

Механизмы зародышеобразования в пересыщенных растворах

Механизмы процессов зарождения кристаллов в растворах до сих пор до конца не выяснены, что объясняется недостаточной изученностью структурных особенностей растворов.

Существуют две принципиальные модели гомогенного зародышеобразования в растворах, одну из которых можно условно назвать флуктуационной (ФМЗ), а другую – кластерной (КМЗ) – в соответствии с тем, что в каждой из них принимается в качестве первоисточника образования зародышей.

Согласно ФМЗ, базирующейся на термодинамических принципах [1, 2], зародыши возникают в результате флуктуаций концентрации раствора, т.е. непосредственным источником зародышей являются флуктуационные скопления молекул растворенного вещества – локальные области раствора объемом V_f с повышенной концентрацией $C_f > C_m$, где C_m – концентрация в основном, не подверженном флуктуациям объеме раствора – матрице. В общем случае флуктуации приводят к образованию кластеров различного объема V_c . Кластеры с $V_c < V_{c(cr)}$, где $V_{c(cr)}$ – некоторый критический объем, сразу же распадаются на исходные молекулы. Кластеры с $V_c > V_{c(cr)}$ становятся устойчивыми зародышами, продолжающими рост. Кластеры с $V_c = V_{c(cr)}$ (критические зародыши) находятся в состоянии неустойчивого равновесия: они распадаются либо превращаются в устойчивые зародыши.

Согласно КМЗ, рассматривающей процессы зародышеобразования, прежде всего, на молекулярном уровне [3–9], зародыши образуются из кластеров, которые, в свою очередь, возникают из флуктуационных скоплений. Особенность КМЗ заключается в том, что она допускает для кластеров с $V_c < V_{c(cr)}$ возможность некоторого времени жизни, в течение которого кластеры способны изменяться в своем объеме, уменьшаясь вплоть до полного распада либо увеличиваясь вплоть до перехода в устойчивые зародыши [5–8]. Считается, что кластеры изменяются в объеме либо за счет присоединения к ним отдельных молекул растворенного вещества из матрицы или же отрыва от них

отдельных молекул и их перехода в матрицу [5, 6] либо за счет объединения кластеров в ходе взаимных столкновений [5–7].

Итак, в рамках ФМЗ зародышеобразование осуществляется по единственному механизму – путем образования зародышей непосредственно из флуктуационных скоплений и, соответственно, интенсивность зародышеобразования описывается следующим уравнением [2]:

$$J_{nf} = N_{fn} v_{fn} \quad (1)$$

где N_{fn} – концентрация флуктуационных скоплений, способных осуществлять переходы в устойчивые зародыши, v_{fn} – средняя частота этих переходов.

В свою очередь, в рамках КМЗ зародышеобразование осуществляется по двум механизмам – путем взаимодействия кластеров с молекулами, находящимися в матрице, и путем взаимодействия кластеров друг с другом, и, соответственно, интенсивность зародышеобразования описывается следующими двумя уравнениями – по аналогии с (1):

$$J_{n/cm} = N_{cm} v_{cm} \quad (2)$$

$$J_{n/cc} = N_{cc} v_{cc} \quad (3)$$

где N_{cm} и N_{cc} – концентрации кластеров, способных осуществлять переходы в устойчивые зародыши по каждому из двух механизмов; v_{cm} и v_{cc} – средние частоты этих переходов.

Все рассмотренные выше механизмы вносят свой определенный вклад в общий процесс зародышеобразования, причем, величина этого вклада в той или иной мере увеличивается с пересыщением σ . При низком σ ни один из механизмов не действует. Это объясняется низким уровнем флуктуаций, в результате чего возникающие кластеры имеют малый объем, а также медленным ростом возникших кластеров за счет присоединения к ним молекул из матрицы. По мере повышения σ уровень флуктуаций повышается, однако все еще остается недостаточно высоким для образования зародышей из флуктуационных скоплений (он резко возрастает лишь вблизи предельного пересыщения σ_{cr}) [2]. Также недостаточно большим остается объем кластеров, растущих за счет присоединения к ним молекул из матрицы. Поэтому даже при умеренном σ по-прежнему бездействуют механизмы образования зародышей из флуктуационных скоплений, а также из кластеров, взаимодействующих с молекулами. Вместе с тем становится возможным образование зародышей в результате взаимодействия кластеров друг с другом. При более высоком σ начинает действовать механизм взаимодействия кластеров с молекулами, поскольку кластеры настолько увеличиваются в объеме, что их переход в зародыши становится возможным при присоединении к ним сравнительно небольшого числа молекул. Наконец, при σ , близком к σ_{cr} , вступает в действие механизм образования зародышей из флуктуационных скоплений, резко активизируясь наряду с другими механизмами.

Таким образом, согласно рассмотренным механизмам, зародышеобразование может иметь место лишь при сравнительно высоком σ . Однако эксперименты показывают [10, 11], что первые немногочисленные зародыши часто появляются при довольно низком σ и их количество постепенно увеличивается с повышением σ до тех пор, пока не приблизится граница σ_{cr} , где зародышеобразование становится лавинообразным.

Зарождение кристаллов при низком σ можно объяснить, исходя из предположения о существовании еще одного, до сих пор не учитывавшегося механизма зародышеобразования – путем взаимодействия ранее образовавшихся кластеров с $V_c < V_{c(cr)}$ с флуктуационными скоплениями. Возможность такого взаимодействия обусловлена непрерывной миграцией кластеров в объеме раствора и неоднородностью пространственно-временного распределения флуктуаций, в результате чего местоположение флуктуаций, возникающих в период миграции кластеров, может случайным образом совпадать с местоположением кластеров. Как следствие, кластеры способны существенно укрупняться за счет присоединения к ним молекул из флуктуационных скоплений. Взаимодействие кластеров с флуктуационными скоплениями является наиболее вероятным механизмом образования зародышей при низком пересыщении ($\sigma \ll \sigma_{cr}$), поскольку вероятность действия других механизмов крайне мала.

Так, на первый взгляд, казалось бы, что кристаллы могут зарождаться за счет их взаимодействия друг с другом с не меньшим успехом, чем за счет их взаимодействия с флуктуациями. Действительно, в первом случае, зародыши образуются, когда суммарное число молекул в обоих кластерах больше числа молекул в зародыше. Аналогично, во втором случае, зародыши образуются, когда суммарное число молекул в кластере и молекул растворенного вещества во флуктуационном скоплении больше числа молекул в зародыше. Поэтому даже при умеренном σ велика вероятность того, что каждый акт взаимодействий того и другого типа будет приводить к образованию зародышей. Однако, частота актов взаимодействий каждого типа будет различной. Так как число флуктуационных скоплений гораздо больше числа возникающих из них кластеров, то вероятность взаимодействия кластеров с флуктуациями также гораздо больше вероятности взаимодействия кластеров друг с другом. Как следствие, с повышением σ сначала вступает в силу механизм взаимодействия кластеров с флуктуациями, а затем – механизм взаимодействия кластеров друг с другом.

Интенсивность зародышеобразования, осуществляемого за счет взаимодействия кластеров с флуктуациями, может быть описана следующим уравнением:

$$J_{n/cf} = N_f N_c v_{cf} \quad (4)$$

где N_f – концентрация флуктуационных скоплений, N_c – концентрации кластеров, v_{cf} – средняя частота взаимодействия кластеров с флуктуационными скоплениями, приводящего к образованию зародышей.

Таким образом, можно говорить о правомерности существования так называемой флуктуационно-кластерной модели зародышеобразования (ФКМЗ), учитывающей все четыре механизма зарождения кристаллов. Эта модель оставляет за кластерами доминирующую роль в процессе зародышеобразования и в то же время не умаляет роли флуктуаций в этом процессе: они являются причиной образования кластеров, а также зародышей – либо непосредственно из флуктуационных скоплений, либо за счет объединения ранее возникших кластеров с вновь возникающими флуктуационными скоплениями.

В рамках ФКМЗ интенсивность зародышеобразования описывается следующим обобщенным уравнением:

$$J_n = J_{n/cf} + J_{n/cc} + J_{n/cm} + J_{n/f} \quad (5)$$

На рисунке схематично показан рост интенсивности зародышеобразования J_n с пересыщением σ , для различных значений которого указаны механизмы

зародышеобразования, относительная активность действия которых является наибольшей.

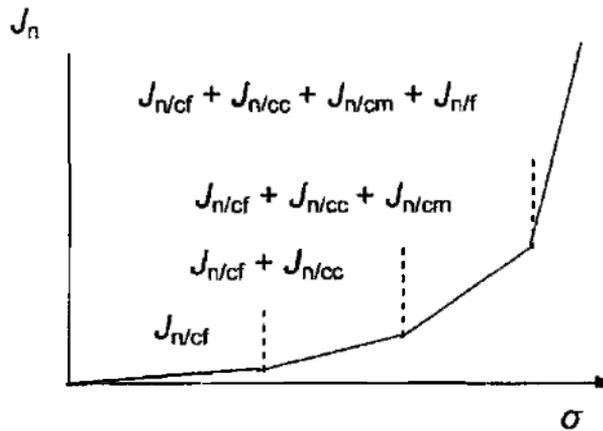


Рис. Зависимость интенсивности зародышеобразования от пересыщения раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. – М., 1972. – 480 с.
2. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация жидкостей. – М., 1984. – 232 с.
3. Асхабов А.М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса. – Л., 1984. – 168 с.
4. Асхабов А.М., Рязанов М.А. // Докл. Акад. наук (Россия), 1998, т. 362, № 5. – С. 630–633.
5. Королев С.П., Санакоев В.В. // Литье и металлургия, 1999, № 1. – С. 53–54.
6. Мирзоев Ф.И., Шелелин Л.А. // Письма в ЖЭТФ, 2002, т. 28, вып. 1. – С. 15–22.
7. Мелихов И.В., Козловская Э.Д., Кутелов А.М. и др. Концентрированные пересыщенные растворы. – М., 2002. – 456 с.
8. Трейеус Е.Б. // Кристаллография. 2002, т. 47, № 6. – С. 1144–1148.
9. Tolochko N.K., Myaldun A.Z. In: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting 2003, Minsk, Belarus, May 20–23, 2003, Ed. V.E. Vorisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2003. – P. 419–424.
10. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. – М., 1969. – 344 с.
11. Ньелт Я. Кристаллизация из растворов. – М., 1974. – 152 с.

S U M M A R Y

The role of different mechanisms of nucleation in supersaturated solutions is considered including fluctuation mechanism as well as mechanisms of cluster-molecule and cluster-cluster interactions. It is supposed that nucleation, taking place at comparatively low supersaturation, is conditioned by particular mechanism of cluster-fluctuation interaction.

Поступила в редакцию 2.12.2004