

немного выше, чем у $C_{12}E_4$ (рис. 9).

На основе данных, полученных из спектров рис. 8, на рис. 10 построена зависимость оптической плотности А растворов Brij 30 в гептане с присутствием нильского красного при длинах волн, отвечающих максимуму поглощения нильского красного в области 489 (кривая I) и 510 (кривая 2) от концентрации (m_1) . Пересечение отрезков на линиях 1 и 2, принятое за ККМ, дает значения $m_1 \approx 90$ ммоль/кг. Оно заметно меньше, чем у С₁₂Е₄. Известно, что добавление воды к обратным мицеллам всегда приводит к понижению ККМ [6, 17]. Таким образом, наши экспериментальные данные подтверждают и эту закономерность. Тут может возникнуть вопрос, правомерно ли делать такой вывод, если концентрация нильского красного в этом сравнении не одна и та же (50.1 и 26.5 мкмоль/кг). Как уже было отмечено выше, солюбилизация нильского красного приводит к снижению ККМ ПАВ, а потому, если бы эффекта воды не было, ККМ для Brij 30 была бы, наоборот, выше, чем для С₁₂Е₄. Таким образом, именно влияние воды приводит к наблюдаемому результату.

Таким образом, исследование системы *н*-гептан–C₁₂E₄–нильский красный методом спектроскопии поглощения показало возможность формирования обратных мицелл без заметного добавления воды. Наблюдаемое различие в спек-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

тральном поведении нильского красного в гептане в присутствии $C_{12}E_4$ и Brij 30 может быть связано с влиянием воды, присутствующей в препаратах в незначительном, но разном количестве, на процессы агрегации молекул ПАВ в гептане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования ассоциации в гептане неионных ПАВ типа $C_n E_m$ проводили на примере монододецилового эфира тетраэтиленгликоля $C_{12}E_4$ (99%, Sigma Aldrich). Кроме того, исследовали и его коммерческий аналог – Brij 30 (Acros Organics) с содержанием основного вещества 98% и воды менее 1%. В качестве растворителя ПАВ использовали *н*-гептан (99.8%, Sigma Aldrich, *d* 0.6795 г/см³), который использовали без дальнейшей очистки. В качестве зонда, чувствительного к изменениям в микроокружении при локализации в обратных мицеллах ПАВ, использовали сольватохромный краситель: 9-диэтиламино-5*H*-бензо[α]феноксазинон-5 (нильский красный, 99%, Acros Organics).

Главной методикой в исследованиях являлась спектрофотометрия - измерение оптической плотности А раствора в зависимости от длины световой волны λ и наблюдение за характерными длинами волн при изменении концентрации С12Е4 в отсутствие или в присутствии нильского красного. Для выявления характерной длины волны и коэффициента экстинкции мономеров нильского красного в н-гептане предварительно были зарегистрированы спектры поглощения растворов красителя в интервале концентраций m_2 6–50.1 мкмоль/кг. Поскольку плотность гептана отличается от единицы, то приготовленные растворы весовым способом удобнее было выражать в моль/кг, как это представлено в работе [2], а не в моль/л, где в расчетах концентрации нужно было учитывать значение плотности растворителя.

Измерения спектров поглощения растворов $C_{12}E_4$ в *н*-гептане проводили в интервале концентраций ПАВ m_1 30–305 ммоль/кг. В системах $C_{12}E_4$ -нильский красный-гептан и Вгіј 30-нильский красный-гептан концентрации нильского красного были постоянными и составляли 50.1 и 26.5 мкмоль/кг соответственно, а содержание ПАВ изменялось в диапазоне 20–500 ммоль/кг.

Растворы $C_{12}E_4$ в гептане в присутствии нильского красного ($m_2 = \text{const}$) с изменяющимися концентрациями ПАВ (m_1) готовили путем разбавления исходного раствора (m_1 243.7 ммоль/кг и m_2 50.1 мкмоль/кг) раствором нильского красного (c_2 50.1 мкмоль/кг) в гептане без ПАВ, что обеспечивало постоянство в содержании нильского красного в системах с ПАВ переменной концентрации. В случае Brij 30 исходный раствор содержал ПАВ в количестве m_1 337.5 ммоль/кг, нильского красного – m_2 26.5 мкмоль/кг. Разбавление же осуществлялось раствором нильского красного в гептане при m_2 26.5 мкмоль/кг.

В процессе приготовления и подготовки растворов к измерениям следили за минимальным временем их контакта с воздухом (использовали сосуды и кюветы с плотно закрывающимися крышками, периодически измеряли их массу), чтобы минимизировать погрешности в расчетах значений НПАВ из-за летучести растворителя.

Спектры поглощения систем регистрировали при комнатной температуре (25° С), используя спектрофотометр Unico UV-2800 и кварцевые кюветы с длиной оптического пути *l* 0.1 и 1 см (в зависимости от концентрации раствора) и плотно закрывающимися крышками по методике, описанной в работе [40].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мовчан Тамара Григорьевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-6249-6732

Русанов Анатолий Иванович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-8972-1220

Плотникова Елена Валерьевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-3265-3917

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ по теме Физико-химические проблемы создания эффективных нано- и супрамолекулярных систем (регистрационный номер темы 122011300052-1) при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.И. Русанов является главным редактором Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Смирнова А.В., Корецкий А.Ф., Соколовская Н.А. // Коллоид. ж. 1976. Т. 38. № 4. С. 726.
- Ravey J.C., Buzier M., Picot J.C. // J. Colloid Interface Sci. 1984. Vol. 97. N 1. P. 9. doi 10.1016/0021-9797(84)90269-8
- Correa N.M., Silber J.J., Riter R.E., Levinger N.E. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 4569. doi 10.1021/ cr200254q
- 4. Smith G.N., Brown P., Rogers S.E., Eastoe J. // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 3252. doi 10.1021/ la400117s
- Kurtanidze M., Butkhuzi T., Rukhadze M., Kokiashvili N., Bezarashvili G., Marcus J., Werner K., Sigua K. // Colloids Surf. (A). 2017. Vol. 519. P. 98. doi 10.1016/j. colsurfa.2016.05.024
- Eicke H.-F., Christen H. // Helv. Chim. Acta. 1978. Vol. 61. P. 2258. doi 10.1002/hlca.19780610631
- Ruckenstein E., Nagarajan R. // J. Phys. Chem. 1980. Vol. 84. P. 1349. doi 10.1021/j100448a013
- Nagarajan R., Ruckenstein E. // Langmuir. 1991. Vol. 7. P. 2934. doi 10.1021/la00060a012
- Chowdhary J., Ladanyi B.M. // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. P. 15029. doi 10.1021/jp906915q
- Fathi H., Kelly J.P., Vasquez V.R., Graeve O.A. // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 9267. doi 10.1021/la300586f
- Lemyre J.-L., Lamarre S., Beaupré A., and Ritcey A.M. // Langmuir. 2010. Vol. 26. N 13. P. 10524. doi 10.1021/ la100541m
- Bradley-Shaw J.L., Camp P.J., Dowding P.J., Lewtas K. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 11. P. 4321. doi 10.1021/acs.jpcb.5b00213
- Khoshnood A., Firoozabadi A. // Langmuir. 2015. Vol. 31. N 22. P. 5982. doi 10.1021/la504658u
- Smith G.N., Brown P., James C., Rogers S.E., Eastoe J. // Colloids Surf. (A). 2016. Vol. 494. P. 194. doi 10.1016/j.colsurfa.2016.01.020
- Eskici G., Axelsen P.H. // J. Phys. Chem. (B). 2016. Vol. 120. P. 11337. doi 10.1021/acs.jpcb.6b06420
- Urano R., Pantelopulos G.A., Straub J.E. // J. Phys. Chem. (B). 2019. Vol. 123. N 11. P. 2546. doi 10.1021/ acs.jpcb.8b07847
- Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 5. С. 604; Rusanov A.I. // Colloid J. 2020. Vol. 82. N 5. P. 560. doi 10.1134/S1061933X20050130
- Волков Н.А., Щёкин А.К., Посысоев М.В., Ерошкин Ю.А., Аджемян Л.Ц. // Тезисы докл. межд. науч. конф. «Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии». Черноголовка: ИПХФ РАН, 2021. С. 418.
- 19. Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Ерошкин Ю.А., Волков Н.А. // Коллоид. ж. 2022. Т. 84. № 1. С. 114. doi 10.31857/S0023291222010128
- 20. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Химия, 1992.
- Rusanov A.I. Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews. Reading: Harwood Academic Publ., 1996. Vol. 22. Pt 1.

- Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Лань, 2016.
- Hungerford G., Castanheira E.M.S., Real Oliveira E.C.D., da Graçua Miguel M., Burrows H.D. // J. Phys. Chem. (B). 2002. Vol. 106. N 16. P. 4061. doi 10.1021/jp013047v
- Stuart M.C.A., van de Pas J.C., Engberts J.B.F.N. // J. Phys. Org. Chem. 2005. Vol. 18. P. 929. doi 10.1002/ poc.919
- Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 425. С. 60; Rusanov A.I., Movchan T.G., Plotnikova E.V. // Doklady. Phys. Chem. 2020. Vol. 495. P. 181. doi 10.1134/S0012501620120027
- Мовчан Т.Г., Русанов А.И. Плотникова Е.В. // Коллоид. ж. 2021. Т. 83. № 3. С. 335; Movchan T.G., Rusanov A.I., Plotnikova E.V. // Colloid. J. 2021. Vol. 83. Р. 356. doi 10.1134/S1061933X21030121
- Мовчан Т.Г., Русанов А.И. Плотникова Е.В. // Коллоид. ж. 2021. Т. 83. № 4. С. 443; Movchan T.G., Rusanov A.I., Plotnikova E.V. // Colloid. J. 2021. Vol. 83. Р. 468. doi 10.1134/S1061933X21040062
- Rusanov A.I. // Colloids Surf. (A). 2021. Vol. 629. P. 127453. doi 10.1016/j.colsurfa.2021.127453
- Ray A., Das S., Chattopadhyay N. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. P. 15. doi 10.1021/acsomega.8b02503
- Datta A., Mandal D., Pal S. K., Bhattacharyya K. // J. Phys. Chem. (B). 1997. Vol. 101. P. 10221. doi 10.1021/ jp971576m
- Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия: 1973. 248 с.
- Greenspan P., Fowler S.D. // J. Lipid Res. 1985. Vol. 26. P. 781.

- Dutta A.K., Kamada K., Ohta K. // J. Photochem. Photobiol. (A). 1996. Vol. 93. P. 57. doi 10.1016/1010-6030(95)04140-0
- Алексеева В.И. Закирина А.М., Ибраев Н.Х., Маринина Л.Е., Савина Л.П. // ЖФХ. 2005. Т. 79. С. 497; Alekseeva V.I., Marinina L.E., Savvina L.P., Zikirina A.M., Ibraev N.Kh. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2005. Vol. 79. N 3. P. 415.
- 35. Гайнанова Г.А., Валеева Ф.Г., Кушназарова Р.А., Бекмухаметова А.М., Захаров С.В., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 7. С. 1159; Gaynanova G.A., Valeeva F.G., Kushnazarova R.A., Bekmukhametova A.M., Zakharov S.V., Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Ya. // Russ J. Phys. Chem. (A). 2018. Vol. 92. N 7 P. 1400. doi 10.1134/S0036024418070129
- Rehman A., Usman M., Bokhari T.H., Abd Ur Rahman H.M., Mansha A., Siddiq M., Rasheed A., Un Nisa M. // Colloids Surf. (A). 2020. Vol. 586. P. 124241. doi 10.1016/j.colsurfa.2019.124241
- Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В., Усьяров О.Г. // Коллоид. ж. 2013. Т. 75. № 3. С. 351; Movchan T.G., Plotnikova E.V., Us'yarov, O.G. // Colloid. J. 2013. Vol. 75. Р. 319. doi 10.1134/S1061933X13030137
- Greksáková O., Oremusová J., Vojteková M., Kopecký F. // Chem. Pap. 1994. Vol. 48. N 5. P. 300.
- Mohr A., Talbiersky P., Korth H.-G., Sustmann R., Boese R., Blaser D., Rehage H. // J. Phys. Chem. (B). 2007. Vol. 111. N 45. P. 12985. doi 10.1021/jp0731497
- Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В., Соболева И.В., Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2017. Т. 79. № 3. С. 313; Movchan T.G., Plotnikova E.V., Soboleva I.V., Rusanov A.I. // Colloid. J. 2017. Vol. 79. Р. 368. doi 10.1134/S1061933X17030115

Reverse Micelles and Protomicelles of Tetraethylene Glycol Monododecyl Ether in Systems with Heptane and Nile Red

T. G. Movchan^{*a*,*}, A. I. Rusanov^{*a*,*b*}, and E. V. Plotnikova^{*a*}

^a A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia ^b Mendeleev Center, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia *e-mail: movchan tamara@mail.ru

Received February 16, 2022; revised February 26, 2022; accepted February 28, 2022

The processes of micellization in the systems tetraethylene glycol monododecyl ether ($C_{12}E_4$)-heptane (1) and $C_{12}E_4$ -nile red-heptane (2) have been studied by electron absorption spectroscopy. In system 1, reverse micelles of small size appear, which makes it difficult to find the critical micelle concentration (CMC). In this regard, a method for determining CMC based on spectroscopic data was tested. The same was done for system 2, where the appearance of nile red as a $C_{12}E_4$ nano-adsorbent leads to the formation of protomicelles below the CMC. The CMC itself in system 2 turns out to be lower than the CMC in system 1, which corresponds to the predictions of the theory. The role of water in the formation of reverse micelles was studied using a commercial analogue of $C_{12}E_4$ preparation Brij 30 (with a water content of 1%). The results obtained are consistent with theoretical predictions.

Keywords: tetraethylene glycol monododecyl ether, Brij 30, nile red, *n*-heptane, absorption spectra, reverse micelles, protomicelles

УДК 544.77.03

К 90-летию со дня рождения А. И. Русанова

ДИКАТИОННЫЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ПАВ С ГИДРОКСИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ В СПЕЙСЕРНОМ ФРАГМЕНТЕ

© 2022 г. Р. А. Кушназарова^{*a*,*}, А. Б. Миргородская^{*a*}, В. А. Михайлов^{*b*}, И. А. Белоусова^{*b*}, Т. М. Зубарева^{*b*}, Т. М. Прокопьева^{*b*}, А. Д. Волошина^{*a*}, С. К. Амерханова^{*a*}, Л. Я. Захарова^{*a*}

^а Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия ^b Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко, Донеик, 83114 Донеикая народная республика

e-mail: ruwana1994@mail.ru

Поступило в редакцию 3 февраля 2022 г. После доработки 22 февраля 2022 г. Принято к печати 24 февраля 2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы дикатионные имидазолиевые серии ПАВ 1,1'-(2-гидроксипропан-1,3-диил)бис(3-алкил-1*H*-имидазол-3-илий)хлоридов с варьируемой длиной гидрофобного заместителя. Методами кондуктометрии, тензиометрии и спектрофотометрии определены значения их критической концентрации мицеллообразования. Выявлена значительная антимикробная активность этих ПАВ в отношении ряда патогенных бактерий и грибов. Соединениями-лидерами оказались децильное и додецильное производные, которые по своему действию превзошли эталонные антибиотики и проявили активность против резистентных штаммов. Получены кинетические параметры, отражающие высокое каталитическое действие тестируемых дикатионных имидазолиевых ПАВ в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой, фосфорной и толуолсульфоновой кислот.

Ключевые слова: дикатионные имидазолиевые ПАВ, мицеллы, антимикробная активность, катализ, гидролиз, 4-нитрофениловые эфиры

DOI: 10.31857/S0044460X22040072, EDN: UESBNW

Амфифильная природа молекул катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) обусловливает их многочисленные уникальные свойства и широкое применение в различных областях науки и техники. Они применяются в качестве моющих и дезинфицирующих средств, используются как солюбилизаторы, ингибиторы коррозии, антимикробные агенты, адъюванты и катализаторы [1–3]. В настоящее время молекулярный дизайн новых катионных ПАВ, проявляющих заданные свойства, основывается прежде всего на химической модификации их полярных групп (или гидрофильных фрагментов), которая включает переход от классических алкиламмониевых ПАВ к циклическим производным; введение полярных заместителей, биоразлагаемых и природных фрагментов; переход к дикатионным амфифильным соединениям [4, 5]. Особенно следует отметить дикатионные ПАВ, которые в последнее время активно используются в фармакологии и биотехнологиях. Это обширный класс соединений, имеющих в своей структуре два гидрофобных радикала и две положительно заряженные головные группы, ковалентно связанные спейсерным фрагментом, которые по многим ключевым показателям превосходят монокатионные аналоги. В частности, они эффективнее снижают поверхностное натяжение на подвижных границах раздела фаз, обладают на порядок более Схема 1.



низкими значениями критических концентраций мицеллообразования (ККМ), отличаются хорошей растворимостью в воде, высоким смачивающим и солюбилизационным действием, способностью образовывать комплексы с биомолекулами и выступать в качестве носителей лекарственных веществ [6–9]. Среди многообразия димерных ПАВ выделяют имидазолиевые производные. Они проявляют более сильную тенденцию к агрегации, что связано с высокой поляризуемостью головных групп имидазолия [10]. На сегодняшний день существует значительное количество публикаций и обзоров, посвященных дикатионным имидазолиевым ПАВ, в которых рассмотрены методы синтеза, агрегационные свойства и их практический потенциал [11–14]. Отмечены значительные антимикробные, мембранотропные и цитотоксические свойства дикатионных алкилимидазолиевых ПАВ серии *m*-*s*-*m* (Im) с переменной длиной гидрофобной группы (m = 8, 10, 12, 14, 16) и спейсерного фрагмента (s = 2, 3, 4) [15–18]. Было выявлено, что наиболее высокую антимикробную активность, превышающую действие применяемых антибиотиков, проявляли ПАВ, содержащие децильный гидрофобный заместитель, тогда как длина спейсерного фрагмента практически не влияла на их биологическую активность. Отдельного внимания заслуживает возможность применения растворов дикатионных ПАВ в качестве среды для проведения химических реакций. Есть примеры, где эти соединения успешно используются для ускорения процессов нуклеофильного замещения [19-21]. Следует напомнить, что этот процесс очень важен для быстрого и необратимого разложения экотоксикантов и нейротоксинов.

Развитие исследований дикатионных имидазолиевых ПАВ предполагает два основных пути синтез новых представителей этого класса амфифилов и поиск новых областей приложения уже известных соединений. В настоящей работе мы обратились к имидазолиевым ПАВ с гидроксильным заместителем в спейсерном фрагменте. Синтез соединений ряда 1,1'-(2-гидроксипропан-1,3-диил)бис(3-алкил-1*Н*-имидазол-3-илий)хлоридов $[C_n \text{Im-3OH-Im} C_n] Cl_2$ с варьируемой длиной гидрофобного заместителя был представлен в работах [22, 23], там же приведены первичные данные об их агрегационном поведении, пенообразующей способности. Данные об их антимикробном действии и каталитической активности отсутствуют, хотя анализ литературных данных позволяет предполагать, что наличие гидроксильного фрагмента в структуре ПАВ может привести к увеличению их эффективности. В связи с этим нами было проведено исследование антимикробных свойств гидроксилсодержащих имидазолиевых дикатионных ПАВ, а также их каталитического действия в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (NPDEPN), диэтилфосфорной (NPDEP) и толуолсульфоновой (NPOTos) кислот.

Структурные формулы исследуемых ПАВ и 4-нитрофениловых эфиров представлены на схеме 1.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022



Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения дикатионных имидазолиевых ПАВ с различной длиной гидрофобного заместителя при 35°С. $I - [C_{10}Im-3OH-ImC_{10}]Cl_2$, $2 - [C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$, $3 - [C_{14}Im-3OH-ImC_{14}]Cl_2$.

Образование мицеллярных агрегатов в растворах ПАВ является наиболее простым способом их самоорганизации. С целью установления концентрационных областей существования мицелл было проведено систематическое исследование агрегационных свойств дикатионных имидазолиевых ПАВ ряда [C_n Im-3OH-Im C_n]Cl₂ в водных растворах методами тензиометрии и кондуктометрии. Для того чтобы обеспечить исследование этих ПАВ в широком концентрационном интервале с учетом их ограниченной растворимости в воде, эксперименты проводили при температуре $35\pm0.2^{\circ}$ С. Зависимости поверхностного натяжения



Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для водных растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ при 35°С. $I - [C_{10}Im-3OH-ImC_{10}]Cl_2$, $2 - [C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$.

от концентрации ПАВ приведены на рис. 1, а значения ККМ, определенные на их основе, представлены в табл. 1 в сравнении с литературными данными [22], полученными при 25°С. Дикатионные ПАВ имеют существенно более низкие значения ККМ по сравнению с монокатионными аналогами, что можно видеть, например, при сравнении данных для $[C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$ и 1-(2-гидроксиэтил)-3-децилимидазолийхлорида $[C_{12}Im-C_2OH]Cl$ (табл. 1). Как и ожидалось, значение ККМ уменьшается по мере роста длины алкильной цепи, что обусловлено гидрофобным эффектом. Соединения, содержащие OH-группу в спейсерном фраг-

Таблица 1. Агрегационные характеристики дикатионных имидазолиевых ПАВ^а

	ККМ, мМ.							
ПАВ	тензиометрия		кондукто	метрия	солюбилизация красителя			
	25°C	35°C	25°C	35°C	35°C			
[C ₁₀ Im-3OH-ImC ₁₀]Cl ₂	1.32	4.80	2.53	4.0	5.0			
$[C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$	0.37	1.10	0.78	1.30	1.0			
$[C_{14}Im-3OH-ImC_{14}]Cl_2$	0.087	0.07	0.062	0.17	-			
[C ₁₆ Im-3OH-ImC ₁₆]Cl ₂	0.021	_	0.041	_	_			
$[C_{12}$ Im- C_2 OH]Cl	2.31	-	2.69	_	_			

^а Значения ККМ при 25°С по данным работы [22].



Рис. 3. Изменение оптической плотности насыщенных растворов Оранж ОТ при длине волны 495 нм в зависимости от концентрации ПАВ при 35°С. $I - [C_{10}Im-3OH-ImC_{10}]Cl_2$, $2 - [C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$.

менте, обладают большей способностью к мицеллообразованию, чем незамещенные аналоги, что может отражать вклад водородного связывания в процесс агрегации. Значения ККМ дикатионных имидазолиевых ПАВ были определены также кондуктометрическим методом (табл. 1). В качестве примера на рис. 2 приведены концентрационные зависимости удельной электропроводности для $[C_{10}Im-3OH-ImC_{10}]Cl_2$ и $[C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$. Полученные значения хорошо согласуются с данными тензиометрии.

Исследование солюбилизационного действия ПАВ в отношении низкополярных красителей также дает возможность определить значение ККМ этих соединений [24]. В настоящей работе спекторфотометрическим методом было изучено влияние дикатионных имидазолиевых ПАВ на растворимость гидрофобного зонда Оранж ОТ. Начальный участок зависимости оптической плотности от концентрации отражает тот факт, что Оранж ОТ практически не растворяется в воде. Появление мицелл, способных солюбилизировать краситель и тем самым повышать его содержание в растворе, сопровождается резким увеличением оптической плотности (рис. 3). Точка изменения наклона на приведенных зависимостях отвечает ККМ. Определенные таким образом значения хорошо согласуются с результатами, полученными методами тензиометрии и кондуктометрии, что подтверждает их надежность (табл. 1).

На основании зависимостей, представленных на рис. 3, была оценена солюбилизационная ем-кость мицелл *S* по формуле (1):

$$S = b/\varepsilon, \tag{1}$$

где b – наклон зависимости D/L = f(c), ε – коэффициент экстинкции, D – оптическая плотность при 495 нм, L – толщина кюветы, c – концентрация ПАВ. Установлено, что солюбилизационная емкость мицелл исследуемых ПАВ возрастает при переходе от децильного к додецильному производному и составляет, соответственно, 0.0037 и 0.015 молей красителя на 1 моль ПАВ.

Оценка антимикробной активности дикатионных имидазолиевых ПАВ была проведена с использованием штаммов различных патогенных бактерий. Полученные результаты, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что соединения серии [C_nIm-3OH-ImC_n]Cl₂ проявляют высокое антимикробное действие не только против грамположительных бактерий Staphylococcus aureus ATCC 6538P FDA 209P, Bacillus cereus ATCC 10702, Enterococcus faecalis ATCC 29212, но и против грамотрицательных Escherichia coli ATCC 25922, Pseudomonas aeruginosa 9027, которые обычно более устойчивы к действию антибактериальных препаратов, например таких, как антибиотики фторхинолонового и β-лактамного рядов [25]. Важно отметить, что исследуемые ПАВ обнаружили также значительную активность и к метициллин-резистентным штаммам Staphylococcus aureus (MRSA-1 и MRSA-2), которые выработали устойчивость к амфениколам, а штамм MRSA-1 к антибиотикам фторхинолонового ряда. При этом тестируемые соединения проявили не только бактериостатическое, но и бактерицидное действие. Особого внимания заслуживает и высокая противогрибковая активность дикатионных имидазолиевых ПАВ в отношении бактерий Candida albicans одного из основных возбудителей оппортунистических инфекций человека.

Сопоставление полученных данных позволило выявить, что основным структурным фактором, ответственным за эффективность ПАВ ряда

Caaring	Минимальная ингибирующая концентрация, мкмоль/л ^а									
Соединения	Sa	Вс	Ec	Pa	MRSA-1	MRSA-2	Ef	Ca		
[C ₈ Im-3OH-ImC ₈]Cl ₂	15.6	125	125	250	7.8	15.6	62.5	>500		
[C ₁₀ Im-3OH-ImC ₁₀]Cl ₂	0.9	62.5	3.9	31.3	1.9	3.9	0.9	15.6		
[C ₁₂ Im-3OH-ImC ₁₂]Cl ₂	0.9	0.5	3.9	125	1.9	0.9	0.9	3.9		
[C ₁₄ Im-3OH-ImC ₁₄]Cl ₂	31.3	0.9	125	>500	125	125	31.3	125		
[C ₁₆ Im-3OH-ImC ₁₆]Cl ₂	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500		
[C ₁₂ Im-C ₂ OH]Cl	62.5	250	125	_	62.5	125	125	>500		
Ципрофлоксацин	0.7	1.4	0.7	0.7	340	2.7	11.0	_		
Норфлоксацин	7.5	24.4	4.7	12.1	_	7.5	24.4	_		
Кетоконазол	_	_	_	_	_	_	_	7.3		
Ми	нимальная	і бактериц	идная и ф	унгицидна	ая концентр	ации, мкмој	ть/л			
[C ₈ Im-3OH-ImC ₈]Cl ₂	15.6	_	125	_	31.3	62.5	62.5	_		
[C ₁₀ Im-3OH-ImC ₁₀]Cl ₂	1.9	250	31.3	62.5	7.8	7.8	1.9	62.5		
[C ₁₂ Im-3OH-ImC ₁₂]Cl ₂	3.9	1.9	3.9	125	7.8	7.8	15.6	3.9		
[C ₁₄ Im-3OH-ImC ₁₄]Cl ₂	31.3	3.9	250	>500	125	250	125	125		
[C ₁₆ Im-3OH-ImC ₁₆]Cl ₂	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500		
[C ₁₂ Im-C ₂ OH]Cl	250	_	250	_	125	—	125	>500		
[C ₁₀ Im-3-ImC ₁₀]Br ₂ [18]	1.5	3.1	0.8	_	6.2	0.8	6.4	6.2		
[C ₁₂ Im-3-ImC ₁₂]Br ₂ [18]	5.8	23.1	2.9	_	23.1	2.9	11.6	26.2		
Ципрофлоксацин	0.7	1.4	0.7	0.7	340	2.7	11.0	_		
Норфлоксацин	7.5	24.4	4.7	12.1	_	7.5	24.4	-		
Кетоконазол	_	_	_	_	_	_	—	7.3		

Таблица 2. Антимикробная активность дикатионных имидазолиевых ПАВ [C_nIm-3OH-ImC_n]Cl₂

^a Sa – Staphylococcus aureus ATCC 6538 P FDA 209P, Bc – Bacillus cereus ATCC 10702 NCTC 8035, Ef – Enterococcus faecalis ATCC 29212, Ec – Escherichia coli ATCC 25922, Pa – Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027, Ca – Candida albicans ATCC 10231.

 $[C_n \text{Im-3OH-Im} C_n] Cl_2$, является длина гидрофобного заместителя. Соединениями-лидерами оказались децильное и додецильное производные, которые обладают широким спектром антимикробной активности на уровне известных лекарственных препаратов (ципрофлоксацин и норфлоксацин), а на некоторых штаммах даже превосходят их. Добавим, что проведенное нами тестирование полученного для сравнения монокатионного аналога [C₁₂Im-C₂OH]Cl показало низкую биологическую активность этого соединения. Наличие гидроксигруппы в структуре молекулы дикатионных ПАВ сказывалось незначительно: антимикробные показатели для соединений [C_nIm-3OH-ImC_n]Cl₂ сопоставимы с теми, что получены нами ранее для ряда [C_nIm-3-ImC_n]Br₂ [17, 18]. Для сравнения в табл. 2 представлены опубликованные данные по бактерицидному действию наиболее эффективных представителей нефункционализированных имидазолиевых дикатионных ПАВ.

Следует отметить, что действующая антимикробная концентрация испытанных веществ была ниже значений их ККМ, т. е. вещества проявили свою активность в неагрегированном состоянии. Это согласуется с существующими представлениями о возможном механизме антимикробного действия, который предполагает, что молекулы ПАВ встраиваются в бислой фосфолипидов, образующих клеточную мембрану бактерий, тем самым вызывая нарушение ее структуры и функций, что приводит в конечном итоге к гибели клетки [18, 26].

В то время как антимикробное действие катионных амфифилов возможно в неагрегированном состоянии, ряд свойств (и прежде всего каталитическая активность) проявляются при концентрациях, превышающих ККМ. Известны примеры мицеллярного действия катионных ПАВ, позволяющих влиять на скорость ряда практически значимых химических превращений, в том числе на

ПАВ	Субстрат ^а	<i>T</i> , °C	ККМ, М.	$K_{\rm S}, {\rm M}.^{-1}$	$k^{\rm m}, {\rm c}^{-1}$	k_{2}^{m} , M. ⁻¹ ·c ⁻¹	$k^{\rm m}_{\rm \ obs}/k^{\rm w}_{\rm \ obs}$
[C ₁₂ Im-3OH-ImC ₁₂]Cl ₂	NPDEPN	25	8×10 ⁻⁵	170±20	1.280	0.760	91
		35	5×10 ⁻⁵	80±10	4.110	2.450	107
	NPDEP	25	—	190±20	0.064	0.038	81
		35	-	57±11	0.360	0.220	88
	NPOTos	25	-	1530±10	1.230	0.730	3100
		35	—	1700±90	1.610	0.960	1900
$[C_{12}Im-3-ImC_{12}]Br_2$	NPDEPN	25 ⁶	1.6×10 ⁻⁴	310±20	0.065	0.039	7
		35	1.1×10 ⁻⁴	230±30	0.200	0.120	10
MeC ₁₂ ImBr	NPDEPN	25 ⁶	8.5×10 ⁻³	43±5	0.290	0.096	12

Таблица 3. Физико-химические параметры щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в растворах на основе имидазолиевых ПАВ (pH 11.0)

^а k_2^w , M.⁻¹·c⁻¹ (25°С): 0.15 (NPDEPN), 0.01 (NPDEP), 0.009 (NPOTos) [35] и k_2^w , M.⁻¹·c⁻¹ (35°С): 0.27 (NPDEPN), 0.022 (NPDEP), 0.0224 (NPOTos).

⁶ Кинетические характеристики при 25°С по данным работы [21].

процессы нуклеофильного замещения [20, 27–29]. Наблюдаемое ускорение зависит от природы и концентрации ПАВ, так как обусловлено концентрированием гидрофильного нуклеофильного реагента у положительно заряженной мицеллярной поверхности, вследствие чего увеличивается вероятность его контакта с органическим субстратом, солюбилизированным в мицелле. Каталитическое действие зачастую носит селективный характер, что в значительной мере определяется гидрофобностью субстрата.

В настоящей работе в качестве реакционной среды для щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой, фосфорной и толуолсульфоновой кислот были использованы растворы [C₁₂Im-3OH-ImC₁₂]Cl₂ Выбор именно этого соединения из исследованного ряда [C_nIm-3OH-ImC_n]Cl₂ обусловлен тем, что длина алкильного хвоста в нем представляется оптимальной. С одной стороны, уменьшение числа метиленовых звеньев приводит к росту ККМ и увеличению концентрации ПАВ, необходимой для достижения максимального каталитического эффекта. С другой стороны, додецильное производное лучше растворяется в воде, чем его более высокие гомологи, что является крайне важной характеристикой ПАВ с практической точки зрения. Кроме того, внимание к этому соединению вызвано также и тем, что оно проявило лучшие антимикробные свойства.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

Выбранные в качестве субстратов 4-нитрофениловые эфиры имеют разную растворимость в воде, а также отличаются своей реакционной способностью. NPDEP и NPDEPN – фосфорорганические соединения, они близки по своей гидрофобности, но фосфонат приблизительно в 10 раз более реакционноспособен, чем фосфат [20]. Следует отметить, что эти субстраты в отсутствие добавок даже в сильнощелочных средах гидролизуются медленно, в связи с чем часто используются в качестве моделей при разработке и тестировании систем, предназначенных для профилактики и лечения при отравлении фосфорорганическими соединениями. Тозилат по реакционной способности близок к фосфату, но в растворах ПАВ он солюбилизируется на порядок лучше, чем фосфорорганические соединения [20]. Такой набор субстратов дает возможность выявить роль электрофильности реакционного центра и гидрофобных свойств субстратов в мицеллярных эффектах ПАВ. Кинетический эксперимент проводили в 0.001 н. растворах NaOH (pH 11.0) при 25 и 35°С. Полученные зависимости, отражающие влияние ПАВ на константу скорости щелочного гидролиза указанных эфиров, представлены на рис. 4.

Анализ кинетических данных был проведен в рамках псевдофазной модели мицеллярного катализа [30]. Наблюдаемая скорость реакции ($k_{obs.}$, c^{-1}) подчиняется выражению:

$$k_{\rm obs} = \frac{(k_2^{\rm w} / V_{\rm m})K_{\rm S} \cdot K_{\rm HO^-} \cdot c + k_2^{\rm w}}{(1 + K_{\rm S}c)(1 + K_{\rm HO^-}c)} \cdot [\rm HO^-]_0$$
$$= \frac{k_m \cdot K_{\rm S} \cdot K_{\rm HO^-} \cdot c + k_2^{\rm w}}{(1 + K_{\rm S}c)(1 + K_{\rm HO^-}c)} \cdot [\rm HO^-]_0, \qquad (2)$$

где $c = c_0 - KKM$, М.; $c_0 - суммарная концентрация ПАВ; <math>V_{\rm m}$, М.⁻¹ – парциальный мольный объем ПАВ; $K_{\rm S} \approx P_{\rm S} \cdot V_{\rm m}$ и $K_{\rm (HO^-)} \approx P_{\rm (HO^-)} \cdot V_{\rm m}$, М.⁻¹ – константы связывания субстрата и нуклеофила; $k_{\rm m} = (k_2^{\rm m}/V_{\rm m})$, с⁻¹ – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе.

В табл. 3 представлены основные физикохимические параметры, позволяющие описать процесс щелочного гидролиза в растворах на основе $[C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$ в сравнении с данными для нефункционализированного дикатионного ПАВ $[C_{12}Im-3-ImC_{12}]Br_2$, а также для монокатионного аналога – 1-метил-3-додецилимидазолийбромида (MeC₁₂ImBr).

Важнейшей характеристикой мицеллообразования является критическая концентрация мицеллообразования. Отличительная особенность димерных ПАВ – аномально низкие значения ККМ (табл. 3, сравнить ККМ для $[C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$, $[C_{12}Im-3-ImC_{12}]Br_2$ и MeC₁₂ImBr). Столь малые величины ККМ способствуют солюбилизации субстратов и, следовательно, концентрированию реагентов уже при $c_0 \le 10^{-4}$ М. В случае же мономерного ПАВ формирование мицелл происходит при $c_0 > 10^{-3}$ М.

Величина мицеллярных эффектов в реакциях нуклеофильного замещения, в том числе и щелочного гидролиза, зависит от целого ряда факторов. К таковым следует отнести эффекты концентрирования реагентов, влияние микроокружения, изменение кислотно-основных свойств нуклеофила, ориентация реагирующих молекул в мицеллярной псевдофазе [27, 30]. Зачастую определяющую роль в наблюдаемом изменении скорости реакции в организованных средах на основе ПАВ играет солюбилизация реагентов в мицеллярной псевдофазе, которая, в свою очередь, зависит от гидрофобных взаимодействий. Вклад последних увеличивается как с ростом длины алкильного *хвоста* ПАВ, так и гидрофобных свойств субстрата. Исследованные эфиры – электронейтральные соединения, поэтому их концентрирование в



Рис. 4. Зависимости величин k_{obs} от концентрации $[C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$ для щелочного гидролиза NPDEPN ($I - 25^{\circ}C$; $2 - 35^{\circ}C$), NPDEP ($3 - 25^{\circ}C$; $4 - 35^{\circ}C$) и NPOTos ($5 - 25^{\circ}C$; $6 - 35^{\circ}C$) при pH 11.

мицеллярной псевдофазе определяется преимущественно их гидрофобностью. Эффективность солюбилизации субстратов охарактеризована величиной *K*_S (табл. 3).

Величины K_s для всех изученных субстратов уменьшаются в ряду $[C_{12}Im-3-ImC_{12}]Br_2 >$ $[C_{12}$ Im-3OH-Im C_{12}]Cl₂ > Me C_{12} ImBr. Величина мицеллярных эффектов для этих ПАВ охарактеризована отношением наблюдаемых констант скорости в мицеллярных растворах и в воде при рН 11.0 и при $c_0 = \text{const}$ (для дикатионных $c_0 0.0045 \text{ M}$., а для монокатионных c₀ 0.05 M.). Для всех субстратов максимальный каталитический эффект отмечен в растворах на основе [C₁₂Im-3OH-ImC₁₂]Cl₂, минимальный - в случае мономерного ПАВ MeC₁₂ImBr. При этом аномально низкие ККМ для дикатионных ПАВ позволяют достичь одних и тех же скоростей реакций при концентрациях приблизительно на порядок более низких по сравнению с мономерными аналогами. Характер изменения мицеллярных эффектов для каждого из субстратов согласуется как с величинами констант связывания, так и с изменениями нуклеофильной реакционной способности гидроксид-иона ($K_{\rm S}$ и $k_2^{\rm m}$ в табл. 3). Особо следует подчеркнуть роль мостикового звена. Функционализация спейсера приводит к росту мицеллярных эффектов в ~10²-10³ раз (см. отношение k_{obs}^{m}/k_{obs}^{w} в табл. 3). В связи с тем, что в сильнощелочных средах соеди-
нения, содержащие гидроксиэтильный фрагмент у четвертичного атома азота, способны переходить в цвиттер-ионную форму (рК 12.4–12.6 [31]) и выступать в качестве нуклеофилов, можно ожидать, что наблюдаемое ускорение гидролиза сложных эфиров в растворах $[C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$ обеспечивается не только мицеллярным действием, но и тем, что ПАВ выступает в качестве реагента. Высокая каталитическая активность растворов $[C_{12}Im-3OH-ImC_{12}]Cl_2$, проявляющаяся в низком концентрационном диапазоне, несомненно, отвечает требованиям «зеленой» химии.

Важнейшее значение в увеличении скорости щелочного гидролиза имеет структура субстрата (рис. 4). Варьирование природы эфира существенно влияет на мицеллярные эффекты димерных и мономерного детергентов. Максимальные ускорения отмечаются для NPOTos, а в случае NPDEPN и NPDEP таковые близки по своей величине (табл. 3, k_{obs}^{m}/k_{obs}^{w}). Не вызывает сомнения, что определяющую роль играет концентрирование субстрата в мицеллярной псевдофазе (K_s, табл. 3). При этом суммарное увеличение наблюдаемых констант скорости зависит и от изменения нуклеофильной реакционной способности гидроксид-аниона (k_2^m) . Так, например, аномально высокое увеличение скорости щелочного гидролиза NPOTos в присутствии мицелл [C₁₂Im-3OH-ImC₁₂]Cl₂ обеспечивается как ростом $K_{\rm S}$, так и увеличением $k_2^{\rm m}$.

Таким образом, высокое антимикробное действие дикатионных имидазолиевых ПАВ с гидроксильным заместителем в спейсерном фрагменте, низкие значения их ККМ, позволяющие использовать эти соединения в низких дозировках, высокое и селективное каталитическое действие в процессах гидролитического расщепления сложных эфиров, открывает возможности их практического применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дикатионные имидазолиевые ПАВ получены по методике, описанной в работах [22, 23]. Структуру синтезированных соединений подтверждали методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. Полученные характеристики соответствовали литературным данным.

Для кинетических исследований использованы коммерческие образцы 4-нитрофениловых эфиров

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот (Sigma-Aldrich).

Агрегационные свойства ПАВ изучали в условиях термостатирования растворов при 35°С. Для приготовления растворов использовали воду, очищенную на установке Direct-Q 5 UV (pH 6.8–7, χ 2–3 мкСм/см). Удельную электропроводность измеряли с помощью кондуктометра Inolab Cond 720. Поверхностное натяжение растворов исследовали методом отрыва кольца на тензиометре фирмы KRUSS 6.

Антимикробную активность тестируемых соелинений определяли методом серийных разведений в бульоне Мюллера-Хинтона для культивирования бактерий и в бульоне Сабуро для грибных патогенов по аналогии с работой [17]. Для эксперимента использовали культуры грамположительных бактерий: Staphylococcus aureus ATCC 6538 P FDA 209P, Bacillus cereus ATCC 10702 NCTC 8035, Enterococcus faecalis ATCC 29212; грамотрицательных бактерий: Escherichia coli ATCC 25922, Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027 и грибов: Candida albicans ATCC 10231. Метициллин-резистентные штаммы S. aureus (MRSA) были выделены из организма больных хроническим тонзиллитом (MRSA-1) и синуситом (MRSA-2) в бактериологической лаборатории Республиканской клинической больницы (Казань, Россия). Бактериальная нагрузка в опыте составляла 3.0·10⁵ КОЕ/мл, для грибов – 2.0·10³ КОЕ/мл. Разведения соединений готовили непосредственно в питательных средах. Бактериальные культуры инкубировали при 37°C, культуру *Candida albicans* – при 25°C, регистрируя результаты каждые 24 ч в течение 5 сут для бактерий и 7 сут для грибов. Эксперимент повторяли трижды.

Кинетику щелочного гидролиза сложных 4-нитрофениловых эфиров исследовали спектрофотометрическим методом на приборе Thermo Electron Genesys 10S UV-VIS с использованием термостатируемых кварцевых кювет. За протеканием процесса следили по изменению оптической плотности растворов при длине волны 400 нм, отвечающей максимуму поглощения 4-нитрофенолят-аниона. Начальная концентрация субстрата составляла (2– 5)×10⁻⁵ моль/л, степень превращения – более 90%. Наблюдаемые константы скорости (k_{obs}) определяли из зависимости $\ln(D_{\infty} - D) = -k_{obs} t + \text{const, где}$ D и D_{∞} – оптическая плотность раствора в момент времени *t* и по окончании реакции соответственно. Значения k_{obs} рассчитывали методом наименьших квадратов. Погрешность всех измерений не превышала 4%.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кушназарова Рушана Абдурашитовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2111-2530

Миргородская Алла Бенционовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5594-0679

Михайлов Василий Александрович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4184-1805

Белоусова Ирина Алексеевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-1534-5506

Зубарева Татьяна Михайловна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-1858-4609

Прокопьева Татьяна Мефодиевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0867-7449

Захарова Люция Ярулловна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-2981-445X

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-30012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sar P., Ghosh A., Scarso A., Saha B. // Res. Chem. Intermed. 2019. Vol. 45. P. 6021. doi 10.1007/s11164-019-04017-6
- 2. *Myers D*. Surfactant science and technology. Hoboken: John Wiley and Sons, 2006. P. 380.
- Devínsky F., Pisárčik M., Lukáč M. Cationic amphiphiles: Self-assembling systems for biomedicine and biopharmacy. New York: Nova Science Publishers, 2017. P. 307.
- Zakharova L.Y., Pashirova T.N., Doktorovova S., Fernandes A.R., Sanchez-Lopez E., Silva A.M., Souto S.B., Souto E.B. // Int. J. Mol. Sci. 2019. Vol. 20. P. 5534. doi 10.3390/ijms20225534
- Ghosh S., Ray A., Pramanik N. // Biophys. Chem. 2020. Vol. 265. 106429. doi 10.1016/j.bpc.2020.106429

- Menger F.M., Keiper J.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 112. P. 1906. doi 10.1002/ 1521-3773(20000602)39:11<1906:aid-anie1906> 3.0.co;2-q
- Zana R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. Vol. 97. P. 205. doi 10.1016/S0001-8686(01)00069-0
- Sharma R., Kamal A., Abdinejad M., Kumar Mahajan R., Kraatz H.-B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 248. P. 35. doi 10.1016/j.cis.2017.07.032
- Mondal M.H., Roy A., Malik S., Ghosh A., Saha B. // J. Res. Chem. Intermed. 2016. Vol. 42. P. 1913. doi 10.1007/s11164-015-2125-z
- Jungnickel C., Łuczak J., Ranke J., Fernández J.F., Müller A., Thöming J. // Colloids Surf. (A). 2008. Vol. 316. P. 278. doi 10.1016/j.colsurfa.2007.09.020
- Kumar H., Kaur G. // Front Chem. 2021. Vol. 9. 667941. doi 10.3389/fchem.2021.667941
- Bhadani A., Misono T., Singh S., Sakai K., Sakai H., Abe M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 231. P. 36. doi 10.1016/j.cis.2016.03.005
- Kamboj R., Singh S., Bhadani A., Kataria H., Kaur G. // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 11969. doi 10.1021/la300920p
- Shaheen A., Mir A.W., Arif R., Wani A.L. // Colloid Interface Sci. Commun. 2020. Vol. 36. 100257. doi 10.1016/j.colcom.2020.100257
- Sarıkaya İ., Bilgen S., Ünver Y., İnan Bektaş K., Akbaş H. // J. Surfactants Deterg. 2021. Vol. 24. P. 909. doi 10.1002/jsde.12532
- Shaheen, A., Mir, A.W., Arif, R., Bala, R. // J. Surfactants Deterg. 2021. Vol. 24. P. 575. doi 10.1002/jsde.12472
- Voloshina A.D., Gumerova S.K., Sapunova A.S., Kulik N.V., Mirgorodskaya A.B., Kotenko A.A., Prokopyeva T.M., Mikhailov V.A., Zakharova L.Y., Sinyashin O.G. // Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj. 2020. Vol. 1864. 129728. doi 10.1016/j. bbagen.2020.129728
- Amerkhanova S.K., Voloshina A.D., Mirgorodskaya A.B., Lyubina A.P., Kuznetsova D.A., Kushnazarova R.A., Mikhailov V.A., Zakharova L.Y. // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol.22. P. 13148. doi 10.3390/ ijms222313148
- Cognigni A., Gaertner P., Zirbs R., Peterlik H., Prochazka K., Schröder C., Bica K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. P. 13375. doi 10.1039/ c6cp00493h
- Prokop'eva T.M., Mirgorodskaya A.B., Belousova I.A., Zubareva T.M., Turovskaya M.K., Razumova N.G., Gaidash T.S., Mikhailov V.A. // Chem. Safety Sci. 2021. Vol. 5. P. 8.
- Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Туровская М.К., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. // ЖОрХ. 2021. Т. 57. Вып. 3.

C. 353; Belousova I.A., Zubareva T.M., Gaidash T.S., Razumova N.G., Turovskaya M.K., Panchenko B.V., Prokopyeva T.M., Mikhailov V.A. // Russ J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. P. 338. doi 10.1134/S1070428021030039

- Wang L., Liu J., Huo S., Deng Q., Yan T., Ding L., Zhang C., Meng L., Lu Q. // J. Surfactants Deterg. 2014. Vol. 17. N 6. P. 1107. doi 10.1007/s11743-014-1615-0
- Liu X.F., Dong L.L., Fang Y. // J. Surfactants Deterg. 2011. Vol. 14. P. 203. doi 10.1007/s11743-010-1234-3
- 24. Zakharova L.Ya., Kashapov R.R., Pashirova T.N., Mirgorodskaya A.B., Sinyashin O.G. // Mendeleev Commun. 2016. Vol. 26. P. 457. doi 10.1016/j. mencom.2016.11.001
- Poole K. // Clin. Microbiol. Infect. 2004. Vol. 10. N 1. P. 12. doi 10.1111/j.1469-0691.2004.00763.x
- Heerklotz H. // Q. Rev. Biophys. 2008. Vol. 41. P. 205. doi 10.1017/S0033583508004721

- Zakharova L.Ya., Mirgorodskaya A.B., Zhiltsova E.P., Kudryavtseva L.A., Konovalov A.I. Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems. Chichester: John Willey and Sons, 2010. P. 397. doi 10.1002/9780470664872.ch15
- Sorella G.L., Strukul G., Scarso A. // Green Chem. 2015.
 Vol. 17. P. 644. doi 10.1039/C4GC01368A
- Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. P. 7174. doi 10.1002/anie.200501365
- Березин И.В., Варфоломеев С.Д., Мартинек К. // Усп. хим. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729; Berezin I.V., Varfolomeev S.D., Martinek K. // Russ. Chem. Rev. 1973. Vol. 42. N 10. Р. 1729. doi 10.1070/ RC1973v042n10ABEH002744
- Bunton C.A., Ionescu L.G. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 2912. doi 10.1021/ja00790a030

Dicationic Imidazolium Surfactants with a Hydroxyl Substituent in the Spacer Fragment

R. A. Kushnazarova^{*a*,*}, A. B. Mirgorodskaya^{*a*}, V. A. Mikhailov^{*b*}, I. A. Belousova^{*b*}, T. M. Zubareva^{*b*}, T. M. Prokop'eva^{*b*}, A. D.Voloshina^{*a*}, S. K. Amerhanova^{*a*}, and L. Ya. Zakharova^{*a*}

 ^a Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia
 ^b L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Donetsk People's Republic
 *e-mail: ruwana1994@mail.ru

Received February 3, 2022; revised February 23, 2022; accepted February 24, 2022

Dicationic imidazolium surfactants of the 1,1'-(2-hydroxypropan-1,3-diyl)bis(3-alkyl-1*H*-imidazol-3-ylium)chloride series with a variable hydrophobic chain length have been synthesized and characterized. The values of their critical micelle concentration have been determined by tensiometry, conductometry and spectrophotometry. Significant antimicrobial activity of these surfactants against a number of pathogenic bacteria and fungi was revealed. It was found that decyl and dodecyl derivatives turned out to be leader compounds, which surpassed reference antibiotics in their action and showed activity against resistant strains. The kinetic parameters reflecting the high catalytic effect of the tested dicationic imidazolium surfactants in the alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl esters of phosphonic, phosphoric, and toluenesulfonic acids have been obtained.

Keywords: dicationic imidazolium surfactants, micelles, antimicrobial activity, catalysis, hydrolysis, 4-nitrophenyl esters УДК 547.233:661.185.23

К 90-летию со дня рождения А. И. Русанова

САМОАССОЦИИРУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСОВ АЛКИЛИРОВАННЫХ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНОВ С Аg(I) И Gd(III) ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ГРИЗЕОФУЛЬВИНА И ОРАНЖ ОТ

© 2022 г. Е. П. Жильцова^{а,*}, М. Р. Ибатуллина^b, Н. Х. Сафина^a, Л. Я. Захарова^a

^а Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия ^b Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт имени А. М. Бутлерова,

> Казань, 420008 Россия *e-mail: Zhiltsova@iopc.ru

Поступило в редакцию 3 февраля 2022 г. После доработки 24 февраля 2022 г. Принято к печати 26 февраля 2022 г.

На основе амфифильных металлокомплексов нитрата(бромида) 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октана с нитратами серебра и гадолиния созданы новые металломицеллярные системы для увеличения растворимости противогрибкового препарата гризеофульвина и красителя Оранж ОТ. Увеличение содержания гидрофобных субстратов в растворах комплексов достигает более одного-двух порядков. Установлена зависимость солюбилизационных параметров систем от структуры комплексов и солюбилизата. Наиболее высокой солюбилизационной емкостью обладает диалкилированный комплекс серебра, а в случае гризеофульвина – также нитратный лиганд.

Ключевые слова: алкилированное производное 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана, металлокомплекс, агрегация, солюбилизация, гризеофульвин, краситель

DOI: 10.31857/S0044460X22040084, EDN: UIPTAB

Интерес к супрамолекулярным системам на основе металлосодержащих поверхностно-активных веществ (ПАВ) (металломицеллы, везикулы, металлосомы, ламеллярные структуры и т. д.) обусловлен специфичностью состава и структуры составляющих блоков, а также многопрофильностью использования. Известен их высокий практический потенциал в катализе широкого ряда химических процессов [1–3], в способности металлоПАВ связываться с биомолекулами (олигонуклеотидами, ДНК, белками) [4, 5] и проявлении собственной биологической активности (антимикробной, противораковой) [6, 7], возможности надмолекулярных структур выступать в качестве наноконтейнеров для молекул практически значимых субстратов, в том числе спектральных зондов и лекарственных препаратов [6–8]. При этом наблюдается благоприятное влияние металлоПАВ на их функциональные проявления. Так, солюбилизация флуоресцентного зонда (флуоресцеина) в мицеллярных растворах синтетических и природных металлоПАВ приводит к повышению его растворимости и квантового выхода [9, 10]. В полимер-металлическом комплексе между цисплатином и блок-сополимерами поли(этиленгликоль)-поли(глутаминовая кислота) противоопухо-



левая активность препарата сохранялась, но при этом снижалась его нефро- и нейротоксичность [11]. Другим примером эффективного переносчика противоопухолевого препарата (доксорубицина) являются металлосомы с ПАВ, полученным из металлокомплекса [Ru(bpy)³]²⁺ [8].

В наших исследованиях большое внимание уделяется разработке новых супрамолекулярных систем на основе металлоПАВ, способных выступать в качестве невирусных векторов, а также средств для управления растворимостью красителей и лекарственных веществ с целью повышения биодоступности последних [12-14]. Получены полифункциональные агрегационные системы на основе комплексов алкилированных производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO) разной степени гидрофобности с катионами переходных металлов [Cu(II), Ni(II), Co(II), La(III)], обладающие высоким солюбилизационным эффектом по отношению к водонерастворимым субстратам. Показано существенное влияние структурного и концентрационного факторов на функциональный отклик композиций и наиболее высокая активность металлоПАВ меди(II) и лантана(III) [14].

В настоящей работе УФ-спетрофотометрическим методом исследована солюбилизация модельного водонерастворимого красителя Оранж ОТ и противогрибкового препарата гризеофульвина в растворах комплексов нитрата 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октана (лиганд 1) с нитратом Ag(I) состава металл:лиганд = 1:1 (комплекс 2) и 1:2 (комплекс 3), а также комплекса бромида 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октана (лиганд 4) с нитратом Gd(III) состава металл:лиганд = 1:1 (комплекс 5) (схема 1).

Для систем ПАВ–солюбилизат определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), а также дана количественная оценка способности агрегатов к связыванию гидрофобных субстратов, а, следовательно, и к увеличению их растворимости в водной среде. Полученные для металлоПАВ результаты сопоставлены с характеристиками систем на основе смесей лиганд–неорганическая соль, лигандов, а также традиционных катионных ПАВ с головной группой ациклического и циклического типа.

Краситель Оранж ОТ и гризеофульвин являются гидрофобными соединениями, практически нерастворимыми в воде, что отражается в отсутствии (краситель) или в незначительном (гризеофульвин) их поглощении в УФ и видимой областях спектра (рис. 1, 2). Изменение содержания Оранж ОТ и гризеофульвина в растворах металлоПАВ фиксировали по полосам поглощения субстратов при 495 и 295 нм соответственно (например, рис. 1, 2), оптическая плотность (A_{495}, A_{295}) которых после достижения порога агрегации амфифила и дальнейшем росте его концентрации существенно возрастает. Появляющиеся при этом на начальном участке характеристических зависимостей перегибы (рис. 3–7) отвечают значениям ККМ₁ и приведены в табл. 1. Перегибы в области более высоких концентраций ПАВ могут быть отнесены к перестройке структуры агрегатов (ККМ₂). Наиболее типичными формами агрегатов в водных системах на основе металлоПАВ (в том числе металло-



Рис. 1. Спектр поглощения Оранж ОТ в водных растворах комплекса **2** при 37°С. *с*_{компл}, мМ.: 0 (*1*), 0.07 (*2*), 0.1 (*3*) 0.2 (*4*), 0.4 (*5*), 0.6 (*6*), 0.8 (*7*), 1.0 (*8*), 2.0 (*9*), 5.0 (*10*), 7.0 (*11*), 10 (*12*), 20 (*13*).

комплексов алкилированных DABCO) являются мицеллы и везикулы. Наличие ККМ₂ может быть обусловлено переходом везикула-мицелла, или появлением помимо везикулярной формы, также мицеллярной [15, 16]. По данным солюбилизации Оранж ОТ, порог агрегации (ККМ₁) лежит в диапазоне 0.49–1.0 мМ. и при равных температурных условиях снижается в рядах 1>3>1–AgNO₃(1:1)>



Рис. 2. Спектр поглощения гризеофульвина в водных растворах комплекса **5** при 25°С. *с*_{компл}, мМ.: 0 (*1*), 0.01 (*2*), 0.04 (*3*) 007 (*4*), 0.1 (*5*), 0.2 (*6*), 0.4 (*7*), 0.6 (*8*), 0.8 (*9*), 1.0 (*10*), 2.0 (*11*), 5.0 (*12*), 8.0 (*13*), 10 (*14*), 20 (*15*), 30 (*16*), 40 (*17*).

2 и 4 > 5 ~ 4–Gd(NO₃)₃·6H₂O (1:1). Для систем ПАВ–гризеофульвин диапазон ККМ₁ более широкий (0.4–1.6 мМ.) и, как и в случае Оранж ОТ, переход от лиганда к металлокомплексным системам приводит к снижению порога агрегации. Можно отметить также, что для систем, содержащих Ag(I), для обоих солюбилизатов смесевые композиции лиганд–неорганическая соль характеризуются

Таблица 1. Значения ККМ металлокомплексов и лигандов в воде, определенные методом солюбилизации Оранж ОТ и гризеофульвина

Cuerova	T, ℃	Оран	ж ОТ	Гризеофульвин		
Система		ККМ ₁ , мМ.	ККМ ₂ , мМ.	ККМ ₁ , мМ.	ККМ ₂ , мМ.	
2	37	0.63	9.6	_	_	
1 -AgNO ₃ (1:1)	37	0.7	8.8	—	_	
3	37	0.75	_	0.43	_	
1 -AgNO ₃ (2:1)	37	_	_	1.6	_	
5	25	0.5	15	0.4	11	
$4-Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(1:1)$	25	0.49	_	0.47	5.3	
1	25	0.8	6.0	0.44	_	
	37	0.79	_	0.46	_	
4 ^a	25	1.0	_	0.79	3.1	
6 ⁶	25	_	_	0.41	_	
	30	0.98	_	_	_	

^а Данные работ [17, 18].

^б Данные работ [18, 19].



Рис. 3. Зависимость приведенной оптической плотности Оранж ОТ при 495 нм в насыщенных красителем водных растворах комплекса **2** (*1*, a, б), смеси лиганд **1**–AgNO₃ (1:1) (*2*, a, б) и комплекса **3** (*3*, в, г) от их концентрации. (б, г) – зависимости в области высоких концентраций ПАВ при 37°С.

более высокими значениями ККМ₁. Для систем с Gd(III) это превышение или существенно меньше, или отсутствует, что может быть следствием более благоприятного влияния солевой добавки на процесс агрегации лиганда. Можно отметить также, что в присутствии Оранж ОТ порог агрегации традиционного катионного ПАВ гексадецилтриметиламмонийбромида (соединение **6**) по сравнению с металлокомплексными системами до двух раз выше. В случае гризеофульвина значения ККМ₁ комплексов и ПАВ **6** практически совпадают.

Перестройка структуры в исследуемых системах, как правило, сопровождается некоторым снижением концентрационного роста зависимостей (рис. 3–5, 7), и образующиеся при этом перегибы ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022



Рис. 4. Зависимость приведенной оптической плотности Оранж ОТ при 495 нм в насыщенных красителем водных растворах лиганда 1 от концентрации ПАВ при 25 (1) и 37° C (2).



Рис. 5. Зависимость приведенной оптической плотности Оранж ОТ при 495 нм в водных растворах комплекса **5** (*1*) и смеси лиганд **4**–Gd(NO₃)₃·6H₂O (1:1) (*2*) от их концентрации. (б) – зависимости в области низких концентраций ПАВ при 25°С.



Рис. 6. Зависимость приведенной оптической плотности гризеофульвина при 295 нм в насыщенных препаратом водных растворах комплекса **3** (*1*), смеси лиганд 1–AgNO₃ (2:1) (*2*) и лиганда **1** (*3*) от концентрации ПАВ при 37°С. (б) – зависимости в области низких концентраций ПАВ.



Рис. 7. Зависимость приведенной оптической плотности гризеофульвина при 295 нм в насыщенных препаратом водных растворах комплекса 5 (1) и смеси лиганд 4–Gd(NO₃)₃·6H₂O (1:1) (2) от концентрации ПАВ при 25°С. (б) – зависимости в области низких концентраций ПАВ.

Система	с _{ОрОТ,тах} , мМ. ^а	$c_{ m OpOT,max}/c_{ m OpOT,KKM}^6$	$S_1 \times 10^3 (S_2 \times 10^3)$	$S_{1, { m компл}}/S_{1, { m лиг}}$ анд	$S_{1,{ m компл}}$ (лиганд)/ S_{6}	$S_{1,{ m компл}({ m лиганд})}/S_7$	T, ℃
1	0.356 (3.51)	101 (0.02)	29.9 (14.2)	_	1.88	_	25
1	0.623 (2.09)	298 (0.02)	35.2	1.0	-	1.46	37
2	0.501 (4.17)	120 (0.02)	35.5 (17.3)	1.01	_	1.47	37
$1 - AgNO_3(1:1)$	0.583 (4.8)	121 (0.02)	35.9 (22.8)	1.02	_	1.49	37
3	0.868 (2.12)	409 (0.015)	57.7	1.64	_	2.39	37
5	0.536 (4.06)	132 (0.04)	35.8 (7.84)	0.85	2.25	_	25
$4-Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.635 (2.88)	220 (0.04)	36.3	0.86	2.28	_	25
(1:1)							
4	-	_	42.2 ^в	1.0	2.65	-	25
6	-	_	15.9 ^r	_	1.0	_	25
7	-	_	24.1 ^д	_	_	1.0	35

Таблица 2. Концентрация Оранж ОТ (*c*_{ОрОТ}) в водных растворах комплексов, смесей лиганд-неорганическая соль, лигандов и солюбилизационная емкость ПАВ по отношению к красителю

^а В скобках приведена концентрация красителя при ККМ₁ (мкМ.).

 6 В скобках приведены значения максимальных экспериментальных концентраций ПАВ исследуемых систем ($c_{\rm max}$, мМ.).

^в Рассчитаны по данным работы [17].

^г Данные работы [21].

^д Данные работы [22] при 35°С.

отвечают диапазону 3-15 мМ. (табл. 1). Тем не менее максимальное увеличение концентрации Оранж ОТ в растворах ПАВ относительно содержания красителя при ККМ₁, т. е. начала образования агрегатов, во всех системах очень высоко и в исследуемом концентрационном диапазоне для моно- и диалкилированного комплексов серебра и комплекса гадолиния достигает 120, 409 и 132 раз соответственно (т. е. более двух порядков), а для лиганда 1 – 101–298 раз (табл. 2). Концентрация Оранж ОТ определена по уравнению Бугера–Ламберта–Бера $[A = \varepsilon \cdot c \cdot L, r = \varepsilon - молярный$ коэффициент экстинкции хромофора, л/(моль см), с – концентрация поглощающего агента в растворе, моль/л, L – длина оптического пути]. Коэффициент экстинкции Оранж ОТ в растворах катионных ПАВ при 495 нм равен 18720 л/(моль см) [20]). Концентрация гризеофульвина в растворах исследуемых ПАВ и использованные для ее расчета по уравнению Бугера-Ламберта-Бера молярные коэффициенты экстинкции препарата (для пред- и постмицеллярных областей ПАВ) приве-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

дены в табл. 3 и 4. В исследуемом диапазоне концентраций амфифилов увеличение растворимости гризеофульвина ($c_{\Gamma\Phi,max}/c_{\Gamma\Phi,Boga}$) в растворах комплексов достигает 16–31 раз, смесей лиганд–неорганическая соль – 14–17 и лиганда **4** – 11–26 раз, т. е. более одного порядка (табл. 5).

Помимо спектрофотометрического определения содержания красителя и препарата в растворах ПАВ, способность металломицеллярных систем к солюбилизации труднорастворимых веществ была количественно оценена параметром солюбилизационной емкости (*S*). Значение *S*, равное числу молей хромофора, солюбилизированного молем мицеллярного ПАВ, определено по формуле (1) [23]:

$$S = B/\varepsilon \cdot L, \tag{1}$$

где *В* – параметр наклона (тангенс угла наклона зависимости оптической плотности красителя от содержания ПАВ при концентрации выше ККМ), ε – коэффициент экстинкции красителя и препарата { $\varepsilon_{\text{ОрОТ}}$ 18720 л/(моль см) [20], $\varepsilon_{\Gamma\Phi}$ указаны в табл. 4}, *L* – длина оптического пути.

ЖИЛЬЦОВА и др.

3		1–AgNO	93 (2:1)	5 [4 – Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 1:1]	5	4 – Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (1:1)		4	
<i>с</i> _{компл} , мМ	<i>с</i> _{ГФ} ×10, мМ.	<i>с</i> _{смеси} , мМ.	с _{гФ} ×10, мМ.	с _{компл(смеси)} , мМ.	с _{гФ} ×10, мМ.	$c_{\Gamma\Phi}$ ×10, мМ.	<i>с</i> _{лиганд} , мМ.	$c_{\Gamma\Phi} \times 10$), мМ.
37°	С	37°	С		25°C		25°C, 37°C	25°C, 37°C 25°C 37°C	
0	0.593	0	0.593	0	0.378	0.378	0	0.378	0.593
0.01	0.617	0.01	0.588	0.04	0.382	0.366	0.03	0.407	0.586
0.03	0.602	0.03	0.559	0.2	0.349	0.357	0.1	0.459	0.556
0.07	0.604	0.07	0.586	0.4	0.397	0.402	0.4	_	0.596
0.1	0.558	0.1	0.631	0.6	0.560	0.453	0.6	0.526	0.807
0.2	0.576	0.6	0.661	0.8	0.661	0.548	0.8	_	1.09
0.4	0.589	0.8	0.466	1.0	0.792	0.699	1.0	0.724	1.34
0.6	0.804	1.0	0.645	2.0	1.31	1.110	2.0	1.210	2.80
0.8	1.230	2.0	0.773	5.0	2.34	3.660	4.0	2.440	_
2.0	2.890	4.0	2.260	10	4.44	3.510	5.0	_	4.83
5.0	5.910	6.0	3.380	20	7.13	4.020	6.0	2.990	_
10	9.290	10	4.780	30	9.32	4.390	10	4.070	5.08
15	9.730	20	8.230	40	11.9	6.460	20	4.170	15.5

Таблица 3. Концентрация гризеофульвина в насыщенных препаратом водных растворах комплексов, смесей лиганднеорганическая соль и лиганда при различных концентрациях амфифильных соединений

Таблица 4. Молярный коэффициент экстинкции гризеофульвина при 295 нм в растворах ПАВ и в воде

Система	<i>с</i> _{ПАВ} , мМ.	ε, л/(моль∙см)	<i>с</i> _{ПАВ} , мМ.	ε, л/(моль∙см)	
Система	до ККМ ₁		по	1, C	
3	0.1	27150	1.2	25430	37
5	0.1	27780	1.2	24700	25
1 –AgNO ₃ (2:1)	0.5	23440	4.0	26430	37
$4-Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(1:1)$	0.1	25640	1.2	25420	25
1	0.1	23850	2.4	25260	25
1	0.1	26520	1.2	25700	37
H ₂ O	—	25480	_	-	37
H_2O^a	—	26550	-	-	25

^а Данные работы [18].

В табл. 2 приведены значения солюбилизационной емкости исследуемых индивидуальных и смешанных водных растворов по отношению к Оранж ОТ в области начала формирования мицелл (ККМ₁) (S_1) и после их перестройки (ККМ₂) (S_2), а также проведено сопоставление найденных значений со значениями *S* традиционных ПАВ (соединение **6** и гексадецилпиридинийбромид **7**). Солюбилизационная емкость исследуемых систем на основе комплексов, смесей лиганд-соответствующая соль и лиганда 1 отличается незначительно и лежит в диапазоне 0.03–0.036. При этом, по сравнению с ПАВ 6 и 7, ее значение в 1.5–2.3 раз выше. Замедление концентрационного роста оптической плотности солюбилизированного красителя после ККМ₂ (рис. 3–5) приводит к более низким значениям S_2 по сравнению с S_1 (в 1.6–4.6 раз, табл. 2). Наиболее вероятным местом локализации гидрофобного зонда является область неглубокого погружения в углеводородном ядре ассоциирован-

Система	$c_{\Gamma\Phi,\max}/c_{\Gamma\Phi,\mathrm{BODA}}^{a}$	$S_1(S_2)$	$S_{1, { m компл}}/S_{1, { m лиганd}}$	$S_{1, \text{компл(лиганд)}}/S_6$	<i>T</i> , °C
3	16.4 (0.015)	0.1440	1.007	_	37
5	31.4 (0.04)	0.0643	1.063	1.61	25
		(0.0237)			
1 - AgNO ₃ (2:1)	13.9 (0.02)	0.0651	0.430	—	37
4 - $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(1:1)$	17.1 (0.04)	0.0615	1.020	1.54	25
1	11.0 (0.02)	0.0565	1.000	1.41	25
1	26.2 (0.02)	0.1430	1.000	_	37
4 ⁶	12.3 (0.01)	0.0610	1.000	1.51	25
		(0.0238)			
6 ⁶	5.51 (0.01)	0.0400	_	1.0	25

Таблица 5. Параметры солюбилизации водных растворов металлоПАВ, смесей лиганд-неорганическая соль и лигандов по отношению к гризеофульвину

^а В скобках приведены значения максимальных экспериментальных концентраций исследуемых ПАВ (c_{\max} , M.).

^б Данные работы [18].

ных частиц. Относительное снижение солюбилизационной активности исследуемых систем после перестройки структуры агрегатов, по-видимому, связано с более высокой полярностью зоны локализации гидрофобного зонда в агрегатах.

В случае гризеофульвина солюбилизационная емкость исследуемых систем до 2.5 раз выше, чем по отношению к Оранж ОТ (табл. 2, 5), что, по-видимому, связано с реализацией, помимо гидрофобного эффекта, других типов взаимодей-



Рис. 8. Изменение во времени спектров поглощения гризеофульвина в растворах комплекса 5 при c_5 1.5 мМ., $c_{\Gamma\Phi}$ 0.1 мМ. Время выдержки растворов, сут: 0 (*I*), 10 (*2*), 20 (*3*), 29 (*4*), 52 (*5*), 59 (*6*), 69 (*7*); L 0.5 см, 25°С.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

ствий (ион-дипольных). Но, как и для красителя, для гризеофульвина наиболее высокой S₁ обладает диалкилированный комплекс серебра 3. Аналогичной величиной S_1 характеризуется также лиганд 4. Превышение солюбилизационной емкости исследуемых систем над емкостью традиционного ПАВ 6 составляет 1.4-1.6 раз (табл. 5). Столь высокая способность формирующихся агрегатов к увеличению растворимости гидрофобных веществ позволяет рассматривать их в качестве наноконтейнеров для практически важных веществ, включая лекарственные препараты. В пользу этого свидетельствуют также благоприятный с биологической точки зрения диапазон рабочей температуры (25 и 37°С) и pH растворов 5.2-6.4 для систем, содержащих серебро, 4.5-6.6 для систем с гадолинием и 6.0-6.6 для лиганда 1. Кроме того, неизменность оптической плотности спектров поглощения насыщенных гризеофульвином растворов ПАВ во времени – более двух месяцев (например, рис. 8) – говорит об устойчивости систем.

Помимо спектрофотометрического исследования процесса солюбилизации гризеофульвина в металломицеллярных растворах, определения характеристик агрегации металлоПАВ (ККМ) и количественного описания способности систем на их основе к увеличению растворимости гидрофобного препарата, методом динамического и электрофоретического светорассеяния подтверждено формирование агрегатов в растворах комплексов

ЖИЛЬЦОВА и др.

Таблица 6. Гидродинамический диаметр агрегатов в насыщенных гризеофульвином водных растворах комплексов и лигандов, определенный с помощью параметров интенсивности и числа частиц, индекс полидисперсности (*PdI*) и дзета-потенциал систем

Система	<i>с</i> _{ПАВ} , мМ.	$D_{\rm H}$ (по интенсивности), нм ^a	$D_{ m H}$ (по числу частиц), нм ^а	PdI	ζ, мВ
3 –гризеофульвин ^б	0.6	144	102	0.191	54.5
	0.8	153	71	0.180	55.7
	1.0	156	74	0.187	58.9
	2.0	156	105	0.146	59.0
	5.0	163	113	0.152	53.7
1 –гризеофульвин ^в	1.0	—	-	_	39.9
	2.0	_	_	_	56.4
	4.0	133 (57.7) 495 (42.3)	112 450	0.317	61.6
	6.0	267 (98.8) 63 (1.2)	165 60	0.328	68.9
5 –гризеофульвин ^в	0.8	267	204	0.209	62.5
	1.0	296	261	0.229	60.2
	2.0	345	328	0.257	73.1
	5.0	6.3 (75.1) 238 (24.9)	5.8	0.384	42.6
	8.0	6.1 (82.6) 250 (17.4)	5.2	0.290	—
4 -Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (1:1)-гри-	0.8	—	_	_	27.9
зеофульвин ^в	1.0	—	_	_	59.6
	2.0	368 (84.7) 6.7 (15.3)	6.3	0.517	51.0
	5.0	284 (64.8) 6.2 (35.2)	5.5	0.679	31.1
	8.0	6.3 (69.8) 201 (30.2)	5.9	0.429	11.5

^а В скобках приведена относительная доля частиц данного размера в процентах.

^б При 37°С.

^в При 25°С.

и сделан вывод о морфологических изменениях в системах амфифил-гризеофульвин.

Определен гидродинамический диаметр (D_н, нм) агрегатов, формирующихся в исследуемых растворах комплекс-гризеофульвин, а также дзета-потенциал систем (ζ, мВ). Полученные данные сопоставлены с характеристиками системы лиганд-гризеофульвин в отсутствие и в присутствии неорганической соли. Для системы диалкилированный комплекс серебра 3-гризеофульвин характерно мономодальное распределение частиц с диаметром 71-163 нм, т. е. среднего размера, и индекс полидисперсности 0.15-0.19 (табл. 6). Дзета-потенциал системы достаточно высокий (54-59 мВ) и свидетельствует об образовании стабильных агрегатов [24, 25]. В растворах лиганда 1 в присутствии гризеофульвина при концентрации ПАВ 4-6 мМ. происходит преимущественное образование частиц размером 110-270 нм (60-99%) и некоторое количество крупных частиц (порядка 450 нм) или частиц размером 60 нм (табл. 6). Дзета-потенциал этой системы имеет тенденцию концентрационного возрастания (с 40 до 69 мВ). В растворах комплекс гадолиния 5-гризеофульвин мономодальное распределение частиц характерно только для начальных концентраций металлоПАВ (до 2 мМ.). При этом в указанном концентрационном диапазоне формируются крупные частицы, предположительно везикулярного строения, размером 204-345 нм (табл. 6). Дальнейшее возрастание содержания комплекса в растворе приводит к существенному изменению морфологии агрегатов. Мономодальное распределение частиц по размерам сменяется на бимодальное, и происходит преимущественное (на 75-83%) формирование мицеллярных агрегатов размером 5-6 нм и относительно меньшее количество (17-25%) крупных частиц размером 238-250 нм. При этом

происходит изменение дзета-потенциала системы, который со значений 60-73 мВ уменьшается до 43 мВ (табл. 6). Для смешанной системы лиганд 4-неорганическая соль Gd(NO₃)₃·6H₂O (1:1)-гризеофульвин появление мицеллярных агрегатов начинается на еще более ранней стадии (табл. 6). Причем увеличение концентрации ПАВ с 2 до 8 мМ. сопровождается возрастанием процентного содержания мелких мицеллярных частиц с 15 до 70%. Дзета-потенциал, при этом, как и для комплекса 5, имеет тенденцию устойчивого снижения. В диапазоне концентраций ПАВ 1-8 мМ. его значение снижается от 60 до 12 мВ (табл. 6). Таким образом, в насыщенных гризеофульвином водных растворах металлоПАВ и лиганда в отсутствие и в присутствии неорганической соли происходит формирование надмолекулярных структур различного размера и морфологии. В растворах комплекса Ag(I) и нитратного лиганда образуются предположительно везикулярные агрегаты среднего и крупного размера. Для комплекса Gd(III) в области концентраций амфифила, незначительно превышающей порог его агрегации, также формируются везикулярные структуры. Однако дальнейший рост содержания этого металлоПАВ в растворе приводит к одновременному появлению и мицеллярных агрегатов. Предполагаемое сосуществование везикул и мицелл характерно также для смеси соответствующего лиганда 4 с нитратом гадолиния.

Таким образом, методами спектрофотометрии, динамического и электрофоретического светорассеяния показана агрегационная способность амфифильных металлокомплексных соединений на основе нитрата(бромида) 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октана и нитратов серебра и гадолиния в водной среде, а также высокая солюбилизационная активность металломицеллярных систем по отношению к модельному красителю Оранж ОТ и противогрибковому препарату гризеофульвину. Солюбилизационная емкость комплексов превосходит солюбилизационную емкость традиционных катионных ПАВ, а увеличение растворимости красителя и препарата в металломицеллярных растворах достигает более одного-двух порядков, свидетельствуя о возможности этих систем выступать в качестве сред для практически важных труднорастворимых веществ и увеличения биодоступности препаратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры растворов ПАВ снимали на спектрофотометре Specord 250 Plus (Analytik Jena AG, Германия) в термостатируемых кварцевых кюветах и в области длин волн 190-1100 нм. Точность измерения оптической плотности (A) составляла ±1%. Солюбилизацию Оранж ОТ и гризеофульвина осуществляли добавлением избыточного количества кристаллического красителя(препарата) в растворы металлоПАВ или лиганда при требуемых концентрациях и выдерживанием этих растворов в течение 2 сут. Полученные растворы пропускали через фильтры Millipore Millex (0.45 мкм). Спектры насыщенных солюбилизатом растворов комплекса(лиганда) фиксировали относительно растворов сравнения ПАВ той же концентрации, но без солюбилизата. Толщина кюветы (*L*) составляла 1, 0.5 и 0.1 см.

Размеры агрегатов определяли с использованием системы Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания). Угол рассеяния света составлял 173°. Источником излучения служил газовый Не–Ne-лазер с длиной волны 633 нм. Измерения pH проводили с помощью pH-метра pH-211 (HANNA, Россия).

Лиганд 4 получен кватернизацией 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана гексадецилбромидом по методике [26]. Лиганд 1 синтезирован взаимодействием лиганда 4 с нитратом серебра в метаноле по реакции ионного обмена. Комплексы 2, 3 и 5 получены взаимодействием лиганда 1 с нитратом серебра и лиганда 4 с нитратом гадолиния в метаноле по методике [14]. Состав продуктов полтвержден данными ИК. ЯМР ¹Н спектроскопии и элементного анализа. Неорганические соли AgNO₃ (99.9%, ACS) и Gd(NO₃)₃·6H₂O (99.9%, Alfa Aesar), краситель 1-(о-толилазо)-2-нафтол (Оранж ОТ, 75%, Aldrich, США) и препарат гризеофульвин (97%, Acros Organics) использовали без предварительной очистки. Для приготовления растворов использовали воду, очищенную с помощью системы Direct-Q 5 UV (Millipore S.A.S. 67120 Molsheim-France, Франция).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ибатуллина Марина Рафаиловна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3415-6567

Захарова Люция Ярулловна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-2981-445X

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-30012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kaur N., Kaur G., Bhalla A., Dhau J.S., Chaudhary G.R. // Green Chem. 2018. Vol. 20. P. 1506. doi 10.1039/ c7gc03877a
- Bhattacharya S., Kumari N. // Coord. Chem. Rev. 2009. Vol. 253. N 17–18. P. 2133. doi10.1016/j. ccr.2009.01.016
- La Sorella G., Strukul G., Scarso A. // Green Chem. 2015. Vol. 17. P. 644. doi 10.1039/c4gc01368a.
- Kaur B., Chaudhary G.R., Kaur G. // J. Mater. Chem. (B). 2019. Vol. 7. P. 3679. doi 10.1039/c9tb00607a
- Janek T., Rodrigues L.R., Gudiña E.J., Czyznikowska Z. // Int. J. Mol. Sci. 2019. Vol. 20. P. 2864. doi 10.3390/ ijms20122864
- Kaur G., Kumar S., Dilbaghi N., Kaur B., Kant R., Guru S.K., Bhushan S., Jaglan S. // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. P. 6582. doi 10.1039/c6dt00312e
- Kashapov R., Razuvayeva Y., Ziganshina A., Sergeeva T., Lukashenko S., Sapunova A., Voloshina A., Kashapova N., Nizameev I., Salnikov V., Ziganshina S., Gareev B., Zakharova L. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. N 24. P. 18276. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c02833
- Moyá M.L., Ostos F.J., Moreno I., García D., Moreno-Gordillo P., Rosado I.V., López-Cornejo P., Lebrón J.A., López-López M. // Chemosensors. 2021. Vol. 9. N 5. P. 90. doi 10.3390/chemosensors9050090
- Garg P., Kaur G., Chaudhary G.R. // New J. Chem. 2018. Vol. 42. N 2. P. 1141. doi 10.1039/c7nj04226d
- Yang J., Lou L., Zhou W. // Huanjing Kexue Xuebao/ Acta Sci. Circumstantiae. 2011. Vol. 31. N 1. P. 172.
- Uchino H., Matsumura Y., Negishi T., Koizumi F., Hayashi T., Honda T., Nishiyama N., Kataoka K., Naito S., Kakizoe T. // Br. J. Cancer. 2005. Vol. 93. N 6. P. 678. doi 10.1038/sj.bjc.6602772
- Zhiltsova E.P., Ibatullina M.R., Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Lenina O.A., Faizullin D.A., Zuev Y.F., Zakharova L.Ya. // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 340. P. 117273. doi 10.1016/j.molliq.2021.117273

- Zhiltsova E.P., Ibatullina M.R., Lukashenko S.S., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 249. P. 716. doi 10.1016/j.molliq.2017.11.091
- Жильцова Е.П., Ибатуллина М.Р., Лукашенко С.С., Валеева Ф.Г., Паширова Т.Н., Кутырева М.П., Захарова Л.Я. // Коллоид. ж. 2017. Т. 79. № 5. С. 580; Zhiltsova E.P., Ibatullina M.R., Lukashenko S.S., Valeeva F.G., Pashirova T.N., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. // Colloid J. 2017. Vol. 79. N 5. P. 621. doi 10.1134/S1061933X17050179
- Zakharova L.Ya., Voloshina A.D., Ibatullina M.R., Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Kuznetsova D.A., Kutyreva M.P., Sapunova A.S., Kufelkina A.A., Kulik N.V., Kataeva O., Ivshin K.A., Gubaidullin A.T., Salnikov V.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Sinyashin O.G. // ACS Omega. 2022, Vol. 7. P. 3073. doi 10.1021/acsomega.1c06465
- Koutsantonis G.A., Nealon G.L., Buckley C.E., Paskevicius M., Douce L., Harrowfield J.M., Mc-Dowall A.W. // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 11986. doi 10.1021/la701283b
- Kashapov R.R., Pashirova T.N., Kharlamov S.V., Ziganshina A.Yu., Ziltsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya., Latypov Sh.K., Konovalov A.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. N 35. P. 15891. doi 10.1039/c1cp20906j
- Ибатуллина М.Р., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я. // Колл. ж. 2020. Т. 82. № 1. С. 18; Ibatullina M.R., Zhil'tsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya. // Colloid J. 2020. Vol. 82. N 1. P. 8. doi 10.1134/S1061933X20010068
- Mata J., Varade D., Bahadur P. // Thermochim. Acta. 2005. Vol. 428. N 1–2. P. 147. doi 10.1016/j. tca.2004.11.009
- Schott H. // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71. N 11. P. 3611. doi 10.1021/j100870a041
- Gainanova G.A., Vagapova G.I., Syakaev V.V., Ibragimova A.R., Valeeva F.G., Tudriy E.V., Galkina I.V., Kataeva O.N., Zakharova L.Ya., Latypov S.K., Konovalov A.I. // J. Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 367. N 1. P. 327. doi 10.1016/j.jcis.2011.10.074
- Fujio K., Mitsui T., Kurumizawa H., Tanaka Y., Uzu Y. // Colloid Polym. Sci. 2004. Vol. 282. P. 223. doi 10.1007/ s00396-003-0896-z
- McElhanon J.R., Zifer T., Kline S.R., Wheeler D.R., Loy D.A., Jamison G.M., Long T.M., Rahimian K., Simmons B.A. // Langmuir. 2005. Vol. 21. N 8. P. 3259. doi 10.1021/la047074z
- Nehru S., Veeralakshmi S., Arunachalam S. // New J. Chem. 2017. Vol. 41. P. 13830. doi 10.1039/c7nj02698f

- Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids / Eds S. Nimesh, R. Chandra, N. Gupta, Oxford: Elsevier Ltd, 2017. P. 43. doi 10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1
- Захарова Л.Я., Паширова Т.Н., Кашапов Р.Р., Жильцова Е.П., Гайсин Н.К., Гнездилов О.И., Конов А.Б.,

Лукашенко С.С., Магдеев И.М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 186; Zakharova L.Ya., Pashirova T.N., Kashapov R.R., Zhil'tsova E.P., Gaisin N.K., Gnezdilov O.I., Konov A.B., Lukashenko S.S., Magdeev I.M. // Kinetics and Catalysis. 2011. Vol. 52. N 2. P. 179. doi 10.1134/S0023158411020236

Self-Associating Systems of Alkylated 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanes with Ag(I) and Gd(III) Complexes for Increasing the Solubility of Griseofulvin and Orange OT

E. P. Zhil'tsova^{a,*}, M. R. Ibatullina^b, N. Kh. Safina^a, and L. Ya. Zakharova^a

^aA. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center «Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences», Kazan, 420088 Russia ^bKazan (Volga Region) Federal University, A. M. Butlerov Chemical Institute, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: Zhiltsova@iopc.ru

Received February 3, 2022; revised February 24, 2022; accepted February 26, 2022

On the basis of amphiphilic metallocomplexes of 1-hexadecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane nitrate (bromide) with silver and gadolinium nitrates, new metallomicellar systems have been created to increase the solubility of the antifungal drug griseofulvin and the Orange OT dye. The increase in the content of hydrophobic substrates in the solutions of the complexes reaches more than one or two orders of magnitude. The dependence of the solubilization parameters of the systems on the structure of the complexes and the solubilizate has been established. The highest solubilization capacity is possessed by the dialkylated complex of silver, and in the case of griseofulvin, also by the nitrate ligand.

Keywords: alkylated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, metal complex, aggregation, solubilization, griseofulvin, dye

УДК 532.69;541.182.42

К 90-летию со дня рождения А. И. Русанова НЕКОТОРЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

© 2022 г. В. Г. Куличихин*, А. Я. Малкин, А. А. Маклакова, А. В. Семаков

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский пр. 29, Москва, 119991 Россия *e-mail: klch@ips.ac.ru

Поступило в редакцию 10 марта 2022 г.После доработки 10 марта 2022 г.Принято к печати 15 марта 2022 г.

С помощью оригинальной техники рассмотрены два динамических эффекта на межфазной границе: вязкоупругость и растекание растворов полимеров и эмульсий. Изучение первого эффекта реализовано с помощью нового поверхностного реометра путем измерения частотных зависимостей поверхностного комплексного модуля упругости растворов полимеров. Второй эффект изучен по особенностям растекания многокомпонентной капли (раствора или эмульсии) по поверхности. Полученные результаты обсуждены с привлечением анализа научной литературы.

Ключевые слова: межфазный слой, двумерная вязкоупругость, эффект Марангони, фазовый распад, взрывное растекание, неустойчивость

DOI: 10.31857/S0044460X22040096, EDN: IGTKGN

Особые свойства поверхности раздела фаз очевидный и общепризнанный физический феномен. Общая причина этого явления состоит в различии сил межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз, что приводит к существованию в пограничном слое свободной поверхностной энергии. Строгое термодинамическое рассмотрение особых свойств поверхности дано в известной монографии А.И. Русанова [1]. При этом хотя поверхность понимается как двумерный объект, в действительности за ее свойства отвечает тонкий слой неопределенной толщины, в котором происходит непрерывный переход от одной фазы к другой, как показано на рис. 1 по изменению некоторого свойства A при переходе от фазы I к фазе II вдоль координаты x. Сплошная линия – это условная поверхность, а пунктирными линиями показано изменение свойства А в межфазном слое. Определение толщины межфазного слоя не имеет абсолютного значения и, более того, зависит от того, какое именно свойство *А* рассматривается при том или ином измерении.

Существует достаточно большой набор отраслей наук и технологий, в которых растекание является важнейшим процессом: струйная печать, покрытия, медицина, фильтрация и др. Кроме того, в техногенных катастрофах, таких как разлив нефтепродуктов по водным поверхностям, растекание является движущей силой процесса.



Рис. 1. Схематическое изображение межфазного слоя.



Рис. 2. Схема ротационного реометра для измерения реологических характеристик межфазного слоя с ротором биконической формы. 1 и 2 – различные фазы (как правило, водный раствор ПАВ–воздух), 3 – биконус, 4 – торсион, связанный с электромеханическим приводом, регистрирующим крутящий момент.

Отсюда следует важность знания реологического поведения тонких слоев жидкости на твердых и жидких поверхностях, которое, с одной стороны, предопределяет смачивание и растекание, а, с другой, обеспечивает механические свойства сформировавшегося слоя и их тестирование.

В области коллоидной химии основное внимание уделяется растеканию растворов ПАВ по жидким поверхностям. В нашем случае мы рассмотрим растекание двух видов реологически сложных жидкостей: растворов полимеров по поверхности растворителя, а также ряда эмульсий по поверхности дисперсионной среды. Не исключено, что полученные знания, кроме фундаментального научного значения, могут помочь разобраться и в технологических процессах, и в техногенных авариях.

В настоящей публикации мы ставим целью показать примеры некоторых явлений, обусловленных особыми свойствами поверхности раздела жидкая фаза – воздух, включая процессы смачивания и растекания, при этом особо отметив роль поверхности как вязкоупругой среды.

Вязкоупругие свойства поверхности

Поверхность раздела жидкость-воздух в силу особенностей ее строения обладает вязкоупругими свойствами. Как известно, при рассмотрении растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) происходит концентрировании молекул ПАВ на межфазной поверхности, что создает слой, вязкоупругие свойства которого зависят как от их природы, так и от концентрации [2, 3]. Поэтому измерение вязкоупругих свойств поверхности имеет особо важное значение как метод исследования поверхностной активности компонентов, вводимых в низкомолекулярную жидкость (водные растворы или масла). Прямые измерения характеристик вязкоупругости адсорбционных слоев ПАВ содержатся, например, в работах [4–6].

Общая теория вязкоупругости межфазного (двумерного) слоя строится по подобию объемной теории вязкоупругости, но вязкоупругие функции представляют собой соотношение напряжений и деформаций, отнесенных не к единице длины, а к единице поверхности [7, 8]. Существует развитая система методов измерений реологических свойств межфазных слоев, причем в некоторых вариантах приборов возможно измерение не только статических (в условиях установившегося течения), но и динамических (в условиях периодических осцилляций) характеристик [9].

Обычно используются два основных метода определения реологических свойств поверхности: при сдвиге и при растяжении-сжатии. Последний метод назван дилатационным и обычно осуществляется в ванне Ленгмюра путем перемещения подвижного барьера. Что же касается сдвиговой реологии, то традиционным реологическим методом измерения вязкоупругих свойств поверхностного слоя коллоидных систем является сдвиг с использованием в качестве движущего элемента измерительной ячейки так называемого биконуса (рис. 2).

При движении биконуса в зазоре между его острой кромкой и стенкой возникают деформации межфазного слоя, которые могут осуществляться либо при постоянном вращении, либо при колебаниях с заданной амплитудой. Однако при этом возникают и деформации в объеме контактирующих фаз. Тогда расчетную формулу для вязкости межфазного слоя η_s следует записать так:

$$\eta_s = \frac{T}{4\pi R^2 \Omega} - \frac{2R(\eta_1 + \eta_2)}{3\pi}, \qquad (1)$$

где T – крутящий момент, Ω – угловая скорость вращения биконуса, R – радиус биконуса, η_1 и η_2 – вязкости контактирующих фаз.

Величина

$$T_V = \frac{8}{3} R^3 \left(\eta_1 + \eta_2 \right) \Omega \tag{2}$$

представляет собой вклад объемного течения в обеих фазах в суммарный измеряемый крутящий момент и она должна вычитаться из измеряемого общего крутящего момента, как это записано в уравнении (1) при расчете крутящего момента. создаваемый сдвигом по поверхности, так что при трактовке результатов измерений, полученных на приборе с ротором типа биконус, необходимо корректно выделить составляющую крутящего момента, ответственную за преодоление поверхностных напряжений. В зависимости от конкретных условий эксперимента и свойств соприкасающихся фаз напряжение в межфазном слое может быть существенно меньшим, чем вязкие потери при объемном течении в жидких фазах.

Качественно, вклад обеих компонент в сопротивление движению диска выражается с помощью критерия Буссинеска, *Bo*, который представляет собой отношение сил объемного и поверхностного сопротивления деформированию следующим образом:

$$Bo = \frac{x_s}{lx_v},\tag{3}$$

где x_s и x_v , соответствующие характеристики вязкости поверхности и объема, а l – характерный линейный размер, например, радиус диска. В случае фазовой границы жидкость-воздух под x_s можно понимать поверхностную вязкость η_s , а под x_v – объемную вязкость жидкой фазы η . Тогда критерий Буссинеска записывается как

$$Bo = \frac{\eta_s}{l\eta}.$$
 (4)

Для схемы, показанной на рис. 2, когда следует учесть вязкое сопротивление в объеме обеих жидких фаз, критерий Буссинеска принимает следующий вид

$$Bo = \frac{\eta_s}{l(\eta_1 + \eta_2)}.$$
 (5)

Если измеряются модули упругости при периодических колебаниях, то вместо величин вязкости в эти уравнения вставляется комплексный модуль упругости межфазного слоя и объемных фаз. Так получают характеристики вязкоупругих свойств межфазного слоя.

Для корректного измерения реологических свойств межфазного слоя необходимо выполнение условия:

$$Bo \gg 1,$$
 (6)

т. е. когда сопротивление поверхности доминирует над объемным и вязким течением в контактируюших фазах можно пренебречь. Тогда измеряемое сопротивление с достаточной точностью характеризует свойства межфазного слоя. В противоположном случае при $Bo \ll 1$, объемное сопротивление доминирует и получить надежные характеристики межфазного слоя практически невозможно.

Критерий Буссинеска зависит от площади поверхности – формально от линейного размера *l* шкалы в записанных выше формулах. Поэтому использование биконуса в качестве подвижного элемента прибора неблагоприятно, поскольку в этом случае обычно критерий Буссинеска невелик, объемные течения доминируют и точность измерений поверхностного вклада в сопротивление деформированию невелика.

Более строгий анализ динамической ситуации при наложении поверхностных эффектов основан на рассмотрении полного тензорного уравнения равновесия [10]:

$$\tau = \left[\sigma + \left(\eta_d - \eta_s\right) div \overline{V}\right] \overline{P} + 2\eta_s \overline{D},\tag{7}$$

где τ – тензор касательных напряжений, σ – поверхностное натяжение, η_d – дилатационная вязкость, η_s – поверхностная сдвиговая вязкость, \bar{V} – вектор скорости, div – оператор дивергенции, \bar{D} – тензор, который проецирует каждый вектор на компоненты, тангенциальные к поверхности и

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

654



Рис. 3. Поверхностная сдвиговая вязкость межфазного слоя, образованного эмульсией двух растворов полимеров (1) и той же эмульсией, в которую добавлен 1% Na-монтмориллонита (2). Во всех случаях ПАВ отсутствует.

 \overline{D} – тензор скоростей деформации. При этом все величины, входящие в уравнение (7), относятся к поверхностным, а не к объемным деформациям.

Согласно результатам, полученным численными методами, зависимость $\tilde{T}(B_0)$ имеет горизонтальную асимптоту при Bo < 1, и ее значения зависят от соотношения вязкостей контактирующих сред $\tilde{Y} = \eta_1/\eta_2$. Лишь в области достаточно больших значений Bo зависимость $\tilde{Y}(B_0)$ становится линейной и тогда можно определять поверхностную вязкость. Эти расчетные результаты остаются справедливыми и для измерения вязкоупругих свойств поверхности.

Как теоретические расчеты, так и экспериментальная практика измерения вязкоупругих характеристик межфазного слоя, показывают, что достоверность и точность получаемых результатов зависит от инерционного фактора, связанного с динамикой колеблющегося биконуса. Очень часто момент инерции, особенно при переходе в область относительно высоких частот, оказывается доминирующим по сравнению с ролью вязкоупругости межфазного слоя. Поэтому достоверно измерить последнюю оказывается невозможным.

Тем не менее, по крайней мере, в довольно широких пределах изменения скорости сдвига уда-



Рис. 4. Частотные зависимости модуля упругости (1) и модуля потерь (2) для межфазного слоя двух растворов полимеров с содержанием монтмориллонита в водной фазе 1%.

ется измерить зависимость сдвиговой двумерной вязкости $\eta_s(\dot{\gamma})$ (рис. 3) и частотные зависимости действительной и мнимой компонент поверхностного динамического модуля, $G_s'(\omega)$ и $G_s''(\omega)$ соответственно (рис. 4). На рис. 3 представлены кривые течения межфазного слоя, образованного 5%-ным водным раствором гидроксипропилцеллюлозы (Klucel JF, M_w 1.4×10⁵) и 5%-ным раствором *цис*-1,4-полиизопрена (Isolene 400, M_w 9.0×10⁴) в *н*-пентадекане, и этой же парой, в водную фазу которой введен 1% слоистого силиката – Na-монтмориллонита.

Введение твердых частиц повышает абсолютные значения вязкости и резко расширяет область неньютоновского течения (в двумерном варианте), что свидетельствует о том, что они концентрируются в межфазном слое.

Что касается вязкоупругих свойств (рис. 4), то упругость межфазного слоя, образованного двумя растворами (в отсутствие ПАВ) не наблюдается, однако введение небольших количеств твердых частиц монтмориллонита приводит к возникновению упругости, так что межфазный слой приобретает вязкоупругие свойства. Твердые частицы глины явно обладают поверхностно-активными свойствами. Более того, как видно, поверхность



Рис. 5. Принципиальная схема дилатационного реометра (а) и фотография дилатационного реометра с монитором (б). *1* – ванна, *2* – подвижный барьер, *3* – жидкость (вода), *4* – плотик, связанный с упругой консолью *5* адгезивом *6*, *7* – зазоры (плоские капилляры).

оказывается твердообразной, поскольку модуль упругости во всем диапазоне частот превышает модуль потерь ($G_{s}' > G_{s}''$), причем с увеличением частоты разница между ними усиливается. Таким образом, межфазный слой может быть рассмотрен как упругая пленка, стабилизирующая полимерную эмульсию. Отсюда следует, что твердые частицы являются стабилизирующим фактором при контакте двух полимерных жидкостей, т. е. двумерным аналогом эмульсий Пикеринга.

Как следует из обсуждения наиболее популярной техники измерений вязкоупругих свойств межфазных слоев при сдвиге с использованием биконического рабочего тела реометра, многие методические вопросы измерений остаются дискуссионными. С целю решения некоторых из них был разработан новый прибор для измерения реологических свойств поверхности – дилатационный реометр, показанный на рис. 5 [11].

Основой прибора является ванна Ленгмюра, на которой расположены основные элементы прибора. Измерения проводятся при периодическом деформировании жидкости подвижным барьером 2, которая для предотвращения волнообразования перемещается в узких плоских каналах, передавая плотику заданную деформацию. При этом деформирование осуществляется как двумерное при числах Буссинеска больше 10. Для измерения возникающих усилий применена малоинерционная система измерений, связанная с упругими деформациями консоли (ее деформации лежат в линейной области). Электромеханическая система создания смещений барьера позволяет осуществлять периодические колебания в довольно широком



Рис. 6. Схема формирования двойного электрического слоя при образовании нанопузырьков.

диапазоне частот. Создаваемые на поверхности колебания не являются строго гармоническими, поэтому в программное обеспечение прибора введена возможность разложения сигналов деформации и напряжения в ряд Фурье с выделением основной гармоники и расчетом компонент сдвигового комплексного модуля при высших гармониках. Прибор позволяет проводить измерения компонент комплексного модуля в диапазоне напряжений от 0.01 до 100 мH/м.

Вязкоупругие характеристики межфазного слоя в сильной степени зависят от его природы. Если не озаботиться тщательной очисткой поверхности, то прямые измерения показывают, что водная поверхность обладает упругостью. Было высказано предположение, что это связано с наличием на поверхности нанопузырьков воздуха, тем более что этой проблеме в последнее время уделяется постоянное внимание в литературе. Действительно, было показано, что поверхностное натяжение воды на границе с воздухом уменьшается при увеличении насыщения воды воздухом [12], т. е. нанопузырьки действительно играют усиливают межфазный слой, придавая ему упругость.

Здесь целесообразно сделать небольшое отступление от основной тематики статьи, остановившись на, одном из наиболее интересных и активно обсуждаемых в последнее время явлений, связанных с модификацией свойств поверхности нанопузырьками газа с характерным размером 10–100 нм. Наиболее неожиданный эффект, связанный с этим явлением, состоит в большом времени их жизни, порядка несколько часов [13–16], что, подтверждено многочисленными исследованиями (см., например, [17–20]). Это явление, казалось бы, противоречит базовым представлениям об устойчивости газовых пузырьков.

Таким образом, должен существовать механизм, обеспечивающий долговременное существование газовых наноразмерных пузырьков. Прежде всего, заметим, что формирование нанопузырьков происходит либо при ультразвуковой обработке воды, либо в результате коллапса микропузырьков, причем выделяемая при этом энергия достаточна для ионизации физиологического раствора и формирования вокруг пузырьков двойного электрического слоя (рис. 6 [21]).

Из-за высокого поверхностного давления плотность газа в нано-пузырьках должна быть весьма высокой, до 300 кг/м³ [22], и именно этот фактор следует учитывать при анализе причин стабильности наноразмерных пузырьков [23]. Важным предположением, которое обычно принимается при анализе причин стабильности газовых нано-пу-



Рис. 7. Относительные изменения компонент комплексного поверхностного модуля *D* – действительной ReD (модуля упругости) и мнимой ImD (модуля потерь) в процессе растекания и формирования адсорбционных слоев водными растворами ПЭО с молекулярной массой 40 кг/моль (*c* 5%) (а) и 3000 кг/моль (*c* 0.05%) (б). *Кружок* соответствует состоянию границы раздела воздух–вода до начала растекания *Заштрихованный прямоугольник* – область конечных равновесных значений компонент комплексного модуля упругости.

зырьков, является преставление об образовании при их появлении самоорганизованной структуры [24, 25], включая формирование двойного электрического слоя, так что именно эффект самоорганизации оказывается основным стабилизирующим фактором.

Современное состояние исследование в области образования и стабильности нано-пузырьков в межфазном слое, а также технологические приложения того явления, содержится в обзоре [26]. Особые свойства поверхности (или точнее тонкого межфазного слоя) в дисперсиях приводят к различным динамическим явлениям, обнаруживаемых при изучении вязкоупругих свойств поверхности и взаимодействия жидкой поверхности с посторонними частицами. Общий подход к явлениям такого рода содержится в классическом обзоре [27]. Возвращаясь к основной тематике статьи, отметим, что упругость поверхности чистой воды с точки зрения реологии является артефактом, но потребовала тщательной дегазации водной фазы для устранения явления [28].

В процессе тестирования реометра, наиболее интересными представляются результаты измерений переходных характеристик измеряемых свойств (рис. 7). В данном случае поверхностный адсорбционный слой создавался путем растекания по водной поверхности водных растворов поверхностно-активного полиэтиленоксида (ПЭО) различной молекулярной массы.

Эксперименты показали, что для всех исследованных растворов полимеров различной молекулярной массы достигается точка устойчивого равновесия, т. е. формы аттрактора. В данном случае аттрактор – это предельное значение компонент поверхностного комплексного модуля упругости и его наличие подтверждает надежность и достаточную точность получаемых результатов измерений.

Существенно, что достижение предельного состояния занимает довольно много времени. Прежде всего, это связано с процессом растекания, который должен быть рассмотрен подробнее, ибо реологические измерения слоя водного раствора по поверхности воды требуют знания стабильности этого слоя для проведения качественных реологических измерений. Этот вопрос будет подробно рассмотрен ниже.

Динамика растекания капли по жидкой поверхности

Растекание капли по поверхности – классическая задача коллоидной химии, связанная с со-



Рис. 8. Жидкая капля на поверхности твердого тела (а) и жидкости (б).

существованием трех поверхностей раздела фаз. Для жидкой капли на твердой поверхности существуют межфазные границы: жидкость-газ, жидкость-твердое тело и газ-твердое тело (рис. 8а); для жидкой капли на поверхности жидкости это поверхности жидкость капли-жидкость субфазы, жидкость капли-газ и жидкость поверхности субфазы –газ (рис. 8б).

Условием равновесия капли на твердой поверхности является выполняется равенства

$$\sigma_{\rm TT} = \sigma_{\rm TW} + \sigma_{\rm WT} \cos\theta, \qquad (8)$$

записываемое также в форме уравнения Юнга:

$$\cos\theta_0 = (\sigma_{\rm TF} - \sigma_{\rm TW}) \sigma_{\rm WF}$$
(8a)

где $\sigma_{\rm TT}$, $\sigma_{\rm TW}$, $\sigma_{\rm WT}$ – поверхностные натяжения на границах твердое тело–газ, твердое тело, жидкость и жидкость–газ соответственно, а θ_0 – равновесное значение краевого угла смачивания.

Капля жидкости на поверхности другой жидкости, в которой она не растворяется, в равновесии принимает форму линзы (рис. 8б). Для этого случая уравнение баланса сил (межфазных натяжений) записывается следующим образом:

$$\sigma_1 \cos \theta_1 + \sigma_{12} \cos \theta_3 = \sigma_2 \cos \theta_2, \tag{9}$$

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

где σ_1 , σ_2 , σ_{12} – поверхностные натяжения на границе первой и второй жидкостей, на границе капли с газовой фазой и межфазное натяжение на границе двух жидкостей, соответственно. Значения краевых углов θ_1 , θ_2 и θ_3 видны из рис. 86.

Термодинамика и кинетика растекания капли рассматривались в ряде фундаментальных обзоров: ранние результаты – в работах [1, 29], а современное состояние проблемы – в работах [27, 30, 31]. В данной работе рассматриваются кинетические закономерности растекания жидкой капли, представляющей собой раствор полимера, по жидкой субфазе.

Скорость растекания жидкой капли может выражаться различными способами. Так, для оценки скорости растекания можно использовать изменение контактного угла на границе поверхность—жидкость $d\theta/dt$, скорость перемещения периметра капли dr/dt или же скорость смачивания единицы поверхности

$$w = d(\pi r^2)/dt.$$

В качестве движущей силы процесса растекания рассматривается, прежде всего, поверхностное натяжение, а также гравитационные силы. При кинетическом режиме смачивания сопротивление перемещению сосредоточено по линии контакта. Этот процесс начинается в момент контакта капли с твердой поверхностью и продолжается очень короткое время (порядка 10^{-3} – 10^{-2} с). Затем в игру вступает гидродинамический режим смачивания, определяемый скоростью транспорта жидкости.

Из этого режима можно вычленить кратковременный инерционный режим, в котором w = constи линейная скорость v убывает со временем как $v = w/2\pi r$. Сопротивление течению в этом режиме определяется только инерцией жидкости. Продолжительность этой стадии невелика, и она сменяется вязким режимом течения, в котором основную роль играет вязкое сопротивление транспорту жидкости. Растекание капли в этом режиме происходит путем образования тонкой субпленки на твердой поверхности. Это относительно медленный процесс.

Временная зависимость скорости на этом этапе описывается классическими уравнениями гидродинамики Навье–Стокса. Если рассмотреть случай, когда толщина слоя δ много меньше расстояния от центра капли до ее края l ($\delta \ll l$), то уравнение движения в одномерном приближении можно записать в достаточно простой форме:

$$\left(\frac{2\pi\Delta\sigma}{m}\right) + \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{d^2u}{dy^2}\right) = 0, \qquad (10)$$

где *u* – скорость движения вдоль поверхности, координата *y* направлена по нормали к поверхности, η – вязкость, ρ – плотность.

Решение этого уравнения при очевидных граничных условиях (при $y = \delta$, $\partial u / \partial y = 0$ и при y = 0, u = 0) имеет вид:

$$u = \frac{dx}{dt} = \left(\frac{\Delta\sigma\pi\rho}{m\eta}\right)\delta^2.$$
 (11)

Отсюда кинетика линейного (одномерного) растекания выражается следующим образом:

$$l(t) = \frac{3}{4} \left(\frac{\Delta \sigma m}{\pi \eta \rho} \right)^{1/3} t^{1/3}.$$
 (12)

Аналогичные вычисления для двумерного (кругового) растекания приводят к следующему конечному уравнению:

$$r(t) = \left(\frac{4\Delta\sigma m}{\kappa\pi\eta\rho}\right)^{1/4} t^{1/4}.$$
 (13)

Здесь коэффициент к отражает дополнительный вклад вязких потерь вследствие наличия угловых (в окружном направлении) компонент скорости. Экспериментальные результаты относительно форму зависимостей радиуса растекшейся капли от массы и времени близки к теоретическим оценкам.

В записанных выше уравнениях в качестве единственной движущей силы процесса растекания рассматривалось уменьшение свободной поверхностной энергии $\Delta \sigma$. Если же начальная высота капли достаточно велика, то необходимым оказывается учесть уменьшение потенциальной энергии вследствие снижения центра тяжести. Тогда в вязком режиме растекания зависимость r(t)описывается уравнением:

$$r(t) = \left(\frac{4m^3g}{\pi^3\rho^2\eta}\right)^{1/8} t^{1/8}.$$
 (14)

Совместный анализ роли капиллярных сил и вязкого трения показал, что в начальной стадии растекания капли толщина жидкой пленки уменьшается пропорционально $r^{-1/6}$, что контролируется действием, прежде всего, вязких сил [32]. На заключительной стадии процесса растекания существенно также действие капиллярных сил. Относительное влияние капиллярных и вязких сил определяется произведением безразмерных параметров – чисел Вебера, We, и Рейнольдса, $Re^{-1/2}$, причем число Вебера играет определяющую роль при $We/Re^{1/2} \le 1$, а число Рейнольдса при $We/Re^{1/2}$ >> 1. Было также показано, что вблизи тройной линии образуется толстое окаймление капли, что согласуется с результатами ранних численных расчетов [33]. Авторы цитируемой публикации подчеркивают, что растекание капли в начальной стадии происходит аналогично тому, что происходит при ударе о поверхность жидкости тупым телом.

Растекание жидкой капли по жидкой поверхности имеет свои существенные особенности, в частности из-за того, что, две жидкости, как правило, взаимодействуют друг с другом, в частности, способны взаимно растворяться друг в друге.

Издавна существует поверие, что масло, вылитое на поверхность воды, успокаивает волны. Качественное объяснение этого явление, восходящее к ранним исследованиям Рейнольдса и приводимое в классической монографии Лямба [34], основано на том, что масло на поверхности воды постепенно растягивается в тонкую пленку, оценка толщины которой дает нанометровый диапазон значений. Натяжение пленки возрастает, когда при ее растяжении толщина уменьшается. При волновом движении воды именно это и происходит, вследствие чего в пленке возникают касательные напряжения и скорость рассеяния энергии увеличивается, т. е. волны «гасятся». Таким образом, тонкая поверхностная пленка обладает вязкоупругими свойствами, а при неограниченной поверхности подложки капля может растечься до образования мономолекулярного монослоя.

Наконец, особенностью контакта жидкости с жидкой поверхностью является образование в начальный момент впадины – линзы, т. е. искривление поверхности, которое может приводить к затухающим колебаниям поверхности.



Рис. 9. Установка для визуализации процесса растекания пленки по поверхности жидкой субфазы. *1* – корпус, *2* – чаша, *3* – светорассеивающий конус, *4* – осветители, *5* – высокоскоростная фотокамера.

После краткого теоретического обзора проблемы смачивания – растекания, следует отметить, что обычно эти процессы исследовали на индивидуальных жидкостях, в то время как спецификой данной работы является растекание полимерных растворов и эмульсий по жидкой поверхности, родственной по природе либо растворителю, либо дисперсионной среде. В этом состоит специфика данных исследований. Процесс растекания капли, образованной многокомпонентной жидкостью (раствором полимера или эмульсией), по жидкой фазе протекает очень быстро, поэтому понадобилось создание специальной установки (рис. 9) для визуализации кинетики растекания.

В качестве стандартных образцов были использованы водорастворимые полиэтиленоксиды (ПЭО) и полиакриламид (ПАА). Для определения их поверхностной активности были получены изотермы поверхностного натяжения, представлен-



Рис. 10. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПЭО с различной молекулярной массой и ПАА.

ные на рис. 10. Как видно из этих данных, ПЭО является поверхностно-активным по отношению к воде, в то время как ПАА поверхностно неактивен.

Водные растворы обоих полимеров растекаются по поверхности воды, несмотря на их различную поверхностную активность. В качестве примера, рассмотрим стадии растекания растворов ПЭО (рис. 11). Для визуализации процесса в качестве трассеров на поверхность была нанесена алюминиевая пудра. При касании капли раствора поверхности воды образуется круг, диаметр которого быстро увеличивается. Процесс растекания пленки во времени хорошо виден по увеличению черного пятна на поверхности субфазы.

При достижении определенного размера темп роста круга резко замедляется и образуется стабильное пятно. Время образования относительно стабильного пятна лежит в интервале 5–20 с. Со временем, на масштабах порядка минут и более, диаметр пятен релаксирует, слабо увеличиваясь или (иногда) уменьшаясь в размерах [35].

Таким образом, капли всех растворов ПЭО не смешиваются с водной субфазой, а растекаются по ее поверхности. Растекание по поверхности субфазы происходит во всем диапазоне концентраций, включая область умеренно концентрированных растворов с $c < 10c^*$ (c^* – концентрация кроссовера). Этот эффект наблюдается не только для водных растворов ПЭО, но и для разбавлен-



Рис. 11. Последовательные стадии (слева направо и вниз) растекания ПЭО по поверхности воды.



Рис. 12. Кинетика растекания растворов ПЭО разной молекулярной массы. Концентрации растворов: 0.005 (1), 0.05 (2), 0.5% (3). $M_{\Pi \to 0}$ 40 (a), 500 (б), 5000 кг/моль (в).

ных водных растворов ПАА, гидроксипропилцеллюлозы, желатины, а также для растворов полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде (ДМСО) при использовании ДМСО в качестве субфазы. Когда же капля раствора выдавливалась из иглы микрошприца, размещенной под водой на глубине 1–3 мм, то никаких «разбегающихся» пятен на поверхности не наблюдается. При поднятии иглы на поверхность, в момент касания границы раздела возникает пятно, т. е. происходит растекание, обусловленная двумерной самоорганизации макромолекул вдоль интерфейса. Кинетика растекания для растворов ПЭО разной молекулярной массы с варьируемой концентрацией показана на рис. 12. Начальные скорости растекания растворов ПЭО, определяемые по положению касательной к графику в начале координат, при сопоставимых концентрациях раствора практически не зависят от молекулярной массы, но зависят от концентрации растворов: чем выше концентрация, тем больше начальная скорость растекания. Начальный участок кинетики подчиняется степенной зависимости, о чем свидетельствует линейность зависимости в логарифмических координатах (рис. 13).



Рис. 13. Зависимость увеличения диаметра пятна от времени при растекании 0.5%-ного раствора ПЭО с разной молекулярной массой: *1* – 40, *2* – 500, *3* – 3000 кг/моль.

До выхода на плато увеличение диаметра описывается скейлинговым законом с показателем близким к 2/3, что соответствует данным известных наблюдений растекания несмешивающихся жидкостей [36], причем в разбавленных растворах этот показатель может быть равным 3/4 [37]. Ввиду различия значений поверхностного натяжения чистой воды и растворов ПЭО, движущей силой процесса растекания является эффект Марангони, а релаксация образовавшегося пятна обусловлена вязкоупругими свойствами пленки раствора ПЭО. Определенный вклад также вносит фазовое разделение при двухосном растяжении пленки на поверхности. Эти явления характерны именно для растворов полимеров. Фазовое разделение при растяжении полимерных растворов служит физической основой нового технологического процесса механотропного формования волокон из растворов [38].

Сопоставляя кинетику растекания, регистрируемую по скорости распространения пятна, и кинетику формирования слоя, исходя из оценок компонент комплексного модуля упругости, можно заключить, что они имеют существенно разный масштаб времени. Если процесс растекания занимает время от единиц до нескольких десятков секунд, то образование равновесного по модулю упругости и вязкости слоя требует гораздо большего времени – порядка тысячи секунд. Видимо, растекание и фиксация основной геометрии слоя ограничено, главным образом, достижением плотной упаковки макромолекул в монослое при $c \sim c^*$, а достижение равновесного модуля упругости и вязкости не ограничивается этим фактором. Возможно, что в условиях деформирования реализуется мультимолекулярные слои в варианте двумерного концентрированного раствора.

Судя по сопоставлению размеров толщины пленки и макромолекулярного клубка, конечным результатом растекания является образование близкого к мономолекулярному слою раствора полимера с концентрацией кроссовера, а образовавшаяся пленка оказывается необычно «живучей» несмотря на то, что ПЭО должен бы быстро раствориться в объеме воды. Время жизни пленки лежит в диапазоне десятков минут, что свидетельствует об особенностях ее структуры. Вполне вероятно, что макромолекулы, лежащие в плоскости пленки, высокоориентированы, что затрудняет их растворение. Со временем, граница круглого пятна начинает деформироваться по контуру. Возмущение, случайно возникшее в одном месте, начинает распространяться вдоль контура. Амплитуда этих возмущений со временем возрастает и в итоге исходное единичное пятно дробится на более мелкие пятна, образуя двумерную эмульсию монослоев



Рис. 14. Развитие во времени контурной неустойчивости монослоя раствора ПЭО на водной поверхности. Временной интервал между последовательными снимками составляет 3 мин.



Рис. 15. Распространение 50%-ной прямой эмульсии пентадекана в воде по водной поверхности (временной интервал между кадрами – 1/24 с). Фотографии (а–г) – начальный этап растекания эмульсии от момента касания капли водной поверхности. Кадры (д–з) соответствуют 1, 3, 7 и 11 с после начала процесса распространения капли по поверхности.

раствора полимера. По существу, контурная одномерная неустойчивость представляет собой аналог обычной двумерной капиллярной неустойчивости Плато–Релея (рис. 14).

Растекание эмульсий масло-вода по водной поверхности. Исследования поведения многокомпонентных жидкостей на жидкой субфазе рассматривались ранее в ряде работ. В частности, публикации [39–42] были посвящены растеканию растворов мицеллообразующих ПАВ по жидкой поверхности, и во всех случаях распространение пятна по поверхности происходило в стационарном режиме. Тем не менее, в этом процессе возможны различные неустойчивости, описанные в [43].

Ниже будет рассмотрен более сложный и эффектный случай неустойчивости в форме взрывного взаимодействия эмульсии с жидким субстратом, причем речь идет о поведении прямых эмульсий, в которых дисперсионная среда совпадает по своей природе с субфазой, по которой происходит растекание [44, 45].

Высокоскоростная съемка показала, что процесс растекания капли типичной 50%-ной эмульсии н-пентадекана в воде, стабилизированной Tween 80, в целом, состоит из трех стадий. Типичная картина первых двух из них представлена на рис. 15. Снимки (а) и (б) отражают начальную стадию процесса распространения капли эмульсии по поверхности воды, сразу после касания капли поверхности. Вплоть до кадра (д) имеет место стационарный процесс изотропного растекания жидкости (яркий белый круг в центре снимков) и образование единичной волны вокруг центрального пятна. Переход от снимка (д) к снимку (з) показывает, что стационарный процесс сменяется резко выраженной неустойчивостью, которая развивается в форме отдельных потоков и принимает вид «пальцев», фибрилл или цветка. Это явление аналогично распаду капли, описанному в ряде работ, посвященных неустойчивости пятна раствора ПАВ на жидкой подложке (например, [40, 41, 46, 47]). Заключительная, третья стадия процесса мо-



Рис. 16. Стадии растекания эмульсии пентадекана в 1%-ном водном растворе гидроксипропилцеллюлозы по поверхности воды.

жет состоять в некотором «стягивании» (уменьшении площади) образовавшего пятна.

Введение в водную фазу той же эмульсии 1%ной гидроксипропилцеллюлозы качественно не изменяет общей картины растекания, обсужденной выше, но позволяет выявить некоторые важные детали (рис. 16). Во-первых, присутствие полимера позволяет более отчетливо диагностировать усадку центрального ядра капли, связанное с массопереносом сплошной среды в фибриллярные образования [кадры (д-ж)]. Во-вторых, зафиксировать полную трансформацию центрального ядра в сгусток фибриллярных струй [кадр (3)]. Судя по появлению темного фона в местах искажения линейности струй и формированию светлого ореола на периметре растекшейся капли, можно полагать, что струи образованы неполярной фазой – пентадеканом.

Для понимания кинетики динамических процессов, происходящих на границе раздела фаз, важна оценка характерных времен отдельных стадий общего процесса. Первая стадия происходит за время порядка 0.1 с и скорость этого процесса не меньше 100 мм/с, т. е. это действительно взрыв.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

При этом интенсивность движения фронта распространения капли столь велика, что возникающая волна может прорвать слой воды и достичь дна чашки Петри.

Распространение чистого *н*-пентадекана по поверхности воды с образованием пятна конечного размера происходит за время порядка десятков секунд и завершается образованием стабильной линзы на поверхности воды. Очевидно, что движение чисто масляного слоя обусловлено градиентом поверхностного натяжения (эффектом Марангони). Роль эффекта Марангони доказывается тем, что если вместо чистой воды в подложку ввести ПАВ в количестве, эквивалентном его концентрации в капле, то из-за отсутствия градиента поверхностного натяжения растекания капель не происходит.

Однако наблюдаемая высокая скорость распространения капли эмульсии означает, что при взрыве высвобождается значительная энергия, благодаря которой распространение капли резко ускоряется [44]. Как и в описанных в литературе случаях при распространении мицеллярных растворов ПАВ по поверхности водной субфазы, в данном случае происходит разрушение капель дисперсной фазы. При этом механическое взаимодействие движущегося слоя с подложкой и воздухом приводит к потере устойчивости и образованию структур, подобных показанным на рис. 15 и 16.

По-видимому, определяющим механизмом в рассматриваемом случае является распад на макрофазы, а источником выделяющейся значительной энергии и самого взрыва является разрушение межчастичных взаимодействий в эмульсиях вследствие потери размерности, т. е. 3D–2D перехода. О роли такого перехода упоминается в связи с наблюдаемым образованием регулярных двумерных структур наночастиц при испарении растворителя [49]. Можно полагать, что именно переход данного рода сопряжен с выделением значительной энергии, приводящей к взрывному распаду эмульсии.

Таким образом, в данном процессе существенную роль должна играть исходная структуры дисперсной фазы, зависящая от концентрации. Действительно, в опытах с относительно разбавленными эмульсиями наблюдается быстрое (за время порядка 0.01 с) удаление водной дисперсионной среды с возникновением капиллярных волн; при этом растекание масляного слоя происходит в соответствии с механизмом Марангони [45]. С увеличением концентрации начинает реализовываться взрывной механизм растекания на начальной стадии фазового распада, причем чем меньше размер капель дисперсной фазы, тем при более низких концентрациях эмульсии наблюдается взрыв.

Эти экспериментальные данные подтверждают представление о том. что взрывной характер растекания обусловлен выделением свободной энергии межчастичного взаимодействия в эмульсии при фазовом распаде и 3D–2D переходе. При этом следует учесть, что концентрированные эмульсии являются вязко-пластичными средами [48, 49], и для того, чтобы фазовый распад мог начаться, напряжения, обусловленные эффектом Марангони, должны быть выше предела текучести.

При растекании разбавленных водных растворов полимера по водной субфазе образуется вязкоупругий мономолекулярный слой концентрированного раствора полимера, который плохо растворим в воде. Это следует, в частности, из прямых измерений частотных зависимостей компонент комплексного двумерного модуля упругости слоя, осуществленных на разработанном авторами новом реометре. При контакте капли прямой эмульсии с водной поверхностью вначале происходит взрывное растекание масляной фазы. Движущей силой этого эффекта является фазовый распад, приводящий к переходу от трехмерной структуры к двумерной пленке, и потеря размерности сопровождается значительным выделением энергии. Дальнейшее распространение масляной фазы происходит в соответствии с эффектом Марангони. Заключительной стадией процесса растекания является фибриллизация струй неполярной фазы на межфазной границе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куличихин Валерий Григорьевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8989-866X

Малкин Александр Яковлевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-7065-7898

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1960. С. 181.
- 2. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. С. 388.
- Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. Ch. 6. P. 139. doi 10.1002/0470856424.ch6
- Noskov B.A., Loglio G., Miller R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 168. N 1–2. P. 179. doi 10.1016/j.cis.2011.02.010
- 5. Miller R. // Thesis of 17th ESC in Varna. Bulgaria, 2019.
- Миляева О.Ю., Рафикова А.П., Носков Б.А. // Сб. тезисов 30-го Российского симпозиума по реологии, Тверь, 2021. С. 13.
- Fundamentals of interface and colloid science. Liquid– fluid interfaces / Ed. J. Lyklema. London: Academic Press, 2000. Vol. 3. P. 2.1

- Krägel J., Derkatch S.R., Miller R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 144. P. 38 doi 10.1016/j. cis.2008.08.010
- 9. Деркач С.Р., J. Krägel J., Miller R. // Коллоид. ж. 2009. Т. 78. № 1. С. 5; Derkach S.R., Krägel J., Miller R. // Colloid J. 2009. Vol. 71. N 1. P. 1 doi 10.1134/ S1061933X09010013
- Scriven L.E. // Chem Eng. Sci. 1960. Vol. 12. P. 98 doi 10.1016/0009-2509(60)87003-0
- Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Френкин Э. И. Семаков А.В. // Коллоид. ж. Т. 81. № 6. С. 717; Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya., Frenkin E.I., Semakov A.V. // Colloid J. 2019. Vol. 81. N 6 P. 681. doi 10.1134/ S1061933X19060097
- Attard P. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2014. Vol. 223. P. 893. doi 10.1140/epjst/e2013-01817-0
- Tyrrell J.W.G., Attard P. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. N 17. P. 176104 doi 10.1103/PhysRevLett.87.176104
- Du Z.P., Bilbao-Montoya M.P., Binks B.P, Dickinson E., Ettelaie R., Murray B.S. // Langmuir. 2003. Vol. 19. N 8. P. 3106. doi 10.1021/LA034042N
- Attard P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 104.
 P. 75. doi 10.1016/s0001-8686(03)00037-x
- Zhang X.H., Maeda N., Craig V.S.J. // Langmuir. 2006. Vol. 22. N 11. P. 5025. doi 10.1021/la0601814
- Jin F., Ye X., Yo Wu C. // J. Phys. Chem. (B). 2007. Vol. 111. N 46. P. 13143 doi 10.1021/jp0771901
- Steitz R., Gutberlet T., Hauss T., Kløsgen B., Krastev R., Schemmel S., Simonsen A.C., Findenegg G.H. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 2409. doi 10.1021/ LA026731P
- Borkent B.M., Dammer S.M., Schönherr H., Vancso G.J., Lohse D. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. P. 204502. doi 10.1103/PhysRevLett.98.204502
- Seddon J.R.T., Lohse D. // J. Phys. Condens. Matter. 2011. Vol. 23. P. 133001 doi 10.1088/0953-8984/23/13/133001
- Jia W., Ren S., Hu B. // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. Vol. 8. P. 5828.
- Fang H.P., Hu J. // Nucl. Sci Tech. 2006. Vol. 17. N 2. P. 71. doi 10.1016/S1001-8042(06)60015-8
- Zhang L. J., Chen, Li Z.X., Fang H.P., Hu J. // Sci. China (G). 2008. Vol. 51. N 2. P. 219. doi 10.1007/ s11433-008-0026-5
- 24. Higashitani K., Oshitani J. and Ohmura N. // Colloids and Surfaces (A). 1996. Vol. 109. P. 167. doi 10.1016/0927-7757(95)03483-8
- Colic M., Morse D. // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 783. doi 10.1021/LA970979A
- Vehmas T. Makkonen L. // ACS Omega. 2021. Vol. 6. P. 8021. doi 10.1021/acsomega.0c05384
- 27. де Жен. П-Ж. // Усп. физ. наук. 1987. Т. 151. № 4. С. 619. doi 10.3367/UFNr.0151.198704c.0619; De

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

Gennes P.G. // Rev. Mod. Phys. 1985. Vol. 57. P. 827. doi 10.1103/RevModPhys.57.827

- Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. // Book of Abstr. V Int. Conf. on Colloid Chem. and Physicochem. Mechanics. St. Petersburg, 2018. P. 55
- 29. 29 Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
- Oron A., Davis S.H., Bankoff S.G. // Rev. Mod. Phys. 1997. Vol. 69. N 3 P. 931. doi 10.1103/ REVMODPHYS.69.931
- Blake T.D. // J. Coll. Interface Sci. 2006. Vol. 299. N 1. P. 1 doi 10.1016/j.jcis.2006.03.051
- 32. Fedorchenko A.I., Wang An-B., Wang Yi-H. // Phys. Fluids. 2005. Vol. 17. N 9. P. 093104. doi 10.1063/1.2038367
- Song M., Tryggvason G. // Phys. Fluids. 1999. Vol. 11. P. 2487. doi 10.1063/1.870113
- Lamb H. Sir: A Treatise on the Mathematical Theory of the Motion of Fluids. London: University Press, 1932. P. 258.
- Семаков А.В., Куличихин В.Г., Малкин А.Я. // Коллонд. ж. 2017. Т. 79. Т. 2. С. 227; Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. // Colloid J. 2017. Vol. 79. N 2 P. 278. doi 10.1134/S1061933X17020144
- Berg S. // Phys. Fluids. 2009. Vol. 21. P. 032105 doi 10.1063/1.3086039
- Vernay C., Ramos L., Ligoure C. // Phys. Rev. Lett. 2015. Vol. 115. N 19. P. 198302. doi 10.1103/ PhysRevLett.115.198302
- Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Subbotin A.V., Kotomin S.V., Malkin A.Ya. // Polymers. 2018. Vol. 10. N 8. P. 856. doi 10.3390/polym10080856
- Starov V.M., de Ryck A., Velarde M.G. // J. Colloid Interface Sci. 1997. Vol. 190. P. 104. doi 10.1006/ jcis.1997.4863
- 40. Afsar-Siddiqui A.B., Luckham P.F., Matar O.K. // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 106. P. 183. doi 10.1016/s0001-8686(03)00111-8
- Lee K.S., Starov V.M. // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 314. P. 631. doi 10.1016/j.jcis.2007.06.009
- Lee K.S., Ivanova N., Starov V.M., Hilal N., Dutschk V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 144. P. 54. doi 10.1016/j.cis.2008.08.005
- Roche M., Li Zh., Griffiths I., Saint-Jalmes A., Stone H.A. // ArXiv. Physics. 2010. doi 10.48550/ arXiv.1010.3236
- Семаков А.В.,, Куличихин В.Г., Малкин А.Я. // Коллонд. ж.. 2017. Т. 79. № 3. С. 363; Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. // Colloid J. 2017. Vol. 79. N 3. P. 363. doi 10.1134/S1061933X17030139

КУЛИЧИХИН и др.

- 45. Sanatkaran N., Kulichikhin V. Malkin A., Foudazi R. // Langmuir. 2018. Vol. 17. N 34. P. 10974. doi 10.1021/ acs.langmuir.8b01435
- 46. Troian S.M., Wu X.L., Safran S.A. // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 62. P. 1496. doi 10.1103/ PhysRevLett.62.1496
- Hamraoui A., Cachile M., Poulard C., Cazabat A.M. // Colloids Surf. (A). 2001. Vol. 250. P. 215. doi 10.1016/j. colsurfa.2003.12.035
- Ojha S., Beppler B., Dong H., Matyjaszewski K., Garoff S. Bockstaller M.R. // Langmuir. 2010. Vol. 26. P. 13210. doi 10.1021/la1019372
- Foudazi R., Qavi S., Masalova I., Malkin A.Ya. // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. Vol. 220. P. 78. doi 10.1016/j.cis.2015.03.002

Some Dynamic Properties of the Interface

V. G. Kulichikhin*, A. Ya. Malkin, A. A. Maklakova, and A. V. Semakov

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia *e-mail: klch@ips.ac.ru

Received March 10, 2022; revised March 10, 2022; accepted March 15, 2022

By means of original technique, two dynamic effects on interfacial border are considered: viscoelasticity and spreading. The first effect was realized with a help of new interfacial rheometer by means of measuring the time and frequency dependences of the complex dynamic modulus for polymer solutions. The second one is analyzed by study of spreading features of multicomponent drop (solution or emulsion) onto interface. The obtained results are considered with using a majority of publications in scientific literature.

Keywords: interface, 2D viscoelasticity, Marangoni effect, phase decomposition, explosive spreading, instability

668