ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

tllung

Шишулин Александр Владимирович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА МАЛЫХ ОБЪЕМОВ БИНАРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

Специальность 1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Федосеев Виктор Борисович

Нижний Новгород – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ4							
1. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ФАЗОВЫХ							
ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА: АНАЛИЗ							
ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ19							
1.1. Влияние размерных факторов и морфологии на фазовые превращения							
в однокомпонентных системах: литературные данные							
1.2. Влияние размерных факторов и морфологии на фазовые превращения							
в бинарных системах: литературные данные							
1.3. Применение термодинамического подхода в случае систем малого							
объема56							
2. РАСЧЕТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ							
РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОГО							
ОБЪЕМА62							
2.1. Термодинамическая модель фазовых равновесий в каплях							
расслаивающихся растворов со структурой <i>core-shell</i> 62							
2.2. ө-диаграммы							
2.3. Методы параметрического описания формы							
3. ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМА КАПЕЛЬ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ НА							
СОСТАВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ ПРИ							
РАССЛАИВАНИИ							

4.	Ο	РОЛИ	ИСХОДНОГО	COCTA	ВА КАПІ	ЕЛЬ МАЛ	ΙΟΓΟ	
ОБ	ЬЕМА						87	
5.	ВЛИ	яние	МОРФОЛОГИИ	КАПЕЛЬ	МАЛОГО	ОБЪЕМА	HA	
РАВНОВЕСНЫЙ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИ РАССЛАИВАНИИ92								
3AI	ключ	ЕНИЕ					.102	
СП	ИСОК	ЛИТЕРА	ТУРЫ				104	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Многокомпонентные системы малого объема с фазовыми превращениями в твердом и жидком состояниях (наночастицы, гибридные функциональные материалы, капли), а также содержащие включения таких структур в микро- и наноразмерных порах твердых матриц, имеют широкий набор технологических приложений и являются актуальным объектом исследования на стыке физики конденсированного состояния, физической химии и технологии материалов. Значительный интерес к особенностям фазовых превращений в свободных каплях или каплях, обусловлены локализованных подложках, интенсивным на развитием жидкофазных технологий получения материалов, включая комплекс спрейтехнологий [1,2], а также аддитивных технологий с участием жидкой фазы [3,4]. При этом характер распределения капель по размерам в ансамбле также может быть управляемым [5], распределения могут иметь сложный би- и полимодальный характер [6,7], а эволюция таких ансамблей при определенных условиях может реализовываться в виде массопереноса специфического характера (от крупных капель к малым, т.н. «неоствальдовское поведение») [8].

Пористные гибридные материалы с включениями многокомпонентных жидких систем в порах малого объема служат основной, например, перспективных бронепакетов с повышенной энергопоглощающей способностью [9], матриц нанореакторов [10], высокоэффективных материалов [11], материалов-моделей биологических теплоизоляционных

тканей [12] и колонок для жидкостной и газожидкостной хроматографии [13], сред с управляемым характером распространения тепловых фононов [14], а также ряда биомедицинских технологий [15,16]. Формирование подобных пористых структур возможно на начальных этапах электроимпульсного или лазерного спекания нанопорошковых материалов [17,18], а также в процессе фотополимеризации в присутствии порообразующего агента [13]. При этом нелинейные распределения пор по размерам могут быть управляемыми, стенки пор могут быть функционализированы [19], а современные методы получения пористых структур позволяют достигнуть величин удельных площадей поверхности до нескольких тысяч м³/г [20-22].

Свойства получаемых таким образом материалов определяются фазовым составом капель растворов (или капель растворов, локализованных в порах), который в случае микро- и наноразмерных пор обладает рядом характерных особенностей. Эти особенности проявляются в существенной зависимости термодинамических характеристик фазовых превращений (температур, давлений), равновесного состава сосуществующих фаз (в частном случае взаимных растворимостей компонентов) и характера их изменения при росте температуры и давления от геометрических характеристик межфазных границ (размера и формы частиц и капель), а также ряда других факторов. При этом данные особенности имеют общий характер, проявляясь в одно-, двух- и многокомпонетных системах различной химической природы с различной природой фазовых превращений. В частности, в случае однокомпонентных

систем зависимости температур фазовых переходов I и II родов (плавления, кристаллизации, магнитных превращений (переходов между ферромагнитным и парамагнитным состояниями), перехода в сверхпроводящее состояние и т.д.) представлены в литературе как в виде целого ряда теоретических моделей, верифицированных экспериментально, так и в виде значительного набора экспериментальных данных. Физически подобные зависимости обусловлены существенным ростом доли атомов, локализованных в приповерхностном слое и обладающих отличными от атомов «в объеме» характеристиками, при уменьшении характерного размера частицы до нанометровых значений и «усложнении» ее геометрических характеристик (росте величины удельной площади поверхности). Отметим, что, поскольку высокие величины удельных площадей поверхности достижимы также и в мезопористых материалах, зависимости температур фазовых переходов, характерные для наночастиц, проявляются также и для пористых сред, при этом сами рассматриваемые образцы могут иметь макроскопический размер. Подобные зависимости были продемонстрированы нами ранее на примере зависимостей температур Кюри ряда ферромагнитных материалов [23,24], а также температур плавления некоторых металлов от морфологии пор.

В двух- и многокомпонентных системах представленные в литературе немногочисленные оценки могут едва ли быть сопоставленными между собой для формирования общей картины явления в силу существенных различий в методах описания, малой его детальности (преимущественно сводящегося к

зависимостям температур фазовых превращений от морфологии), узкого класса рассматриваемых систем, ограниченных по преимуществу бинарными сплавами металлов и полуметаллов, а также в случае зависимостей от морфологии – узкого класса рассматриваемых геометрических структур без универсального способа их описания. Для подобных систем с фазовыми переходами в твердом состоянии [25-30] и переходом «твердое тело → [31.32] жидкость» нами был предложен термодинамический метод. позволивший предсказать, наряду с рассмотренными ранее, целый ряд других эффектов (влияние исходного состава, внешней среды. немонотонных зависимостей состава фаз от геометрических характеристик и т.д.). При этом разработанные методы учета морфологии системы позволяют в рамках единого набора параметров исчерпывающе описывать максимально широкий спектр возможных геометрических структур, включая структуры нерегулярной формы, образование которых характерно для множества неравновесных процессов [33,34]. Полученные результаты позволили предсказать набор «оптимальных» геометрических характеристик наночастиц системы Pt-Au, для которых особенности фазового состава приводят к значительному повышению активности каталитической реакций В ряде гидрирования, а также характеристики морфологии частиц системы Bi-Sb (одной из наиболее эффективных термоэлектрических систем для условий низких температур, имеющей потенциальные приложения как материал для термоэлектрических генераторов космических модулей), при которых происходит скачкообразное

падение фононной составляющей коэффициента теплопроводности наночастиц, способствующее росту КПД термоэлектрического преобразования энергии [30,35].

Следует отметить, что для органических и полимер-содержащих систем описание подобных эффектов в работах других авторских коллективов практически не представлено, что касается как описания самой сущности эффектов, так и области размеров структур для их реализации. В случае полимер-содержащих систем следует ожидать существенного смещения последней в сторону больших размеров в сравнении с аналогичной областью для металлических систем и органических растворов, не содержащих полимерного компонента.

Целью работы является: создание термодинамической модели, описывающей влияние состава и морфологии границ раздела органических расслаивающихся систем малого объема на фазовые равновесия и анализ основных закономерностей на примере ряда бинарных смесей. Для достижения данной цели в работе поставлены следующие задачи:

1) разработка и выбор методов параметрического описания морфологии границ раздела для систем, представляющих собой капли расслаивающихся растворов со структурой *core-shell*;

2) установление области характерных размеров капель, в которой реализуются зависимости фазовых равновесий от объема, исходного состава и морфологии границ раздела;

3) моделирование и анализ влияния объема капель расслаивающихся растворов на взаимную растворимость компонентов и термодинамическую устойчивость образующихся при расслаивании фаз; установление механизмов, управляющих полученными закономерностями;

4) моделирование и анализ влияния исходного состава капель расслаивающихся растворов на особенности состава образующихся при расслаивании фаз, а также на характер зависимостей состава от объема капли; установление механизмов, управляющих полученными закономерностями;

5) моделирование и анализ влияния морфологии капель расслаивающихся растворов на взаимную растворимость компонентов и термодинамическую устойчивость образующихся при расслаивании фаз; установление механизмов, управляющих полученными закономерностями.

Положения, выносимые на защиту сформулированы в цели и задачах работы, научной новизне, а также в Заключении.

Научная новизна данной работы состоит в следующем:

 для органических и полимерных систем выполнено моделирование фазовых равновесий в каплях малого объема;

2) для полимерсодержащих систем установлены области размеров капель, при которых фазовые равновесия зависят от объема и морфологии;

3) для капель малого объема расслаивающихся полимерсодержащих систем получены качественные зависимости взаимных растворимостей компонентов

от объема капли и температуры. Также продемонстрирована возможность образования в подобных системах нескольких вариантов метастабильных фаз, а также выявлены характерные температурные области их существования;

4) выявлен и проанализирован эффект, заключающийся в том, что при расслаивании смесей различного исходного состава в каплях малого объема состав образующихся фаз зависит от исходного состава смеси. Зависимости состава образующихся фаз от размера капли также различаются при различном исходном составе смеси. Данный эффект обусловлен существованием нескольких возможных механизмов понижения функции Гиббса системы;

5) качественные зависимости влияния морфологии получены капель расслаивающихся систем на равновесный состав образующихся при расслаивании фаз и их термодинамическую устойчивость. Продемонстрирована возможность реализации нелинейных и немонотонных зависимостей взаимных растворимостей компонентов от размера и формы капли, обусловленных конкуренцией различных механизмов понижения функции Гиббса системы.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов приведенных в работе теоретических исследований обеспечивается оптимальным выбором физико-химических моделей, учитывающих основные свойства исследуемых систем, ИХ внутренней непротиворечивостью, согласованностью с существующими В литературе теоретическими И экспериментальными данными.

При увеличении объема рассматриваемых структур до макроскопического полученные в рамках модели зависимости гладко переходят в представленные в литературе зависимости для макроразмерных фаз.

Части представленного диссертационного исследования составили РФФИ содержание успешно завершенных проектов 18-08-013-56-a («Исследование роста фрактальных нано- и микроструктур на поверхности 18-43-520034-р поволжье а твердого тела»). ("Реализация процессов самоформирования пористых структур при создании 3D-объектов, состоящих ИЗ монолитных И пористых областей, методами оптической стереолитографии"), а также проекта РНФ 15-13-00137-П.

Соответствие диссертационного исследования паспорту научной специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Диссертационное исследование по поставленным целям, решенным задачам и полученным результатам соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности.

Апробация результатов работы. Представленные в настоящей работе результаты обсуждались автором в период с 2015 по 2021 г. на семинарах в Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Институте физики микроструктур

Российской Академии наук и Институте металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, а также лично докладывались на 9 международных и 5 всероссийских конференциях, в их число входят:

- CHAOS 2021: 14th Chaotic Modeling and Simulation International Conference (Афины, Греция, 8-11 июня 2021 г.);
- VIII и IX Международные конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов" (Москва, Россия, 5-8 ноября 2019 г. и 22-26 ноября 2021 г.);
- XVIII Международная конференция «Алгебра, теория чисел и дискретная геометрия», посвященная 100-летию со дня рождения профессоров Б.М. Бредихина, В.И. Нечаева и С.Б. Стечкина (Тула, Россия, 23-26 сентября 2020 г.);
- XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" ("Крестовские чтения") (Иваново, Россия, 7-11 октября 2019 г.);
- XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры - 2019" (Нижний Новгород, Россия, 16-21 сентября 2019 г.);
- I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, Россия, 18-20 февраля 2019 г.);

- Международная конференция "Фазовые равновесия и прочность кристаллов-2018» (ФППК-2018) (Черноголовка, Россия, 29 октября-2 ноября 2018 г.);
- Кластер конференций "Solvation. Crystallization. Smart Materials" (XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Х Международная научная конференция. Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Международный симпозиум «Умные материалы») (Суздаль, Россия, 1-6 июля 2018 г.).

Личный вклад автора в получение результатов. Автор внес определяющий вклад в получение основных результатов диссертационной работы на всех ее этапах: участвовал в постановке и решении теоретических задач, обосновании применяемых моделей, обсуждении и интерпретации результатов расчетов, а также подготовке работ к печати.

Публикации. Оригинальные результаты по теме диссертационного исследования представлены в 20 публикациях, из которых 10 – в рецензируемых научных изданиях, входящих в ведущие международные базы данных Scopus и WebofScience, 2 – главы в коллективных монографиях, индексируемых в Scopus, и 8 – материалы конференций.

Статьи.

 Shishulin, A.V. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of molecular liquids. - 2019. - V. 278. - P. 363-367.

Шишулин, А.В. О взаимной растворимости компонентов каталитической системы Pt-Au в частицах субмикронного размера / А.В. Шишулин,
 В.Б. Федосеев // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – Вып. 3. – С. 334-338.

 Шишулин, А.В. Особенности фазовых превращений растворов полимеров в деформируемых пористых матрицах / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2019. – Т. 45. – Вып. 14. – С. 10-12.

4. Шишулин, А.В. Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина
// Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276.

Шишулин, А.В. Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr
 А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388.

6. Шишулин, А.В. Полимерные растворы в порах деформируемых матриц:
фазовые переходы, индуцированные деформацией пористого материала /
А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90.
– Вып. 3. – С. 358-364.

7. **Shishulin, A.V.** Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // J. eng. phys. thermophys. – 2020. – V. 93. – I. 4. – P. 802-809.

 Шишулин, А.В. Особенности влияния исходного состава органических расслаивающихся смесей в микроразмерных порах на взаимную растворимость компонентов / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – Вып. 18. – С. 52-54.

9. Shishulin, A.V. The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on Si_x-Ge_{1-x} alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eur. phys. tech. j. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13.

10. Shishulin, A.V. One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.B. Shishulina // J. eng. phys. thermophys. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382.

Разделы в монографиях.

Shishulin, A.V. Phase equilibria in fractal *core-shell* nanoparticles of Pb₅(VO₄)₃Cl
 Pb₅(PO₄)₃Cl system: the influence of size and shape / A.V. Shishulin,
 A.A. Potapov, V.B. Fedoseev // Advances in artificial systems for medicine and
 education II. Ed. by Z. Hu, S. Petoukhov, M. He. – Springer, Cham 2020. – P. 403-413.

2. Shishulin, A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric

performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer proceedings in complexity. Ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Springer, Cham 2022. – P. 421-432.

Материалы конференций.

1. Шишулин, А.В. Об особенностях расслаивания жидких растворов в порах нанометрового размера, имеющих фрактальную форму / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Сборник тезисов докладов Кластера конференций "Solvation. Crystallization. Smart materials": Х международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Суздаль, 1-6 июля 2018 г. С. 70 (награжден дипломом за лучший доклад).

2. Шишулин, А.В. О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора Bi-Sb / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Сборник тезисов докладов Кластера конференций "Solvation. Crystallization. Smart materials": Х международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Суздаль, 1-6 июля 2018 г. С. 317-318.

3. Шишулин, А.В. Об особенностях фазовых диаграмм растворов полимеров в системах ограниченного объема / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Тезисы докладов I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 18-20 февраля 2019 г. С. 53.

4. Шишулин, А.В. Some properties of phase transitions in polymer solutions within strainable porous matrices / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Сборник трудов XVIII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры - 2019" (т. 2). Нижний Новгород, 16-21 сентября 2019 г. С. 143.

5. Шишулин, А.В. Specific features of phase diagrams of liquid polymer solutions in systems of a limited volume / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // XII всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" ("Крестовские чтения"), тезисы докладов. Иваново, 7-11 октября 2019 г. С. 24.

6. Шишулин, А.В. On size- and shape-dependent mutual solubilities of liquid stratifying mixtures within fractal nanopores / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // XII всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" ("Крестовские чтения"), тезисы докладов. Иваново, 7-11 октября 2019 г. С. 24-25.

7. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // CHAOS 2021: 14th chaotic modeling and simulation international conference. Book of abstracts. Athens, Greece, 8-11 June 2021. P. 114-115..

8. Шишулин, А.В. Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr.

/ А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев / А.В. Шишулина // Сборник тезисов докладов Девятой международной конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов". Москва, 22-26 ноября 2021 г. С. 194.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации, содержащего 20 наименований, и списка литературы, содержащего 145 источников. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 41 рисунок.

1. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА: АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1. Влияние размерных факторов и морфологии на фазовые превращения

в однокомпонентных системах: литературные данные

Специфические особенности свойств частиц малого объема являются объектом интереса исследователей, по меньшей мере, с конца XIX в. [36]. Обзору накопленных результатов посвящены, например, классические монографии [37-40].

Интересный подход, позволяющий оценить величины температур плавления наночастиц произвольной морфологии, предложен авторами [41] *W.H. Qi* и *M.P. Wang*. В качестве базиса предложенной модели используются закономерности, установленные *J.H. Rose* [42,43] и соавторами на основе теории химической связи в твердых телах, позволившие аналитически получить известное эмпирическое соотношение

$$T_m = 0.032 \frac{E_{coh}}{k_B}.$$
(1)

Здесь T_m – температура плавления частицы, k_B – постоянная Больцмана, E_{coh} – энергия когезии частицы (под энергией когезии всюду ниже подразумевается величина энергии, необходимая для разрыва всех межатомных (межмолекулярных) связей в частице). Для металлического кристалла чистого

вещества произвольной формы с первым координационным числом, равным β , и энергией одной связи, равной E_{bond} , E_{coh} может быть оценена как

$$E_{coh} \Box \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4} 4\beta \alpha \frac{R^2}{r_{at}^2} + \beta \left(\frac{R^3}{r_{at}^3} - 4\alpha \frac{R^2}{r_{at}^2} \right) \right] E_{bond}, \qquad (2)$$

где r_{at} – атомный радиус, α – «коэффициент формы» частицы, численно равный отношению площади поверхности частицы к площади поверхности сферы равного объема, R – эффективный радиус (радиус сферы, объем которой равен объему рассматриваемого кристалла).

Уменьшение размера и/или «усложение» формы частицы приводит к возрастанию доли поверхностных атомов, обладающих отличным от атомов «в объеме» частицы числом химических связей. С учетом этого авторами получены следующие выражения, связывающие энергию когезии наноразмерной частицы, E_{coh}^{nano} , и макроразмерного кристалла, где доля приповерхностных атомов пренебрежимо мала в сравнении с их общим числом, E_{coh}^{bulk} :

$$E_{coh}^{nano} = E_{coh}^{bulk} \left(1 - 3\alpha \frac{r_{at}}{R} \right).$$
(3)

Из (3) с учетом (1) напрямую следует, что

$$T_m^{nano} = T_m^{bulk} \left(1 - 3\alpha \frac{r_{at}}{R} \right).$$
(4)



Рисунок 1 – Зависимости относительной температуры плавления T_m^{nano}/T_m^{bulk} для наночастиц олова (а), висмута (б), свинца (в) и индия (г) от обратного диаметра частицы D^{-1} (нм⁻¹). Величина $\alpha = 1.49$ соответствует частицам в форме тетраэдра. Точками представлены экспериментальные данные. Представленные результаты демонстрируют качественное соответствие между расчетными (ур. (4)) и экспериментальными данными.

Здесь T_m^{nano} и T_m^{bulk} – температуры плавления наноразмерной и макроскопической частиц соответственно. Среди использованных при

получении выражений (2) – (4) приближений отметим то, что частица неявно полагается свободной и находящейся в вакууме, концентрация дефектов структуры полагается нулевой, а энергия связи E_{bond} не отличается вблизи и вдали от поверхности частицы. Экспериментальная верификация полученной модели произведена на примере наночастиц олова, висмута, свинца и индия (см. рис. 1). Величина α =1.49 соответствует частицам в форме тетраэдра. Представленные на рис. 1 результаты демонстрируют качественное соответствие между расчетными (ур. (4)) и экспериментальными данными.

На рис. 2 представлены расчетные зависимости для температур плавления наночастиц олова и свинца различного эффективного диаметра от величины коэффициента формы *α*.



Рисунок 2 – Зависимости относительной температуры плавления T_m^{nano}/T_m^{bulk} для наночастиц олова (а) и свинца (б) от коэффициента формы α для частиц различного эффективного диаметра.

Аналогичный подход на основе расчета энергии когезии может быть также использован для оценки влияния морфологии наноразмерных частиц на температуры фазовых переходов и II рода, в частности, температуры перехода между ферромагнитным и парамагнитным состояниями (температуры Кюри). величины температуры Кюри наноразмерных Отклонение частиц ОТ «макроскопических» обусловлено значений ростом также доли приповерхностных атомов, обладающих отличными от атомов «в объеме» характеристиками (магнитными моментами, магнитными величинами обменных интегралов и констант магнитной анизотропии и др.) [44-46]. Например, C. Ling-fei, X. Dan и соавторами [47] на основе эмпирического соотношения между температурами Кюри наноразмерной частицы Т_с^{nano} и материала в макроскопическом состоянии T_C^{bulk}

$$\frac{T_C^{nano}}{T_C^{bulk}} = \frac{E_{coh}^{nano}}{E_{coh}^{bulk}}.$$
(5)

получено следующее выражение для температуры Кюри «свободных» наночастиц:

$$T_{C}^{nano} = \left(1 - \frac{6\eta}{\pi n^{1/3} C^{2/3} k^2}\right) T_{C}^{bulk}.$$
 (6)

Здесь *С* – число атомов в расчете на одну элементарную ячейку (4, 2 и 2 для ГЦК, ОЦК и ГПУ-кристаллов, соответственно), k – отношение между эквивалентным атомным радиусом и параметром решетки ($\sqrt{2}/4$, $\sqrt{3}/4$ и 1/2 для ГЦК, ОЦК и ГПУ-кристаллов, соответственно), n – число атомов в

наночастице, η – коэффициент формы наночастицы, численно равный отношению площади поверхности наночастицы и площади поверхности куба равного объема (в этом случае, в отличие от предыдущего (ур. 2-4), коэффициент формы для кубической наночастицы равен 1, а для сферической – 0.806). В свою очередь для наночастиц, локализованных на подложках, зависимость температуры Кюри от морфологии частицы описывается ур. (7):

$$T_{C}^{nano} = \left(1 - \frac{3\eta}{\pi n^{1/3} C^{2/3} k^2}\right) \left(1 - \mu \frac{T_{C}^{matrix}}{T_{C}^{bulk}}\right) T_{C}^{bulk}.$$
 (7)

Здесь T_C^{matrix} – температура Кюри матрицы, а μ – параметр, характеризующий «несоответствие» (*misfit*) между частицей и матрицей (для частиц, полностью когерентных матрице, μ =1, для частиц, полностью некогерентных матрице, μ =0). Результаты расчетов с использованием ур. (6) для свободных наночастиц кобальта, железа и никеля приведены на рис. 3.

Падение температуры Кюри наночастиц при уменьшении их объема и «усложнении» морфологии многократно наблюдалось экспериментально и представляет особенный интерес при рассмотрении вкупе с магнитокалорическими эффектами, заключающимися в самопроизвольном нагреве ферромагнитных частиц в переменных магнитных полях (за счет гистерезисных потерь, потерь на переориентацию вектора намагниченности и т.д.). Температура Кюри может быть задана с достаточной точностью за счет подбора частиц «оптимальной» морфологии, и в этом случае в переменных магнитных полях поддерживается приблизительно постоянная температура наночастиц в окрестности T_C^{nano} (точнее, колеблющаяся в окрестности T_C^{nano} , когда повышение температуры до температуры Кюри вызывает переход частицы в парамагнитное состояние и прекращение нагрева вследствие магнитокалорических эффектов. Затем температура частицы падает ниже T_C^{nano} , происходит обратный переход в ферромагнитное состояние и возобновление нагрева). Подобное явление лежит в основе метода магнитной гипертермии для лечения раковых опухолей. где ферромагнитные наночастицы с заданной температурой Кюри выступают в роли инвазивных агентов, вводимых в опухоль [48].



Рисунок 3 – Зависимость температуры Кюри T_C^{nano} наночастиц кобальта, никеля и железа от величины $\lg n^{1/3}$, где n – число атомов в наночастице. Сплошная линия соответствует сферическим наночастицам (η =0.806), пунктирная линия – кубическим наночастицам (η =1).

Экспериментальная верификация оценок для температуры Кюри наночастиц, полученных на основе когезионной модели (5), произведена Х. Не, W. Zhong и соавторами в работе [49], где расчетные значения температур магнитных превращений были получены в соответствии с ур. (6) на примере сферических наночастиц чистого никеля. Полученные результаты представлены на рис. 4 и демонстрируют удовлетворительную точность данных получаемых при применении когезионной модели для расчета температуры Кюри наноразмерных частиц.



Рисунок 4 – Экспериментальная верификация когезионной модели (ур. (5) – (6)) на примере сферических наночастиц чистого никеля. Синие точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия – зависимость температуры Кюри от диаметра частиц, полученная с использованием ур. (6). Зеленые маркеры демонстрируют зависимость абсолютной погрешности измерения температуры Кюри от диаметра рассматриваемой наночастицы.

Полученные результаты демонстрируют удовлетворительную точность данных получаемых при применении когезионной модели.

Интерес также представляет продемонстрированная авторами возможность расчета размерной зависимости намагниченности насыщения наночастиц от на основе соотношения (5), а также экспериментальная проверка полученной модели. Как показано в [49], из (5) напрямую следует, что

$$M_{S}^{nano} = \left(4\left(1 - \frac{1}{2D/h - 1}\right) \exp\left(-\frac{2S_{vib}}{3R} \frac{1}{2D/h - 1}\right) - 3\right) M_{S}^{bulk},$$
(8)

где M_S^{bulk} и M_S^{nano} – величины намагниченности насыщения для материала в макроскопическом состоянии и рассматриваемой наноразмерной частицы, S_{vib} – колебательная составляющая энтропии плавления, h – атомный диаметр, D – диаметр рассматриваемой наночастицы, R – универсальная газовая постоянная. Сопоставление результатов расчета с использованием выражения (8) и экспериментальных данных демонстрируют удовлетворительную точность представленной модели. Отметим, что соотношение (8) не содержит «параметра формы» ни в каком виде и получено исключительно для наночастиц сферической геометрии.

Дополнительные оценки для зависимостей от морфологии наноразмерных частиц температур рассмотренных выше (и ряда других) фазовых переходов представлены в [50-55]. В работах *G. Guisbiers* и соавт.

предложена несколько иная модель, основанная на использовании параметра $\alpha_{\rm shape}$, физико-химическое содержание которого будет рассмотрено ниже.



Рисунок 5 – Сопоставление результатов расчета размерной зависимости намагниченности насыщения наночастиц с использованием модели на основе (5)с результатами эксперимента. Синие точки соответствуют yp. экспериментальным данным, сплошная линия – зависимость намагниченности насыщения от диаметра частиц, полученная с использованием ур. (8). Зеленые маркеры демонстрируют зависимость абсолютной погрешности измерения намагниченности насыщения от диаметра рассматриваемой наночастицы. Полученные результаты демонстрируют удовлетворительную точность данных получаемых при применении когезионной модели.

Крайне важно также отметить, что формирование нанопорошкового материала [41,47,49] или нанокомпозитов, содержащих распределенные в матрице или на подложке ферромагнитные наночастицы [47], не является

единственным путем получения материалов с высокой долей атомов приповерхностного слоя. Высокие значения удельных поверхностей достижимы и в материалах с распределенными ансамблями наноразмерных пор (до 100 м³/г [20], 500 м³/г [21] или даже до нескольких тысяч м³/г [22]), при этом сами подобные объекты (мезопористые) могут иметь макроскопические размеры. Формирование такого рода структур возможно, например, на начальных стадиях процессов электроимпульсного или лазерного спекания нанопорошков [17,18,56].

В работах [23.24,57,58] на основе соотношения (5) нами был впервые продемонстрирован интересный эффект, заключающийся в зависимости температуры Кюри мезопористого материала от морфологии пор. Оценки для энергии когезии получены с использованием уравнений, полученных *F. Aqra* и *A. Ayyad* [59]:

$$E_{coh}^{bulk} = \frac{1}{2} \beta N E_{bond},$$

$$E_{coh}^{por} = \frac{1}{2} \beta E_{bond} \left(\frac{1}{4} N_s + (N - N_s) \right),$$
(9)

где E_{coh}^{bulk} и E_{coh}^{por} – энергии когезии «сплошного» и мезопористого материалов соответственно, β – первое координационное число, E_{bond} – энергия одной межатомной связи, N – число атомов в рассматриваемой структуре, N_s – число атомов, локализованных на стенках пор. Величины N и N_s рассматриваются в расчете на 1 г вещества:

$$N = 6\omega \cdot 1 \text{ g} / (\pi d_{at}^3 \cdot \rho), \tag{10}$$

$$N_{s} = \left(\frac{6 \cdot 1 g}{\pi \rho}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\alpha \eta k}{\omega^{\frac{2}{3}} d_{eff}} N^{\frac{2}{3}}.$$
(11)

Здесь ρ – плотность вещества, k – коэффициент формы пор, равный отношению площади внутренней поверхности поры к площади сферы равного объема, ω и η – «объемная» и «поверхностная» плотности упаковки атомов в кристаллической структуре (для ГЦК-структур: $\omega \approx 0.74$, $\eta \approx 0.91$ [60]), d_{eff} – эффективный диаметр поры (диаметр сферы равного объема), α – объемная доля пор. Множитель 1 g введен для согласования размерностей. Из (5), (9) – (11) получим

$$T_{C}^{por} = T_{C}^{bulk} \left(1 - \frac{3}{4} \left(\frac{6 \cdot 1 \text{ g}}{\pi \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\alpha \eta k}{\omega^{\frac{2}{3}} d_{eff}} N^{-\frac{1}{3}} \right).$$
(12)

В ур. (12) T_C^{por} и T_C^{bulk} – температуры Кюри пористого и «сплошного» материалов соответственно. Зависимости температуры магнитных превращений от морфологии пор для мезопористых никеля и кобальта приведена на рис. 6. Присутствие пор, увеличение коэффициента формы поры k и уменьшение эффективного диаметра поры d_{eff} (рост величины удельной поверхности) приводят к заметному снижению температуры Кюри материала.

Представленные в настоящем разделе результаты могут быть дополнены данными, полученными методами, альтернативными рассмотренным выше [61-

65], включая, например, методы молекулярной динамики, Монте-Карломоделирование или использование потенциалов межатомного взаимодействия Ми-Леннарда-Джонса [115-117]. Использование подобных методов позволяет анализировать особенности фазовых превращений в наноразмерных объектах вплоть до нанокластеров, составленных из 100-150 атомов [63], в случае которых отдельного рассмотрения становится возможным рассмотрение проблем термической стабильности кластеров различной конфигурации, динамики внутренней структуры кластера, а также феномена «магических» размеров (см. [63] и ссылки там).



(б)

(a)

Рисунок 6 – Зависимость температуры Кюри пористого материала T_c^{por} от эффективного диаметра и коэффициента формы поры k для кобальта (а) и никеля (б). Температуры Кюри данных металлов для объемных беспористых

объектов макроскопического размера составляют 1388 и 627 К соответственно.

В обоих случаях $\alpha = 0.70$, удельные поверхности пор не превышают 200 м³/г.

1.2. Влияние размерных факторов и морфологии на фазовые превращения в бинарных системах: литературные данные

Одним из первых исследований особенностей фазовых равновесий в бинарных системах малого объема является работа T. T anaka и S. Hara, опубликованная в 2001 г. [66]. В данной работе на примере нескольких модельных бинарных систем представлены зависимости фазовых равновесий в области температур, соответствующих фазовому превращению «твердое тело ↔ жидкость», от радиуса рассматриваемых сферических наночастиц. При этом модельные бинарные системы характеризовались набором простых целочисленных параметров и описывались фазовыми диаграммами для систем, ограниченно растворимых в твердом состоянии с эвтектикой, а также диаграммами для систем, неограниченно растворимых в твердом состоянии и не образующих эвтектик. Критерием фазового равновесия выступало равенство химических потенциалов компонентов (А и В) и жидкой (Liq.) и твердой (Sol.) фазах (здесь и ниже во всех случаях использована система обозначений и терминология, которой придерживались авторы цитируемых работ):

$$\mu_A^{\text{Total, Liq.}} = \mu_A^{\text{Total, Sol.}}$$

$$\mu_B^{\text{Total, Liq.}} = \mu_B^{\text{Total, Sol.}} \cdot$$
(13)

В свою очередь, выражения для расчета рассмотренных химических поетнциалов конструировались следующим образом. Функции Гиббса системы в жидком ($\Delta G^{\text{Total, Liq.}}$) и твердом состояниях ($\Delta G^{\text{Total, Sol.}}$) представлены как

суммы «объемных» ($\Delta G^{\text{Bulk, Liq.}}$, $\Delta G^{\text{Bulk, Sol.}}$) и «поверхностных» ($\Delta G^{\text{Sirface, Liq.}}$, $\Delta G^{\text{Surface, Sol.}}$) составляющих:

$$\Delta G^{\text{Total, Liq.}} = \Delta G^{\text{Bulk, Liq.}} + \Delta G^{\text{Surface, Liq.}},$$

$$\Delta G^{\text{Total, Sol.}} = \Delta G^{\text{Bulk, Sol.}} + \Delta G^{\text{Surface, Sol.}} \qquad (14)$$

«Объемные» составляющие функций Гиббса бинарной системы А—В для жидкой и твердой фаз рассчитываются следующим образом:

$$\Delta G^{\text{Bulk, Liq.}} = N_A \Delta G_A^{LS} + N_B \Delta G_B^{LS} + G^{\text{Excess, Liq.}} + RT \left(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B \right),$$

$$\Delta G^{\text{Bulk, Sol.}} = G^{\text{Excess, Sol.}} + RT \left(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B \right),$$
(15)

где N_A и N_B – мольные доли компонентов А и В соответственно, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, ΔG_A^{LS} и ΔG_B^{LS} – изменения функции Гиббса при плавлении чистых компонентов А и В ("Gibbs energy of melting" в первоисточнике [66]). Рассматриваемые системы описывались в работе в рамках модели регулярного раствора; в таком случае величины $G^{\text{Excess, Liq.}}$ и $G^{\text{Excess, Sol.}}$ зависят от состава так:

$$G^{\text{Excess, Liq.}} = N_A N_B \Omega_{AB}^{\text{Liq.}},$$

$$G^{\text{Excess, Sol.}} = N_A N_B \Omega_{AB}^{\text{Sol.}},$$
(16)

где величины $\Omega_{AB}^{\text{Liq.}}$ и $\Omega_{AB}^{\text{Sol.}}$ – параметры модели регулярного раствора для жидкой и твердой фаз соответственно. При этом ΔG_A^{LS} и ΔG_B^{LS} являются функциями энтропий ($S_{A,\text{mp}}$ и $S_{B,\text{mp}}$) и температур ($T_{A,\text{mp}}$ и $T_{B,\text{mp}}$) плавления чистых компонентов:

$$\Delta G_A^{LS} = T_{A,\text{mp}} \cdot S_{A,\text{mp}} - T \cdot S_{A,\text{mp}},$$

$$\Delta G_B^{LS} = T_{B,\text{mp}} \cdot S_{B,\text{mp}} - T \cdot S_{B,\text{mp}}.$$
(17)

Уравнения для расчета «поверхностных» составляющих функции Гиббса $\Delta G^{\text{Surface, Liq.}}$ и $\Delta G^{\text{Surface, Sol.}}$ приведены ниже:

$$\Delta G^{\text{Surface, Liq.}} = \frac{2\sigma^{\text{Liq.}}V^{\text{Liq.}}}{r} - \frac{2\left(N_A \sigma_A^{\text{Sol.}} V_A^{\text{Sol.}} + N_B \sigma_B^{\text{Sol.}} V_B^{\text{Sol.}}\right)}{r},$$

$$\Delta G^{\text{Surface, Sol.}} = \frac{2\sigma^{\text{Sol.}}V^{\text{Sol.}}}{r} - \frac{2\left(N_A \sigma_A^{\text{Sol.}} V_A^{\text{Sol.}} + N_B \sigma_B^{\text{Sol.}} V_B^{\text{Sol.}}\right)}{r},$$
(18)

где $\sigma^{\text{Liq.}}$ и $\sigma^{\text{Sol.}}$ – поверхностные натяжения жидких и твердых растворов, $V^{\text{Liq.}}$ и $V^{\text{Sol.}}$ – мольные объемы жидких и твердых растворов, $\sigma_A^{\text{Sol.}}$ и $\sigma_B^{\text{Sol.}}$ – поверхностные натяжения чистых компонентов А и В в твердом состоянии, *r* – радиус частицы. Мольные объемы твердых растворов полагались линейно зависящими состава раствора. Поверхностные натяжения OT чистых компонентов А и В в жидком и твердом состояниях также полагались линейно убывающими с ростом температуры. Поверхностные натяжения жидких и твердых растворов рассчитывались с использованием моделей Butler и Yeum et al. (подробнее о данных моделях см. [67,68]). Температуры плавления чистых компонентов А и В получены как решение уравнений

$$\Delta G_X^{LS} + \frac{2\sigma_X^{\text{Liq.}}V_X^{\text{Liq.}}}{r} - \frac{2\sigma_X^{\text{Sol.}}V_X^{\text{Sol.}}}{r} = 0, \tag{19}$$

где Х – это А или В.

Химические потенциалы компонентов в жидкой и твердой фазах с учетом приведенного выше находятся следующим образом:

$$\mu_{A}^{\text{Total, P}} = \Delta G^{\text{Total, P}} - N_{B} \frac{\partial \Delta G^{\text{Total, P}}}{\partial N_{B}},$$

$$\mu_{B}^{\text{Total, P}} = \Delta G^{\text{Total, P}} + (1 - N_{B}) \frac{\partial \Delta G^{\text{Total, P}}}{\partial N_{B}},$$
(20)



Рисунок 9 – Фазовые диаграммы для бинарных систем из [66] в макроскопическом и наноструктурированном состояниях при различных комбинациях значений параметров регулярного раствора $\Omega_{AB}^{\text{Liq.}}$ и $\Omega_{AB}^{\text{Sol.}}$.

Результаты расчетов представлены на приведенных на рис. 9-10 семействах фазовых диаграмм систем с различными для значениями параметров регулярного раствора $\Omega_{AB}^{Liq.}$ и $\Omega_{AB}^{Sol.}$, образующих и не образующих эвтектики на основе твердых растворов, при $r \leq 10$ нм (пунктирные и штрихпунктирные линии) и для макроскопического состояния (сплошная линия). Для частиц нанометровых размеров на данных диаграммах температуры, соответствующие кривым ликвидуса и солидуса (а также
температуры точек эвтектики) существенно ниже соответствующих температур для макроскопического состояния, также в ряде случаев формы кривых ликвидуса и солидуса существенно искажаются, что соответствует изменению равновесного состава сосуществующих жидких и твердых фаз.



Рисунок 10 – Фазовые диаграммы для бинарных систем из [66] в макроскопическом и наноструктурированном состояниях при различных комбинациях значений параметров регулярного раствора $\Omega_{AB}^{\text{Liq.}}$ и $\Omega_{AB}^{\text{Sol.}}$.

Не меньший интерес представляют закономерности, полученные в работе L.H. Liang, D. Liu. Q. Jiang [69] с использованием несколько иного подхода. Системы, рассмотренные в работе, также описаны в рамках модели реального раствора (см. уравнения (15), (16)), при этом в качестве критерия фазового равновесия выступало равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих жидкой и твердой и твердой фазах (см. условие (13)).

Учет влияния размера (диаметра) сферических наночастиц осуществлялся путем подстановки полученных в данной и предыдущих работах авторов размерных зависимостей температур $T_m(D)$ и энтальпий $H_m(D)$ плавления, а также параметра модели регулярного раствора $\Omega(D)$ в выражения (15-17). Для температур плавления наночастиц:

$$T_m(D) = T_m(\infty) \exp\left[-\frac{2S_{vib}}{3R}\frac{1}{D/D_0 - 1}\right],$$
(21)

где $T_m(\infty)$ – температура плавления компонента системы в макроскопическом состоянии, D – диаметр частицы, D_0 – параметр, значение которого рассчитывается как $D_0 = 6h$, где h – диаметр атома (молекулы). S_{vib} – колебательная составляющая ("vibrational part") энтропии плавления вещества (в работе отмечается, что для большинства систем, исключая полупроводниковые, $S_{vib} \approx S_m$, где S_m – «полная» энтропия плавления). R – универсальная газовая постоянная. Для энтальпии плавления получено, что

$$H_{m}(D) = H_{m}(\infty) \left(1 - \frac{1}{D/D_{0} - 1} \right) \times \exp\left[-\frac{2S_{vib}(\infty)}{3R} \frac{1}{D/D_{0} - 1} \right],$$
(22)

а для параметра модели регулярного раствора –

$$\Omega(D)/\Omega(\infty) = 1 - 2D_0/D.$$
⁽²³⁾

Здесь $H_m(\infty)$ и $\Omega(\infty)$ – значения энтальпий плавления для вещества в макроскопическом состоянии и параметра модели регулярного раствора для случая макроразмерных фаз соответственно.

Полученные авторами закономерности проиллюстрированы на примере ряда систем, включающего Cu–Ni, Si–Ge, а также Al₂O₃–Cr₂O₃ и V₂O₃–Cr₂O₃. Отметим, что рассматриваемая работа является одной из первых, где рассмотрены фазовые равновесия в бинарных системах, и в роли компонентов выступали химические соединения. Примеры полученных авторами результатов приведены на рис. 11-14.



Рисунок 11 – Фазовые диаграммы для системы Cu–Ni в макроскопическом (*bulk*) и наноструктурированном состояниях, рассчитанные в рамках модели из [69].



Рисунок 12 – Фазовые диаграммы для системы Ge–Si в макроскопическом (*bulk*) и наноструктурированном состояниях, рассчитанные в рамках модели из [69].



Рисунок 13 – Фазовые диаграммы для системы Al₂O₃–Cr₂O₃ в макроскопическом (*bulk*) и наноструктурированном состояниях, рассчитанные в рамках модели из [69].



Рисунок 14 – Фазовые диаграммы для системы V₂O₃–Cr₂O₃ в макроскопическом (*bulk*) и наноструктурированном состояниях, рассчитанные в рамках модели из [69].

Основными закономерностями, продемонстрированными в работе [69] (на рис. 11-14) являются не только существенное понижение температур, соответствующих точкам кривых ликвидуса и солидуса, но и значительное сужение температурного интервала области гетерогенности (разности температур между точками ликвидуса и солидуса, отвечающих одному и тому же составу). Подобный эффект фиксировался также и в наших работах [31,32] (в которых использовалась существенно отличающаяся модель) и объясняется увеличением вклада энергии границ раздела в функции Гиббса системы; при этом понижение системой свободной энергии достигается в том числе и за счет сокращения температурного интервала, в котором система находится в

41

гетерогенном состоянии (с внутренней границей раздела между твердой и жидкой фазами). В свою очередь эффект, связанный с изменением равновесного состава фаз при уменьшении размера частиц не является ярко выраженным (в сравнении, например, с результатами модели T. Tanaka, S. Hara [68] или нашими работами). Также в работе рассматривается эффект, связанный с переходом реального раствора в идеальный при уменьшении раствора (также **УПОМЯНУТ** размера наночастиц В работах G. Guisbiers et al., см. подробнее ниже); данный эффект отражен в уравнении (23) при $D \to 2D_0$.

Работа [66] и предложенный алгоритм расчета фазовых равновесий в бинарных системах малого объема (13-20) были с некоторыми модификациями воспроизведены для ряда реальных систем. В частности, *J. Park* и *J. Lee* в [70] использовали модель Реддлиха-Кистера при построении функции Гиббса для системы Ag-Au:

$$G^{\text{Total}} = G^{\text{Bulk}} + G^{\text{Surface}},$$

$$G^{\text{Bulk}} = X_A G_A^{\circ} + X_B G_B^{\circ} + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + G^{\text{Ex., Bulk}},$$

$$G^{\text{Ex., Bulk}} = X_A X_B \sum L^{\nu} (X_B - X_A)^{\nu} \quad (\nu = 0, 1, 2, ...),$$

$$L^{\nu} = a + bT + cT \ln T +$$
(24)

Здесь G^{Total} , G^{Bulk} и G^{Surface} – «полная» функция Гиббса и ее «объемная» и «поверхностная» составляющие соответственно; X_A и X_B – мольные доли Ag и Au соответственно; G_A° и G_B° – «стандартные» функции Гиббса Ag и Au ("standard Gibbs energies" в терминологии работы [70]), T – температура; a, b, *с*,... – константы (см. ниже). Расчет «поверхностной» составляющей функции Гиббса производился с использованием выражения (25):

$$G^{\text{Surface}} = \frac{2C\sigma V}{r},\tag{25}$$

где V – мольный объем вещества, составляющего рассматриваемую наночастицу ($V = X_A V_A + X_B V_B$; здесь V_A и V_B – мольные объемы чистых Ag и Au соответственно), r – радиус рассматриваемой сферической частицы; σ – поверхностное натяжение вещества; C – «корректирующий параметр» ("correction factor"), учитывающий погрешность измерения поверхностного натяжения чистых веществ, неоднородность поверхностного натяжения и эффекты, связанные с напряженным состоянием приповерхностного слоя [71] (например, для чистого золота в жидком и твердом состояниях параметр C полагается равным 1.00 и 1.05 соответственно). Расчет поверхностных натяжений растворов осуществлялся аналогично [66] с использованием моделей Butler и Yeum [67,68]. Для наноразмерных частиц параметр L^v также полагается функций их радиуса:

$$L_{\nu}^{Nano} = f_1 \left(\frac{1}{r}\right) + f_2 \left(\frac{1}{r}\right) T + f_3 \left(\frac{1}{r}\right) T \ln T + \dots,$$

$$f_1 = a + \frac{a'}{r}, \quad f_2 = b + \frac{b'}{r}, \quad f_3 = c + \frac{c'}{r}, \dots,$$
(26)

где *a*', *b*', *c*' – эмпирические константы. Полученные в работе результаты представлены на рис. 15, будучи дополненными данными об изменении температур плавления наночастиц чистого золота, полученными в том числе и

экспериментальным путем. Среди заслуживающих внимания эффектов, продемонстрированных авторами, отметим некоторое сокращение соответствующего температурного интервала, области сосуществования жидкой и твердой фаз (см. [31,32,69]), а также возникновение температурных минимумов и максимумов на кривых ликвидуса и солидуса при r <10 нм (последнее заслуживает дополнительного рассмотрения с учетом данных из [72]).



Рисунок 15 – Фазовые диаграммы для системы Ag-Au в макроскопическом (*bulk*) и наноструктурированном состояниях, рассчитанные в рамках модели из [70].

Аналогичные (с незначительными изменениями) подходы были использованы *D. Hourlier* и *P. Perrot* [73] для моделирования фазовых

равновесий в наночастицах систем Au-Si и Au-Ge; *T. Ivas, A.N. Grundy et al.* [74] – в наночастицах CeO₂-CoO; *J. Sopousek, J. Vrestal et al.* [75] – в наночастицах Cu-Ni; *M. Ghasemi, Z. Zanolli et al.* [76] – в наночастицах In-Sb; *F. Monji, M.A. Jabbareh* [77] – в наночастицах Ag-Au; *S. Bajaj, M.G. Haverty et al.* [78] – в наночастицах Au-Si, Ge-Si и Al-Cu. Последняя работа отдельно заслуживает внимания, т.к. предметом рассмотрения являлся не только переход «жидкость \leftrightarrow твердое тело», но и фазовые переходы в твердом состоянии, включая формирование эвтектик.

Интересный подход для моделирования фазовых превращений в случае наноразмерных частиц бинарных растворов предложен *G. Guisbiers* с соавторами при рассмотрении следующих систем: Pt-Pd [79], Cu-Ni [80], Au-Cu [81], Au-Ag [82], сплавы никеля (Ni-Pd, Ni-Pt, Ni-Rh, Ni-Ir) [83], Si-Ge [84], Bi-Sb [85], а также сплавы тугоплавких металлов (Mo-Nb, Mo-Ta, Mo-W) [86]. Наряду с зависимостями равновесных фазовых составов и температур фазовых переходов от диаметра рассматриваемых частиц, авторами также получены и зависимости характеристик фазовых равновесий от формы частиц. В рамках предложенной модели морфология частиц задавалась с помощью параметра α_{share} , рассчитываемого следующим образом:

$$\alpha_{\rm shape} = \frac{AD(\gamma_{\rm s} - \gamma_{\rm l})}{VH_{\rm m,\infty}},\tag{27}$$

где *А*/*V* – отношение площади поверхности рассматриваемой частицы к ее объему; *H*_{m,∞} – энтальпия плавления чистого компонента в макроскопическом

состоянии; D – диаметр частицы, γ_s и γ_1 – поверхностные энергии чистого компонента в твердом и жидком состояниях. Авторами рассматривались частицы в форме платоновых (куб, тетраэдр, додекаэдр, икосаэдр и т.д.) и архимедовых (кубоктаэдр, ромбододекаэдр и др.) регулярных многогранников. «Полная» функция Гиббса системы А-В $G_{total}(x_B,T)$, а также функции Гиббса жидких ($G_1(x_B,T)$) и твердых $G_s(x_B,T)$ растворов рассчитывались следующим образом:

$$G_{1}(x_{B},T) = RT \Big[x_{B} \ln x_{B} + (1-x_{B}) \ln (1-x_{B}) \Big] + \Omega_{l} x_{B} (1-x_{B}).$$

$$G_{s}(x_{B},T) = (1-x_{B}) \Delta H_{m}^{A} \frac{T-T_{m}^{A}}{T_{m}^{A}} + x_{B} \Delta H_{m}^{B} \frac{T-T_{m}^{B}}{T_{m}^{B}} +$$

$$+ RT \Big[x_{B} \ln x_{B} + (1-x_{B}) \ln (1-x_{B}) \Big] + \Omega_{s} x_{B} (1-x_{B}),$$

$$G_{total}(x_{B},T) = x_{s} G_{s}(x_{B},T) + x_{l} G_{l}(x_{B},T),$$
(28)

где $x_{\rm B}$ – мольная доля компонента B; $x_{\rm 1}$ и $x_{\rm s}$ – мольные доли жидкой и твердой фаз в системе соответственно; $\Delta H_{\rm m}^{\rm A}$ и $\Delta H_{\rm m}^{\rm B}$ – энтальпии плавления чистых компонентов A и B соответственно; $T_{\rm m}^{\rm A}$ и $T_{\rm m}^{\rm B}$ – температуры плавления чистых компонентов A и B соответственно; Ω_l и $\Omega_{\rm s}$ – параметры модели регулярного раствора для сплава в жидком и твердом состояниях соответственно. Последние три пары величин полагаются зависящими от морфологии рассматриваемых частиц (параметра $\alpha_{\rm shape}$):

$$\frac{T_{\rm m}}{T_{\rm m,\infty}} = \frac{\Delta H_{\rm m}}{\Delta H_{\rm m,\infty}} = \frac{\Omega_{\rm s}}{\Omega_{\rm s,\infty}} = \frac{\Omega_{\rm l}}{\Omega_{\rm l,\infty}} = 1 - \frac{\alpha_{\rm shape}}{D}.$$
(29)

Здесь $T_{m,\infty}$, $\Delta H_{m,\infty}$, $\Omega_{l,\infty}$, $\Omega_{s,\infty}$ – значения соответствующих величин для макроразмерных структур. Равновесный фазовый состав системы при заданной температуре соответствует минимуму функции Гиббса $G_{total}(x_{B},T)$.



Рисунок 16 – Фазовые диаграммы для системы Аи-Ад в макроскопическом наноструктурированном состояниях (черная линия) И (красная линия соответствует частицам с D=10 нм, синяя – с D=4 nm), рассчитанные в рамках модели [82]. Возле каждой ИЗ диаграмм приведены ИЗ полиэдры, соответствующие форме рассматриваемых частиц.

Примеры полученных авторами результатов приведены на рис. 16. Следует отметить, что подобные результаты заслуживают дополнительного рассмотрения в целом ряде аспектов и подвергались критике, например, в работе *M. Cui, H. Lu et al.* [87]. Для большинства рассмотренных систем и геометрических конфигураций температурный интервал между точками кривых ликвидуса и солидуса расширяется с уменьшением размера частицы, что является нелогичным (см. выше), при этом какие-либо пояснения со стороны авторов на этот счет отсутствуют (отметим, что в упомянутой выше критической работе *M. Cui, H. Lu et al.* [87] этот температурный интервал сужается).



Рисунок 17 – Фазовые диаграммы для системы Cu-Ni в макроскопическом (черная область) и наноструктурированном состояниях (красная область соответствует частицам с *D*=10 нм, зеленая – с *D*=4 nm), рассчитанные в рамках модели из [80]. Рассматриваются наночастицы в форме тетраэдра.

Параметр α_{shape} во всех расчетах полагается не зависящим от температуры, что исключает из рассмотрения изменение геометрических характеристик частицы в области температур между точками ликвидуса и солидуса (простая модель, позволяющая учитывать изменение морфологии межфазных границ при плавлении, например, предложена нами в [32]). В расчетную модель входят лишь поверхностные энергии чистых компонентов, и в ней отсутствует в явном виде зависимости поверхностных энергий твердых и жидких растворов от их состава.

Также важно отметить, что в рамках предложенной модели в случае частиц с крайне высокими величинами A/V (например, тетраэдрических частиц с D=4 nm) корректная термодинамическая интерпретация некоторых результатов предельно затруднена. Примерами таких результатов являются диаграммы, подобные изображенной на рис. 17 с падением температуры солидуса ниже 0 К (необходимые пояснения со стороны авторов отсутствуют).

В свою очередь предложенный нами подход наряду с зависимостью температур фазовых превращений и равновесных составов сосуществующих фаз от объема системы и морфологии всех межфазных границ (на границе раздела с внешней средой и «внутренних») позволяет учитывать так же и ряд эффектов, других например, влияние исходного состава системы на равновесный состав сосуществующих фаз [31] (см. подробнее Разд. 4). Подход основан на минимизации функции Гиббса системы с учетом энергии всех межфазных границ, включая границу раздела между системой и внешней средой и так же все «внутренние» границы, образовавшиеся при переходе системы в гетерогенное состояние (в частном случае core-shell-структуры – границы раздела между *core-* и *shell-*фазой). За рамками того набора модельных

49

систем, что рассмотрены ниже в настоящей работе, модель была использована для демонстрации эффектов при фазовых превращениях на примере структур малого объема неорганического происхождения, в частности, NaCl-KCl [26, 88-90], Cr-W [28, 21, 91-95], Bi-Sb [26, 27, 29, 30, 96-100], Pt-Au [101,102], Si-Ge [32, 103, 104], Pb₅(VO₄)₃Cl- Pb₅(PO₄)₃Cl [105]. Использованные методы параметрического описания морфологии межфазных границ позволили описать фазовые превращения в каплях и частицах с максимально широким спектром возможных геометрических конфигураций (включая структуры нерегулярной морфологии, задаваемой методами фрактальной геометрии), а также учесть возможность непрерывного изменения формы межфазных границ, например при кристаллизации нанокапель расплава [32]. Предложенные для систем с core-shell-структурой геометрические модели путем незначительных модификаций могут с легкостью быть адаптированы для систем с иным расположением сосуществующих фаз, например, для структур с неполным 85]. смачиванием типа *janus* [80, Термодинамическая интерпретация результатов базируется на трех различных механизмах понижения свободной энергии системы (подробно изложены в Разд. 3-5), обусловливающих фазовых переходов изменения температур И равновесных составов сосуществующих фаз, при этом зависимости составов сосуществующих фаз от температуры и ряда других параметров могут различаться в системах с различной морфологией или иметь немонотонный характер (связанный с «конкуренцией» различных механизмов, см. подробнее в Разд. 5). Отметим

50

также, что в [27] нами было проанализировано влияние внешней среды (определяющей энергетический вклад «внешней» границы), В которой находится система, на состав сосуществующих фаз при расслаивании твердого раствора в наночастицах Bi-Sb в нескольких модельных средах и показано, что изменение энергии «внешней» границы раздела в системе приводит к заметному изменению положений минимумов свободной энергии системы и фазовых равновесий (при этом сохраняются все тенденции, обусловленные реализацией трех механизмов понижения свободной энергии системы). Примеры полученных результатов приведены на рис. 18-19: на рис. 18 представлены температурные зависимости составов жидкой и твердой фаз от температуры для частиц Si-Ge диаметром 40 нм различного исходного состава в температурном интервале между ликвидусом и солидусом (температура ликвидуса и солидуса показаны на рисунках верхней и нижней пунктирными линиями соответственно) [104]. На рис. 19 (а) приведены зависимости предела растворимости Cr в W от температуры для наночастиц с различной фрактальной размерностью D [93] (подробнее о геометрическом смысле этого параметра см. Разд.2.3) с эффективным диаметром (диаметром сферы равного объема) 40 нм с core-shell-структурой для двух состояний: с core-фазой на основе W (состояние 1) и с *core*-фазой на основе Cr (состояние 2). На рис. 19 (б) приведены температурные зависимости растворимости W в Cr для наночастиц с различной фрактальной размерностью в состоянии 1 (объем наночастиц тот же, что предыдущем случае). Значения соответствующих пределов И В

растворимости для макрофаз приведены сплошной линией. Отметим отдельно, что, как обсуждается ниже в Разд. 3 и 5, взаимные растворимости компонентов различаются для наночастиц с *core-shell*-структурой в различных состояниях и могут как превышать значения для макроразмерных фаз, так и уступать им (см. рис. 19 (a)).

(a)



Рисунок 18 – Температурные зависимости [104] составов жидкой (а, в) и твердой (б, г) фаз от температуры для частиц Si-Ge диаметром 40 нм

(б)

различного исходного состава (*x* – мольная доля Si) в температурном интервале между ликвидусом и солидусом (температура ликвидуса и солидуса показаны на рисунках верхней и нижней пунктирными линиями соответственно).

Близкая к предложенной нами модель использовалась также *A. Shirinyan* и соавторами [106-108] на примере наночастиц Cu-Ni для демонстрации ряда специфических эффектов, в частности, размерно-индуцированного гистерезиса.



Рисунок 19 – (а) температурные зависимости предела растворимости Cr в W [93] для наночастиц с различной фрактальной размерностью *D* с эффективным диаметром (диаметром сферы равного объема) 40 нм с *core-shell-*структурой для двух состояний: с *core-*фазой на основе W (состояние 1) и с *core-*фазой на основе Cr (состояние 2). (б) температурные зависимости предела растворимости W в Cr [93] для наночастиц с различной фрактальной размерностью в состоянии 1 (объем наночастиц тот же, что и в предыдущем случае).

Примеры экспериментальных результатов, включающие не только изменения температур фазовых переходов в структурах малого объема по сравнению с макроскопическими значениями, но и изменения взаимных растворимостей компонентов, представлены в [109-113]. Отдельного интереса заслуживают работы [109, 110], где зафиксирован существенный рост растворимости в наночастицах и поликристаллах с зернами субмикронного и нанометрового размеров при уменьшении размера структурного элемента. Пример подобной зависимости дан на рис. 20. Авторы [110] наблюдали распад твердого раствора в частицах системы Mn-ZnO размером более 1 мкм и менее 100 нм различного состава при различных температурах. На рис. 20 частицы, в которых распад раствора не был зафиксирован, отмечены незакрашенными маркерами; в свою очередь закрашенные маркеры соответствуют частицам, перешедшим в двухфазное состояние. Границы между двумя полученными «зонами» (сплошные линии на рис. 20) отвечают оценкам пределов растворимости Mn в ZnO для частиц нанометрового и макрокопического размеров: зафиксирован заметный рост растворимости при уменьшении размера частиц до нанометрового.

Представленные в настоящем разделе результаты могут быть дополнены данными, полученными методами, альтернативными термодинамическому, включая, например, Монте-Карло-моделирование [114] или использование потенциалов межатомного взаимодействия Ми-Леннарда-Джонса [115-117]. Использование подобных методов позволяет анализировать особенности

54

фазовых превращений в наночастицах размером в несколько нанометров, $10^2 - 10^3$ составленных ИЗ атомов, В случае которых применимость термодинамического подхода требует отдельного рассмотрения. Краткому обзору некоторых литературных данных, посвященных границам применимости термодинамических методов, посвящен следующий раздел.



Рисунок 20 – Результаты экспериментального наблюдения распада раствора в наночастицах Mn-ZnO размером менее 100 нм и более 1 мкм [110]. Частицы, в которых распад раствора не был зафиксирован, отмечены незакрашенными маркерами; закрашенные маркеры соответствуют частицам, перешедшим в двухфазное состояние. Границы между двумя полученными «зонами» (сплошные линии) отвечают оценкам пределов растворимости Mn в ZnO для частиц нанометрового и макрокопического размеров: зафиксирован заметный рост растворимости при уменьшении размера частиц до нанометрового

1.3. Применение термодинамического подхода в случае систем малого объема

При рассмотрении особенностей свойств систем малого объема в рамках термодинамического подхода невозможно обойти стороной вопрос о нижнем пределе характерного размера рассматриваемого объекта, для описания характеристик которого допустимо использование термодинамических методов. Как отмечено в [118], наиболее целесообразным для установления применимости термодинамики объектам границ К малым является использование теоретических подходов, основанных на теории флуктуаций. Самопроизвольные флуктуации термодинамических характеристик, связанные с дискретностью атомно-молекулярного строения любой системы [119] и возрастающие при уменьшении количества вещества, составляющего систему, являются естественных ограничением на использование термодинамических подходов: величина флуктуаций характеристик, сопоставимая со значением самих рассматриваемых величин, говорила бы, с одной стороны, 0 неадекватности применения термодинамики в данном случае, с другой стороны, о нестабильности самой рассматриваемой системы и тенденции к ее распаду вследствие флуктуаций.

Работа [118] посвящена рассмотрению флуктуаций температуры и поверхностного натяжения наноструктур. Выбор авторами температуры (в отличие, например, от плотности в [119]) обусловлен тем, что, с одной стороны, для простых систем температура выступает в роли «единственного нового

56

вводимого в термодинамике параметра состояния, дополняющего механические переменные, т.е. давление *P* и объем *V*», а с другой стороны, стабильность структур малого объема непосредственно зависит от величины флуктуации температуры (замечание из [120], что «вопрос о флуктуации температуры имеет с точки зрения теории Гиббса несколько искусственный характер, поскольку в этой теории именно температура играет роль фундаментального теплового параметра» является актуальным для массивных фаз).

Авторы [118] для оценки абсолютной среднеквадратичной флуктуации температуры δ*T* использовалось полученное в [120] выражение

$$\delta T = T \sqrt{R/C_X N},\tag{30}$$

где X – переменная или набор переменных, остающиеся постоянными в рассматриваемом случае; N – число молекул или атомов, которое содержит рассматриваемая система; R – универсальная газовая постоянная; C_X – мольная теплоемкость при X=const. В [118] полагается, что X=P, а в выражение (30) входит изобарическая мольная теплоемкость (при этом поверхностный вклад в теплоемкость наносистемы не учитывается, т.к. (в соответствии с более ранними оценками авторов) величина температурной производной поверхностной энтальпии (введенной в рассмотрение Э. Гугенхаймом) не превышает долей процента от теплоемкости C_p).

В Табл. 1 приведены результаты расчетов δT , где в качестве модельных систем использовались наноразмерные капли *н*-бутана, а также твердые

частицы алюминия и натрия. Из таблицы видно, что величина δT не превышает нескольких процентов во всех трех случаях даже для системы, содержащей N=100 атомов или молекул (δT падает при росте N).

Таблица 1 – Оценки относительной среднеквадратичной флуктуации температуры δ*T*/*T* при *N*=100 [118].

Вещество	Температура	$\frac{\delta T}{T}$, %
<i>н-</i> бутан (ж.)	-60 ⁰ C	2.6
алюминий (т.)	комнатная	5.8
натрий (т.)	комнатная	5.4

В свою очередь, для расчета относительных флуктуаций поверхностного натяжения Δσ/σ получено следующее выражение:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \begin{cases} \sqrt{\frac{kT\beta_T}{12\pi r^3}}, & r \le r_{ch} \\ 0, & r > r_{ch} \end{cases}$$
(31)

где k – постоянная Больцмана; r – радиус наночастицы; β_T – изотермическая сжимаемость; r_{ch} – характерный размер, определяемый следующим образом: при $r > r_{ch}$ поверхностное натяжение наночастицы можно считать совпадающим с его макроскопическим значением; при $r \le r_{ch}$ принимается, что размерная зависимость поверхностного натяжения описывается линейной формулой Русанова $\sigma = Kr$. Как видно из Табл. 2, где приведены оценки флуктуации $\Delta \sigma / \sigma$ для нескольких чистых металлов, ее величины не превышают долей процента даже для кластеров, состоящих из 12 атомов.

Таблица 2 – Оценки относительной среднеквадратичной флуктуации поверхностного натяжения Δσ/σ для наночастиц твердых металлов при комнатной температуре [118].

Металл	r_{ch} , HM	$\Delta\sigma/\sigma$, %	
		$N=1469, r\approx r_{ch}$	N=12, $r \approx r_{ch}/5$
Au	3.6	0.02	0.3
Ag	3.5	0.03	0.3
Al	4.6	0.02	0.2
Cu	3.4	0.03	0.3

G. Guisbiers с соавторами предложен еще один вариант оценок области применимости термодинамического подхода, основанный на использовании описанного выше параметра α_{shape} (см. [121] и ссылки там). Авторами рассматривается зависимость ряда характеристик – температур плавления, Кюри, перехода в сверхпроводящее состояние, температуры Дебая, энергии когезии, энергий активации диффузии и образования вакансии – от морфологии наночастиц, при этом для оценок используются выражения следующего вида: $\xi/\xi_{\infty} = \left[1 - \alpha_{shape}/D\right]^{1/2S}$, где ξ и ξ_{∞} – значение рассматриваемой характеристики для наноразмерных и макроразмерных частиц соответственно; D – линейный

размер частиц; S – параметр, значение которого зависит от рассматриваемой характеристики (S = 1/2 для температур плавления и Кюри, энергий когезии, активации диффузии и образования вакансии, S = 1 для температур Дебая и перехода в сверхпроводящее состояние). На рис. 21 для характеристик с S = 1/2(а) и S = 1 (б) в случае наночастиц с D=4 нм построены зависимости ξ/ξ_{∞} от штриховкой выделен диапазон геометрических параметров где $\alpha_{\rm shape}$, наночастиц, для которых, по мнению авторов, использование термодинамического подхода неприемлемо (в роли физико-химического базиса выступили результаты работы [122]).



(б)

(a)

Рисунок 21 — Штриховкой выделен диапазон геометрических параметров наночастиц с D = 4 нм, для которых термодинамические методы неприменимы [121]. Рассматриваются характеристики с S = 1/2 (а) и S = 1 (б).

Рассмотренные оценки могут быть дополнены результатами [123-125] или результатами М.Н. Магомедова о минимальном размере наночастиц, при котором различия между твердой и жидкой фазами исчезают [126]. Тем не менее, представленные в литературе оценки близки по значению, и геометрические характеристики рассмотренных ниже объектов соответствуют области, где применимость термодинамического подхода не вызывает сомнений.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА

2.1. Термодинамическая модель фазовых равновесий в каплях

расслаивающихся растворов со структурой core-shell

В качестве модельных систем для демонстрации полученных ниже закономерностей используются капли различных формы и состава жидких расслаивающихся бинарных смесей (в частности, систем «вода-фенол» при T=298.15 К, «вода-бутанол-1» при T=303.15 К и смеси олигомерных фракций полибутадиена (PBD) и полистирола (PS) с молекулярными массами $M_{\rm PBD} = 2655$ И $M_{\rm PS} = 2400$ а.е.м. соответственно). При рассматриваемых температурах в макроскопических фазах компоненты данных смесей не образуют непрерывных рядов жидких растворов, расслаиваясь с верхними критическими температурами растворения (ВКТР), например, ~340 К (для системы «вода-фенол») или ~420 К (для системы PBD-PS с молекулярными массами, приведенными выше). Предполагается, что при расслаивании смеси в капле образуется единичное включение жидкого раствора, окруженное слоем жидкого раствора другого состава (*core-shell*-структура). Если смесь находится в двухфазном состоянии с конфигурацией *core-shell*, то геометрические характеристики структуры описываются следующими выражениями:

$$V_{j} = \sum n_{ij} V_{i}, \quad A_{c} = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} V_{c}\right)^{2/3}, \quad A_{s} = k \cdot \pi \cdot d^{2}, \quad (32)$$

где d – эффективный диаметр капли (см. ниже); V_j – объем фазы j; j=c, s; индексам c и s соответствуют *core*- и *shell*-фазы; n_{ij} и V_i – число молей компонента i в фазе j и мольный объем компонента i, i=1, 2; индексам 1 и 2 отвечают вода и бутанол-1 / фенол или полибутадиен и полистирол соответственно; A_c и A_s – площади поверхностей *core*- и *shell*-фаз. k – коэффициент формы капли [23, 26, 29, 30, 96, 97, 99, 105, 133, 139, 140] (подробнее о геометрическом смысле этого коэффициента см. ниже).

Условия сохранения вещества при фазовом превращении в закрытой двухкомпонентной системе связывают объем капли, суммарное количество вещества в капле n, число молей каждого из компонентов n_i и концентрации x_{ij} компонентов i в фазах j:

$$\frac{1}{6}\pi d^3 = n_1 V_1 + n_2 V_2, \quad n_1 = n_2 = 0.5n, \quad n_i = n_{ic} + n_{is}, \quad x_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{1j} + n_{2j}}.$$
(33)

Критерием равновесного состояния системы является минимум функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела

$$g = \sum_{i} \sum_{j} n_{ij} \mu_{ij} + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_{cs}, \quad \mu_{ij} = \mu_{ij}^0 + RT \Big[\gamma_i \Big(x_{ij} \Big) x_{ij} \Big], \quad (34)$$

где σ_s и σ_{cs} – поверхностные натяжения на внешней (-*shell*) и на внутренней (*core-shell*) границах раздела, μ_{ij} и $\gamma_i(x_{ij})$ – химический потенциал и

коэффициент активности компонента *i* в фазе *j* соответственно, μ_{ij}^0 – стандартный химический потенциал для соответствующих компонента и фазы.

Системы «вода-бутанол-1» и «вода – фенол». Функции Гиббса данных системы получены в рамках модели NRTL [127], где коэффициенты активности $\gamma_i(x_{ij})$ компонентов рассчитываются как

$$\begin{cases} \ln \gamma_{1j} = \left(1 - x_{1j}\right)^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_{1j} + (1 - x_{1j})G_{21}}\right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{\left(1 - x_{1j}\left(1 - G_{12}\right)\right)^2}\right] \\ \ln \gamma_{2j} = x_{1j}^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{1 - x_{1j}\left(1 - G_{12}\right)}\right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{\left(x_{1j} + (1 - x_{1j})G_{21}\right)^2}\right]. \tag{35}$$

Здесь $G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$, $G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$, а α , τ_{12} и τ_{21} – константы, зависящие от температуры, для системы «вода-бутанол-1» при *T*=303.15 К равные α =0.3, τ_{12} =1.6765, τ_{21} =13.445 [128]. Для системы «воды-фенол» при *T*=298.15 К: α =0.2, τ_{12} =2.6995, τ_{21} =0.1838 [129]. Мольные объемы воды (*V*₁), бутанола-1 и фенола (*V*₂) составляют соответственно 18.00, 91.52 и 87.95 см³/моль. Поверхностное натяжение чистого фенола зависит от температуры как (-0.106(*T* - 273,15)+43.06) мДж/м² [130]. Для воды при различных температурах аналогичные данные также представлены в [130]. Поверхностное натяжение чистого бутанола-1 и денола-1 при *T*=303.15 составляет 28.80 мДж/м² [130]. Зависимость от концентрации поверхностного натяжения растворов воды и фенола подчиняется уравнению Шишковского, получаемого как совместное решение адсорбционного уравнения Гиббса и уравнения Ленгмюра [131] и имеющего

вид $\sigma(c) = \sigma_0 - a \ln(1+bc)$, где c – концентрация растворенного вещества, σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя, a и b – константы, физический смысл которых подробно описан в [131,132]. Особенность данной зависимости состоит в том, что последняя имеет существенно нелинейный характер лишь в области «малых» концентраций растворенного вещества, не рассматриваемой в данной работе, при этом за пределами данной области (для «больших» концентраций) она апроксимируется линейной функцией $\sigma_a(x_{ta}) = x_{ta}\sigma_1 + (1-x_{ta})\sigma_2$, используемой для расчета поверхностного натяжения на внешней границе σ_s ; σ_1 и σ_2 – поверхностные натяжения чистых воды и фенола соответственно. В свою очередь поверхностное натяжение внутренней (*core-shell*) границы рассчитывается в соответствии с [133]: $\sigma_{cr} = 0.5(\sigma_c + \sigma_s)$, $\sigma_c(x_{tc}) = x_{ta}\sigma_1 + (1-x_{tc})\sigma_2$. При рассмотрении системы «вода-бутанол-1» расчет осуществляется аналогичным образом.

Система «полибутадиен – полистирол». Функция Гиббса для фазы *ј* получена в рамках модели Флори-Хаггинса [134], традиционно записываемой через объемные доли компонентов [135]:

$$G_{j}(\varphi_{1j},T) = RT\left(\frac{\rho_{1}}{M_{1}}\varphi_{1j}\ln\varphi_{1j} + \frac{\rho_{2}}{M_{2}}\varphi_{2j}\ln\varphi_{2j} + \chi_{12}^{j}\varphi_{1j}\varphi_{2j}\right),$$

$$\varphi_{1j} = \frac{n_{1j}V_{1}}{V_{f}}, \quad \varphi_{2j} = 1 - \varphi_{1j},$$

(36)

где φ_{ij} – объемная доля компонента *i* в фазе *j*, ρ_i – «плотность» мономерного сегмента каждого из компонентов, оцениваемая как отношение молекулярной массы мономера к объему его молекулы (последний рассчитывался в

соответствии со схемой А. Бонди [136] путем суммирования вкладов в объем молекулы от каждого структурного элемента [137]). Мольные объемы компонентов системы составляют V₁=1910 см³/моль, V₂=1450 см³/моль. χ_{12}^{j} – коэффициент Флори-Хаггинса для фазы *j*, вычисляемый согласно [137]:

$$\chi_{12}^{j} = 0.0043 - 7.1 \cdot 10^{-6}T + (0.0003 - 6.9 \cdot 10^{-7}T) \cdot (\varphi_{1j} - \varphi_{2j}) + (0.000324 - 6.4 \cdot 10^{-7}T) \cdot (\varphi_{1j} - \varphi_{2j})^{2}.$$
(37)

Температурные зависимости поверхностных натяжений чистых полибутадиена и полистирола получены в [138]; при Т=300 К они составляют σ₁ ≈45.63 мДж/м², σ₂ ≈41.86 мДж/м². В соответствии с [139-143] (и ссылки там) поверхностные натяжения жидких растворов органических компонентов на внешней (-shell) границе описываются В линейном приближении $\sigma_{s}(x) = \sigma_{2}(1 - x_{2s}) + \sigma_{1}x_{1s}$. Для оценки поверхностного натяжения внутренней (*coreshell*) границы σ_{cs} используется разложение поверхностного натяжения каждого из компонентов на несколько составляющих [138], и, как показано в [144], для обоих компонентов системы доля составляющей, связанной с дисперсионными взаимодействиями, превышает 80%; расчет величины σ_{cs} осуществляется в рамках модели Ф. Фоукса [145]:

$$\sigma_{cs} = \sigma_c + \sigma_s - \sqrt{\sigma_c^d \sigma_s^d}, \quad \sigma_c(x) = \sigma_2(1 - x_{2c}) + \sigma_1 x_{1c}, \quad \sigma_j^d(x) = \sigma_2^d(1 - x_{2j}) + \sigma_1^d x_{1j}.$$
(38)

Оценки величин дисперсионных составляющих σ_i^d поверхностных натяжений чистых компонентов получены в [144] и при рассматриваемой температуре составляют $\sigma_1^d \approx 38.08 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_2^d \approx 36.88 \text{ мДж/м}^2$.

2.2. 0 - диаграммы

Для наглядного представления результатов моделирования и удобной визуализации выявленных тенденций нами предложен подход, названный ниже В рамках функция «Ө-диаграммами». подхода Гиббса данного двухкомпонентной системы, расслаивающейся на две фазы с образованием представляется графически *core-shell*-структуры, В виде полутонового изображения в безразмерных координатах $\theta_i = n_{ic}/n_i$, соответствующих доле компонента *i*, перешедшего в *core*-фазу при расслаивании, от общего количества компонента i в системе ($0 \le \theta_i \le 1$) (данные координаты могут быть адаптированы для расслаивающейся бинарной системы с любым взаимным расположением сосуществующих фаз, например, структур с неполным смачиванием типа *janus*). Сравнение полутоновых отображений функции Гиббса в координатах (θ_1, θ_2) позволяет сопоставлять между собой положения фазового равновесия (минимумов функций Гиббса) систем разного объема, исходного с различными геометрическими конфигурациями состава. межфазных границ. При этом различие глубины окраски разных областей характеризует численную разницу величин функций Гиббса в рассматриваемых областях: минимумы свободной энергии имеют самую темную окраску.

По координатам (θ_1, θ_2), соответствующим минимумам функции Гиббса, могут легко быть получены все величины, характеризующие фазовый состав системы в данных положениях термодинамического равновесия. Например, химический состав *core*-фазы может быть представлен как

67

$$x_{1c}(\theta_1, \theta_2) = \left(1 + \frac{1 - x}{x} \cdot \frac{\theta_1}{\theta_2}\right)^{-1},$$

$$x_{2c}(\theta_1, \theta_2) = \left(1 + \frac{x}{1 - x} \cdot \frac{\theta_2}{\theta_1}\right)^{-1},$$
(39)

где $x_{1c}(\theta_1, \theta_2)$ – концентрация компонента 1 в *core*-фазе; $x_{2c}(\theta_1, \theta_2)$ – концентрация компонента 2 в *core*-фазе $(x_{1c}(\theta_1, \theta_2) + x_{2c}(\theta_1, \theta_2) = 1)$. x – доля компонента 1 в системе (исходный состав системы). Аналогично для *shell*-фазы:

$$x_{1s}(\theta_{1},\theta_{2}) = \left(1 + \frac{1-x}{x} \cdot \frac{1-\theta_{2}}{1-\theta_{1}}\right)^{-1},$$

$$x_{2s}(\theta_{1},\theta_{2}) = \left(1 + \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-\theta_{1}}{1-\theta_{2}}\right)^{-1},$$
(40)

где $x_{1s}(\theta_1, \theta_2)$ – концентрация компонента 1 в *shell*-фазе; $x_{2s}(\theta_1, \theta_2)$ – концентрация компонента 2 в *shell*-фазе ($x_{1c}(\theta_1, \theta_2) + x_{2c}(\theta_1, \theta_2) = 1$). Другие характеристики могут быть получены путем элементарных алгебраических преобразований.

Примеры Ө-диаграмм приведены на рис. 24. Участки с темной окраской на диаграммах соответствуют минимумах свободной энергии, в обоих случаях (слева справа) функции Гиббса И систем имеют два минимума, соответствующие core-shell-структурам, где core-фазы образованы растворами на основе компонента 1 (справа снизу) и компонента 2 (слева сверху). На на рис. 24 слева оба эти минимума «симметричны» (состав и диаграмме мольная доля core-фазы для одного минимума соответствуют составу и

мольной доле *shell*-фазы для другого минимума и наоборот), а также эквиэнергетичны. Как будет показано ниже, подобная конфигурация минимумов функции Гиббса характерна для макроскопических фаз, где энергетический вклад границ раздела пренебрежимо мал (отдельно такая θ – диаграмма представлена на рис. 25 с пояснениями).



Рисунок 24 – Примеры *θ*–диаграмм для бинарных расслаивающихся систем с *core-shell*-структурой.

θ-диаграмма на рис. 24 справа, в свою очередь, также обладает двумя минимумами, соответствующими структурам с различным взаимным расположением сосуществующих растворов. Но в этом случае «симметрия» минимумов оказывается нарушена (состав и мольная доля *core*-фазы для одного минимума в этом случае *не соответствуют* составу и мольной доле *shell*-фазы для другого минимума и наоборот), а также одно из состояний (в данном случае – состояние с *core*-фазой, образованной раствором на основе компонента 1) является метастабильным. Одновременно с этим в системе присутствует метастабильное гомогенное состояние, соответствующее локальному минимуму в левом нижнем углу диаграммы (*θ*₁= *θ*₂=0). Такая конфигурация минимумов функции Гиббса, как подробно обсуждается ниже, соответствует фазовым равновесиям в системах малого объема (отдельно подобная *θ*– диаграмма представлена на рис. 26 с пояснениями).



Рисунок 25 – θ-диаграмма для бинарной расслаивающейся системы с *core-shell*-структурой. Темная окраска соответствует двум минимумам, отвечающим различному взаимному расположению сосуществующих фаз (минимуму справа снизу отвечает структура с *core*-фазой на основе компонента 1, минимуму слева сверху – структура с *core*-фазой на основе компонента 2). Симметричное расположение двух минимумов отражает тот факт, что составы фаз при обоих вариантов их взаимного расположения одинаковы.



Рисунок 26 – θ -диаграмма для бинарной расслаивающейся системы с *core-shell*-структурой. Составы фаз и их мольные доли при различных вариантах их взаимного расположения различны (симметрия минимумов нарушена). Состояние с *core*-фазой на основе компонента 1 является метастабильным (имеет более светлую окраску). Глобальному минимуму функции Гиббса системы отвечает состояние с *core*-фазой на основе компонента 2. В системе также присутствует метастабильное гомогенное состояние соответствующее минимуму в левом нижнем углу ($\theta_1 = \theta_2 = 0$).

Пример θ-диаграммы, описывающей случаи, отличный от приведенных на рис. 24-26, представлен на рис. 27. В этом случае минимум, соответствующий гетерогенному состоянию с *core*-фазой на основе компонента 1, отсутствует вовсе, а гетерогенное состояние с *core*-фазой на основе компонента 2 – метастабильно. В свою очередь глобальному минимуму функции Гиббса отвечает гомогенное состояние с $\theta_1 = \theta_2 = 0$. Как показано ниже, такая конфигурация минимумов свободной энергии реализуется при существенном возрастании вклада межфазных границ (диспергирование и/или существенное «усложнение» формы межфазных границ). При дальнейшем возрастании энергетического вклада границ раздела исчезает также и гетерогенное состояние с *core*-фазой на основе компонента 2, и гомогенное состояние становится единственным в системе.



Рисунок 27 – θ -диаграмма для бинарной расслаивающейся системы с *core-shell*-структурой. Единственным устойчивым гетерогенным состоянием является состояние с *core*-фазой на основе компонента 2 (метастабильно). Глобальному минимуму функции Гиббса системы отвечает гомогенное состояние ($\theta_1 = \theta_2 = 0$).
θ-диаграммы, подобные описанным, использовались нами ранее для визуализации основных закономерностей, полученых при рассмотрении распада твердых растворов NaCl-KCl [25, 88, 89, 97], Bi-Sb [26, 29, 96, 98], Cr-W [28, 91, 92, 95], кристаллов твердых растворов некоторых минералов апатитного ряда в структурах малого объема [105], а также при анализе возможностей использования ряда установленных эффектов для оптимизации свойств наноструктурированных термоэлектрических материалов [100].

2.3. Методы параметрического описания формы

Для описания сложной и нерегулярной морфологии реальных капель целесообразно использование параметра (или набора параметров), удовлетворяющего следующим требованиям:

- возможность описания с использования предлагаемого параметра максимально широкого диапазона возможных форм (рассмотрение, подобно приведенному в работах [79-86], небольшого набора простых платоновых и архимедовых тел, не представляется продуктивным подходом);
- возможность непрерывной вариации предлагаемого параметра, отражающего плавные изменения формы капли в процессах, например, растекания, или в результате влияния воздушных потоков в ходе распыления спрея [2,5];
- соответствие одного и того же значения параметра структурам различного геометрического облика, но обладающих одним и тем же соотношением объема и площади поверхности (одной и той же величиной «поверхностной» составляющей функции Гиббса).

Ниже нами было предложено использование двух вариантов подобных параметров.

1. Коэффициент формы k [23, 26, 29, 30, 96, 97, 99, 105, 133, 139, 140]. Для характеристики сложной и нерегулярной, способной к непрерывным изменениям формы капель удобно использовать параметр, названный

«коэффициентом формы» равный И численно отношению площади поверхности рассматриваемой фигуры А к площади поверхности сферы равного объема A_0 : $k = A/A_0$. При этом объем капли задается величиной эффективного радиуса или эффективного диаметра – радиуса или диаметра сферы, объем которой равен объему рассматриваемой капли. Например, высокими значениями коэффициента формы *k* обладают как простые структуры несферической конфигурации (для тетраэдра k=1.49, для конуса k=1.52, для прямоугольной пластины с отношением сторон 1:1:0.06 *k*=3.00, для звездчатого икосаэдра (икосаэдра, на каждой грани которого построен тетраэдр с той же длиной ребра) k=3.20), как и нерегулярные вискеро- и дендритоподобные структуры; объекты, протяженные в одном или двух направлениях. На рис. 28 приведена зависимость коэффициента формы для сплюснутого (a = c > b) вытянутого (a > b = c) эллипсоидов вращения в зависимости от соотношения длин осей *а* и *b*.



Рисунок 28 — Коэффициент формы k_f сфероида в зависимости от отношения длин осей *а* и *b*. 1 – сплюснутый (*a* = *c* > *b*), 2 – вытянутый (*a* > *b* = *c*).

2. Для характеристики морфологии капель нерегулярной формы удобно также использование методов фрактальной геометрии [24, 26, 30, 32-35, 58, 93, 95, 99, 100-102, 105, 133]. В рамках данного подхода форма капли характеризуется величиной фрактальной размерности D, задающей связь ее площади поверхности A и объема V: $A = CV^{2/D}$. Здесь C – численный коэффициент, без ограничения общности полагаемый равным 4π в дальнейших расчетах. Для простых геометрических структур D=3.00, для структур со сложной морфологией, примеры которых приведены на рис. 29, фрактальная размерность D<3.00 и не является целым числом.



Рисунок 29 – Примеры структур нерегулярной морфологии с различной фрактальной размерностью *D*.

Взаимосвязь коэффициента формы и фрактальной размерности капли задается следующим образом (отметим, что *k* является функцией не только фрактальной размерности *D*, но и объема *V*):

$$k(V,D) = \frac{V^{\frac{2}{D}}}{\left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}.$$
(41)

Это выражение проиллюстрировано рис. 30, где приведены графики зависимости k от D для капель различного объема (объема задан величиной эффективного диаметра d_{eff}).



Рисунок 30 – Взаимосвязь коэффициента формы *k* и фрактальной размерности *D* для капель различного эффективного диаметра.

Отметим, что предложенные параметры имеют явный геометрический смысли в полной мере соответствуют последнему из наложенных выше требований – каждое их значение соответствует множеству структур различного геометрического облика, но обладающих равным соотношением площади поверхности и объема (см. рис. 31, где приведены примеры капель различной формы, объединенных одной и той же величиной фрактальной размерности *D*).



Рисунок 31 – Примеры структур различного геометрического облика, обладающих одной и той же величиной фрактальной размерности (*D*=2.95 в верхнем ряду и *D*=2.90 в нижнем).

3. ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМА КАПЕЛЬ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ НА СОСТАВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ ПРИ РАССЛАИВАНИИ

Для демонстрации влияния объема капель расслаивающейся смеси на характеристики состояния фазового равновесия в диапазоне температур до верхней критической температуры растворения (ВКТР) объектами моделирования являлись капли эквимолярного состава системы PBD–PS различного диаметра.

случае капель с образовавшейся при расслаивании core-shell-В структурой функция Гиббса обладает двумя минимумами, различающимися тем, какой из сосуществующих растворов находится в положении core-фазы (состояния с core-фазами на основе PS и PBD всюду ниже обозначаются как 1» «состояние И «состояние 2» соответственно). В структурах макроскопического размера, где энергетический вклад межфазных границ пренебрежимо мал, минимумы, соответствующие различным состояниям, равную свободную энергию состав сосуществующих имеют И фаз. соответствующий справочным данным. В каплях малого объема, где вклад энергии границ раздела становится существенным, положение минимумов изменяется в зависимости от диаметра капли (что влечет изменение равновесных состава и объема сосуществующих фаз), и одно из состояний coreshell-структуры (имеющее бо́льшую поверхностную энергию) становится метастабильным. Фазовые равновесия в системах малого объема удобно

изображать на диаграммах, приведенных на рис. 1-2: наклонные пунктирные кривые на диаграммах соответствуют зависимостям мольной доли PBD в core и shell-фазах при равновесии температуры состояний 1 ОТ для 33(а)) и 2 (рис. 32(б), 33(б)); горизонтальные пунктиры – (рис. 32(а), характерным температурам, ограничивающим области термической стабильности различных состояний core-shell структуры (подобные диаграммы для двухкомпонентных систем с расслаиванием также использовались в [25-29], а в случае фазового перехода «жидкость – твердое тело» – в [31, 34, 103]). Фазовая диаграмма для структур макроскопического размера на рис. 32-33 приведена сплошной линией.





Рисунок 32 – Фазовые равновесия в каплях эквимолярного состава диаметром 0.50 мм для состояния с *core*-фазой на основе PS (*a*) и PBD (*б*). Сплошной линией приведена фазовая диаграмма для структур макроскопического размера.

Анализ полученных диаграмм, описывающих особенности фазовых равновесий в каплях малого объема, позволяет *впервые* выявить следующие закономерности:

(1) на каждой из диаграмм в пределах области гетерогенности могут быть выделены три зоны (рис. 32), соответствующих тому, какое из состояний является метастабильным при данной температуре. При низких температурах (зона I) метастабильным является состояние с *core*-фазой на основе PS (состояние 1). Подобная конфигурация минимумов функции Гиббса проиллюстрирована приведенной на рис. 33(a) *θ*-диаграммой. При повышении температуры происходит инверсия состояний, и в зоне II метастабильным уже является состояние с *core*-фазой на основе PBD (состояние 2). Температура, при которой происходит инверсия (пунктирная линия, разделяющая зоны I и II), составляет ~350 К и не зависит от размера капли. Ее величина соответствует температуре, при которой поверхностные натяжения чистых PBD и PS равны между собой (данные приведены в Разд. 2.1), ниже ~350 К поверхностное натяжение чистого PBD на границе раздела с внешней средой выше, чем у чистого PS (и свободная энергия состояния I (определяющаяся в первую очередь энергией внешней границы, вклад энергии внутренней границы существенно ниже, см. ур. (36)) больше); выше ~350 К – наоборот. В зоне III оба гетерогенных состояния являются метастабильными по отношению к гомогенному (где расслаивания раствора не происходит, проиллюстрировано θ диаграммой на рис. 33(6)), а температура, соответствующая границе между

зонами II и III зависит от состояния, реализовавшегося в капле, и ее размера. При уменьшении объема капли данная температура падает, при этом в состоянии 2 (с *core*-фазой на основе PBD) она ниже, чем в состоянии 1. В области выше пунктира, ограничивающего зону III сверху, минимумы функции Гиббса, соответствующие гетерогенным состояниям, исчезают, и однофазное состояние эквимолярного состава является единственным равновесным состоянием в системе. Температуры, отвечающие верхней границе зоны III, соответствуют ВКТР раствора в капле данного объема;

(2) уменьшение объема капли сопровождается существенным понижением ВКТР (ср. рис. 1 и 2). Однако величины ВКТР для состояний 1 и 2 практически не отличаются (ср. диаграммы *а* и *б* на рис. 32 и 34);

(3) взаимная растворимость компонентов в каплях малого объема при температурах выше комнатной существенно отличается от справочных данных для системы макроскопического размера. В частности, для состояния 1 уменьшение объема капли приводит к значительному повышению растворимости PS в PBD и некоторому снижению растворимости PBD в PS. Для состояния 2 закономерности противоположны – при уменьшении объема растворимость PS в PBD снижается, а растворимость PBD в PS растет;

(4) приведенные выше зависимости фазовых равновесий от объема капли (и других факторов, как будет показано ниже) в системах, содержащих компонент(ы) со значительным мольным объемом (олигомерные или высокомолекулярные фракции) реализуются в области размеров от десятков до

сотен мкм вплоть характерных размеров, доступных визуальному наблюдению, в отличие систем, не содержащих таких компонентов, где подобные эффекты характерны для субмикронного или нанометрового диапазона размеров (см. раздел 1.2 или ниже).



Рисунок 33 – Примеры θ -диаграмм для различных конфигураций минимумов функции Гиббса. На горизонтальной оси (θ_1) отложена доля PBD в *core*-фазе, на вертикальной (θ_1) – доля PS в *core*-фазе. Обе диаграммы построены для капель диаметром 0.50 мм. (*a*) пример θ -диаграммы для «низкотемпературной» области (зона I), где состояние с core-фазой на основе PS метастабильно; (*б*) пример θ -диаграммы для случая, когда оба гетерогенных состояния метастабильны по отношению к гомогенному.

Отклонения равновесного фазового состава системы от «табличных» значений для макроразмерных фаз и понижение ВКТР (сужение температурного интервала, в котором система при равновесии находится в гетерогенном состоянии) являются следствием понижения системой свободной энергии, которое реализуется посредством трех различных механизмов (при этом энергетический выигрыш, связанный с уменьшением энергии границ раздела превышает «проигрыш», связанный с формированием пересыщенных по сравнению с макроскопическими значениями растворов):

- перенос вещества во *«внешнюю»* фазу (обоих компонентов или преимущественно компонента с бо́льшим мольным объемом), приводящий к уменьшению площади внутренней межфазной границы (механизм 1);
- преимущественное обогащение «внешней» фазы компонентом с меньшим поверхностным натяжением (PS), приводящее к уменьшению энергетического вклада внешней границы раздела (энергетический вклад внутренней границы существенно меньше по величине и менее чувствителен к составу сосуществующих фаз) (механизм 2);
- сохранение гомогенного состояния без образования внутренней межфазной границы (механизм 3).

В рассматриваемом случае для системы в гетерогенном состоянии понижение свободной энергии достигается путем реализации механизма 1, что приводит к уменьшению площади внутренней межфазной границы. В результате в обоих состояниях с уменьшением объема капли падает объемная доля *core*-фазы, в состоянии 2 *shell*-фаза обогащается PBD, а в состоянии 1 – и

PBD, и PS. Падение ВКТР здесь и во всех случаях ниже является следствием реализации механизма 3.



Рисунок 34 – Фазовые равновесия в каплях эквимолярного состава диаметром 0.25 мм для состояния с *core*-фазой на основе PS (*a*) и PBD (б). Сплошной линией приведена фазовая диаграмма для структур макроскопического размера.

Приведенные выше расчеты могут быть дополнены рассмотрением влияния на фазовые равновесия В полимерной композиции также И геометрических характеристик капли. Капли, локализованные на подложках или в порах, как правило, обладают сложной морфологией [24, 57, 58], которая контролироваться деформацией последнем случае может пористого В материала, где отклонение формы внешней границы shell-фазы от сферической приводит к более существенному смещению положения термодинамического равновесия и может быть использовано в качестве параметра расчета (также для характеристики формы капли или поры удобно использование фрактальной

размерности [24, 26, 30, 32-35, 58, 93, 95, 99, 100-102, 105, 133] и ряда иных подходов [41, 64]). Как показано в Разд. 5, «усложнение» морфологии капли приводит к более значительным отклонениям равновесного фазового состава от макроскопических значений, а также к активации дополнительных механизмов понижения свободной энергии системы. При этом «конкуренция» между различными механизмами [133, 139, 140], как продемонстрировано ниже в Разд. 5, может приводить к существенно нелинейному характеру зависимости состава фаз от размера и формы.

Также важно отметить, что особенностью систем малого объема является зависимость состава сосуществующих фаз от исходного состава системы (данные закономерности проиллюстрированы и обсуждаются в Разд. 4, а также [31, 35, 142, 143]). В отличие от систем макроскопического размера, различным исходным составам капли соответствуют не только различные объемные доли, но и различные составы сосуществующих фаз и температуры фазовых переходов (и область применимости диаграмм на рис. 1,2 ограничена лишь каплями эквимолярного состава), при этом отклонение состава капли от эквимолярного позволяет ожидать заметного снижения ВКТР [142. 143].

4. О РОЛИ ИСХОДНОГО СОСТАВА КАПЕЛЬ МАЛОГО ОБЪЕМА

В данной главе рассмотрен специфический эффект, связанный с влиянием исходного химического состава расслаивающейся смеси на характеристики фазовых равновесий при расслаивании. Если в структурах макроскопического размера вариация состава смеси приводит лишь к изменению мольной доли сосуществующих фаз (описываемому правилом рычага), но не меняет взаимную растворимость компонентов, то в структурах малого объема исходный состав смеси определяет не только мольную долю фаз, но и их равновесный состав. Объектами моделирования являются сферические капли систем PBD-PS при T=300 К и «вода-фенол» различного состава с *core-shell*-структуры образованием при расслаивании; рассматриваются состояния, когда shell-фазы образованы растворами на основе PS и фенола (соответствующие глобальному минимуму функции Гиббса).

Система «вода – фенол». В системе «вода-фенол» (рис. 35) предел растворимости фенола в воде тем меньше, чем меньше радиус капли (r) как в случае капель эквимолярного состава (9.84 мол. % при r=0.5 мкм, 8.54 мол. % при r=0.05 мкм), так и в случае, если капля содержит 25 мол. % фенола (9.90 мол. % при r=0.5 мкм, 9.35 мол. % при r=0.05 мкм). Зависимость растворимости воды в феноле, однако, отличается для капель разного исходного состава, возрастая в каплях эквимолярного состава (34.99 мол. % при r=0.5 мкм, 36.29 мол. % при r=0.05 мкм) и снижаясь в случае капель с 25 мол. % фенола.



Рисунок 35 – Зависимости растворимостей фенола в воде (*a*) и воды в феноле (б) от радиуса капли и доли фенола (*x*) в капле. Штриховой линией показаны соответствующие пределы растворимости в макроразмерных фазах. Капля любого радиуса с *x*=0.75 находится в гомогенном состоянии.

Система «полибутадиен – полистирол». Как показано на рис. 36, для смесей, содержащих 25 мол. % PBD, растворимость PBD в PS растет с уменьшением радиуса капли, составляя, например, для капель с r=60 и 45 мкм 3.69 и 5.65 мол. % соответственно. Аналогичная тенденция проявляется для смесей эквимолярного состава, где уменьшение радиуса капли сопровождается ростом растворимости PBD в PS. В каплях смесей, содержащих 75 мол. % PBD, растворимость PBD в PS снижается при уменьшении радиуса поры (от 0.72 мол. % в капле с r=60 мкм до 0.24 мол. % при r=25 мкм и менее 0.10 мол. % – при r=15 мкм). Растворимость PS в PBD в свою очередь

снижается при уменьшении размера капли для смесей любого состава (с 1.80 мол. % при *r*=60 мкм до 1.32 мол. % при *r*=45 мкм для смесей с 25 мол. % PBD; с 2.36 мол. % при *r*=60 мкм до 1.16 мол. % при *r*=25 мкм для смесей с 75 мол. % PBD). Также отметим, что в системе PBD-PS в каплях, содержащих 25% PBD, при *r*<44 мкм минимум функции Гиббса, отвечающий гетерогенному состоянию, исчезает – расслаивание раствора «подавляется» и капля существует в гомогенном состоянии (показано вертикальным пунктиром со стрелкой на рис. 36).

Отклонения равновесного фазового состава системы от «табличных» значений для макроразмерных фаз и подавление расслаивания (сужение температурного интервала, в котором система при равновесии находится в гетерогенном состоянии) являются следствием понижения системой свободной энергии, которое реализуется посредством тех же описанных выше трех различных механизмов (при этом энергетический выигрыш, связанный с уменьшением энергии границ раздела превышает «проигрыш», связанный с формированием пересыщенных по сравнению с макроскопическими значениями растворов):

 перенос вещества во *«внешнюю»* фазу (обоих компонентов или преимущественно компонента с бо́льшим мольным объемом), приводящий к уменьшению площади внутренней межфазной границы (механизм 1);

- преимущественное обогащение «внешней» фазы компонентом с меньшим поверхностным натяжением (PS), приводящее к уменьшению энергетического вклада внешней границы раздела (энергетический вклад внутренней границы существенно меньше по величине и менее чувствителен к составу сосуществующих фаз) (механизм 2);
- сохранение гомогенного состояния без образования внутренней межфазной границы (механизм 3).



Рисунок 36 – Зависимость растворимости PBD в PS от радиуса капли и доли PBD (*x*) в капле. Штриховой линией показана растворимость PBD в макроразмерных фазах.

Для смеси, содержащей 25 мол. % PBD, уменьшение объема капли вызывает перенос в *shell*-фазу компонента с бо́льшим мольным объемом (PBD), что приводит к уменьшению площади внутренней межфазной границы (механизм 1). В результате растет растворимость PBD в PS и падает объемная доля *core*-фазы (с 27.38 об. % для поры с *r*=60 мкм до 24.83 об. % для капли с r=24 мкм, при этом энергетический «выигрыш», связанный с уменьшением энергии границ раздела, превышает «проигрыш», связанный с формированием пересыщенных по сравнению со значениями для макрофаз растворов). Тот же механизм характерен и для смесей эквимолярного состава, в то время как для капель, заполненных смесью с 75 мол. % PBD, уменьшение радиуса капли сопровождается ростом доли компонента меньшим с поверхностным натяжением (PS) в shell-фазе и уменьшением энергетического вклада внешней границы раздела (механизм 2). При этом одновременно происходящее падение содержания PS в core-фазе приводит также и к некоторому снижению ее объемной доли. Подавление расслаивание в каплях малого радиуса, заполненных смесью с 25 мол. % PBD, приводит к понижению энергии системы за счет отсутствия внутренней межфазной границы (механизм 3) и соответствует падению ВКТР раствора в поре ниже температуры Т=300 К. Для смеси системы «вода-фенол» с 25 мол. % фенола уменьшение радиуса капли влечет падение концентрации воды в shell-фазе (поверхностное натяжение фенола ниже) и уменьшение энергии внешней границы (механизм 2), компенсирующее некоторый рост объемной доли core-фазы (в пределах 2 об. %). Для смеси, содержащей 50% фенола, при уменьшении объема капли реализуется механизм, связанный со снижением объемной доли core-фазы (механизм 1), компенсирующей, в свою очередь, некоторый рост концентрации воды в оболочке.

5. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ КАПЕЛЬ МАЛОГО ОБЪЕМА НА РАВНОВЕСНЫЙ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИ РАССЛАИВАНИИ

Особенности влияния формы капли на фазовые равновесия в данном разделе на примере систем «вода – бутанол-1» и «вода – фенол» проиллюстрированы на примере капель, форма которых задана в рамках методов фрактальной геометрии.



Рисунок 37 – Зависимость растворимости бутанола-1 в воде (а) и воды в бутаноле-1 (б) от эффективного радиуса и фрактальной размерности капли. Пунктир соответствует растворимости в системе макроскопического размера. Растворимость бутанола-1 в воде в макросистемах составляет ~5.44 мол. %.

Как видно из рис. 37, уменьшение размера и фрактальной размерности капли ведет к монотонному снижению как растворимости бутанола-1 в воде (в основном компоненте *core*-фазы), так и растворимости воды в бутаноле-1 (основном компоненте *shell-*фазы). При этом для капель равного объема (эффективного радиуса) с разной фрактальной размерностью значения растворимости отличаются: с уменьшением фрактальной размерности повышается растворимость бутанола-1 в воде и понижается растворимость воды в бутаноле-1. Доля объема, занимаемая *core*-фазой, монотонно возрастает при уменьшении как объема, так и фрактальной размерности капли.

Для системы «вода-фенол» (рис. 38) уменьшение размера капли понижает растворимость фенола в воде (в основном компоненте *core*-фазы). Так же, как и для смеси «вода-бутанол-1», при заданном эффективном радиусе капли уменьшение фрактальной размерности сопровождается увеличением растворимости фенола в воде.

Необычной особенностью системы «вода-фенол» является то, что с изменением фрактальной размерности качественно меняется характер размерной зависимости растворимости воды в феноле (в основном компоненте *shell-*фазы). В сферических каплях (D=3) растворимость с уменьшением объема возрастает. В каплях низкой фрактальной размерности (D=2.90, D=2.85 на рис. 38) уменьшение объема капли ведет к снижению растворимости воды в феноле. При этом при заданном объеме растворимость тем ниже, чем ниже фрактальная размерность капли. Для капель с фрактальной размерностью D=2.95 растворимость в каплях коллоидного размера превышает растворимость для макроразмерных фаз, в каплях большего объема она стремится к

справочному значению снизу. Это говорит о наличии экстремума растворимости.



Рисунок 38 – Зависимости растворимостей фенола в воде (а) и воды в феноле (б) от эффективного радиуса и фрактальной размерности капли. Пунктир соответствует растворимости воды в феноле в макроразмерных фазах. Растворимость фенола в воде в составляет для макрофаз ~10 мол. %.

Более детальный расчет, приведенный на рис. 39, демонстрирует существование экстремума растворимости как функции объема капли в 2.94<D<2.96. С ростом фрактальной размерности экстремум интервале смещается В сторону больших объемов капли «сглаживается». И Существование точек пересечения кривых с линией, соответствующей значению растворимости для макроразмерных фаз (рис. 39) свидетельствует о том, что в нанокаплях определенных объема и формы растворимость может

совпадать с «макроскопическим» значением. С уменьшением фрактальной размерности данные точки пересечения смещаются в сторону капель меньшего объема.



Рисунок 39 – Зависимость растворимости воды в феноле от эффективного радиуса и фрактальной размерности капли. Пунктир соответствует растворимости в макроразмерных фазах.

Немонотонный характер зависимости может быть объяснен существованием двух (описанных также и выше) путей уменьшения свободной энергии: 1 – уменьшение объема *core*-фазы, и, соответственно, уменьшение суммарной протяженности границ; 2 - обогащение *shell*-фазы компонентом с меньшей поверхностной энергией, при котором уменьшается поверхностная энергия внешней границы раздела. Для системы «вода-фенол» в каплях с

 $D \ge 2.97$ реализуется механизм 1, и уменьшается объемная доля *core*-фазы. Для капель с $D \le 2.93$ реализуется механизм 2, в этом случае объемная доля *core*-фазы растет, а уменьшение поверхностной энергии достигается за счет повышения в *shell*-фазе концентрации фенола. Для капель с фрактальной размерностью 2.94<D<2.96 экстремум растворимости соответствует смене основного пути понижения поверхностной энергии. В системе «вода-бутанол-1» реализуется механизм 1 во всем диапазоне рассмотренных фрактальных размерностей. При этом характер зависимостей фазовых равновесий от размера и формы существенно определяется соотношением поверхностных натяжений и мольных объемов компонентов рассматриваемых систем.

Влияние формы капли особенности фазовых равновесий в расслаивающейся системе PBD-PS проиллюстрировано в рамках подхода, где форма капли задавалась непрерывным коэффициентом формы *k*.



Рисунок 40 – Зависимость растворимости PS в PBD (а) и объемной доли *core*фазы (б) от размера и коэффициента формы капли *k* для состояния, где *shell*-

фаза образована раствором на основе PBD. Значения растворимости PS в PBD и объемной доли *core*-фазы для макроразмерных фаз составляют ~4.18 мол. % и ~42.8 об. % соответственно.

Как показано на рис. 40, в состоянии с раствором PS в PBD в положении *shell*-фазы, уменьшение объема капли и увеличение ее коэффициента формы kсопровождаются заметным повышением растворимости PS в PBD. Например, в каплях сферической формы (k=3.00) растворимость PS составляет: В макроразмерных фазах - ~4.18 мол. %; при диаметрах капель 350 мкм и 50 мкм -~8.70 мол. % и ~12.95 мол. % соответственно (растворимость полибутадиена в полистироле также изменяется, снижаясь в пределах ~1 мол. %). При этом увеличение коэффициента формы капли диаметром 250 мкм до k = 1.5вызывает увеличение растворимости полистирола в полибутадиене до ~20.03 мол. %. Доля объема, занимаемого core-фазой в core-shell-структуре, в свою очередь, падает при уменьшении диаметра капли и росте k (см. рис. 40), например, в сферических каплях объемная доля core-фазы, составляя ~42.8 об. % в макрофазах, уменьшается до ~39.80 об. % в капле диаметром 350 мкм и до 37.4 об. % – в капле диаметром 250 мкм. В последнем случае рост k от 1.00 до 1.50 приводит к дополнительному падению доли core-фазы до ~33 об. %.

В состоянии, где *shell*-фаза образована раствором PBD в PS, закономерности отличаются большей сложностью. Растворимость полибутадиена в полистироле в каплях любого объема монотонно уменьшается при увеличении *k* (см. рис. 41(а)); например, в сферической капле диаметром 40 мкм растворимость PBD составляет ~2.38 мол. %, а в капле того же объема с k=1.50 - ~1.12 мол. %. При этом реакция растворимости полибутадиена в полистироле на изменение объема капли различна для капель разной формы: для сферических и близких к сферическим капель растворимость при уменьшении объема повышается (составляя, например, ~2.42 мол. % и ~2.67 мол. % в каплях диаметром 50 и 30 мкм соответственно при k=1.00), Однако при значительном росте коэффициента формы k каплях меньшего объема значение растворимости (например, при k=1.5 соответствует меньшее растворимость PBD составляет ~1.20 мол. % и ~0.94 мол. % для d=50 мкм и 30 мкм соответственно). Более детально это показано на рис. 40(б), где приведены зависимости растворимости от эффективного диаметра капли для различных коэффициентов формы от k=1.00 до k=1.50. В интервале 1.00 < k < 1.15 с уменьшением объема капли растворимость растет, в области k>1.15 – уменьшается. Линия, соответствующая k=1.15, служит своего рода «сепаратрисой» областями – между ЭТИМИ при данном значении k растворимость практически не зависит от размера капли и близка к значению для макроразмерных фаз (пунктир на рис. 41(б)).

Еще одним эффектом является подавление расслаивания в каплях «сложной» формы. В состоянии, где shell-фаза представляет собой раствор PS в PBD (метастабильном при T=300 K), при d=250 мкм рост коэффициента формы до k>1.5 делает расслаивание раствора в капле термодинамически невыгодным. В этом случае исчезает локальный минимум функции Гиббса, отвечающий

метастабильному гетерогенному состоянию, и метастабильным состоянием становится гомогенное без образования внутренней межфазной границы (т.е. локальный минимум функции Гиббса в этом случае соответствует точке $x_{1c}=x_{2c}=0$; это показано пунктиром со стрелками на рис. 40(a)). При уменьшении объема капли гомогенизация в метастабильном состоянии происходит при все меньших деформациях матрицы, и при d<100 мкм метастабильное гомогенное состояние заменяет гетерогенное метастабильное уже в сферических каплях (и оно существует наряду с гетерогенным состоянием, соответствующим глобальному минимуму свободной энергии). В состоянии, где shell-фаза образована раствором PBD в PS, в порах с d=40 мкм расслаивание подавляется при k > 1.90, с d = 30 мкм – при k > 1.70; а с d < 15 мкм гомогенное состояние соответствует глобальному минимуму функции Гиббса и в сферических каплях. В этих случаях глобальный и локальный минимумы функции Гиббса «сливаются», и гомогенное состояние становится единственным возможным в системе.

Отклонения равновесного фазового состава системы от макроскопических значений и подавление расслаивания являются следствием понижения системой свободной энергии, которое реализуется посредством трех различных механизмов (при этом энергетический выигрыш, связанный с уменьшением энергии границ раздела превышает «проигрыш», связанный с формированием пересыщенных по сравнению с макроскопическими значениями растворов):

- перенос вещества во *«внешнюю»* фазу (обоих компонентов или преимущественно компонента с бо́льшим мольным объемом), приводящий к уменьшению площади внутренней межфазной границы (механизм 1);
- преимущественное обогащение «внешней» фазы компонентом с меньшим поверхностным натяжением (PS), приводящее к уменьшению энергетического вклада внешней границы раздела (энергетический вклад внутренней границы существенно меньше по величине и менее чувствителен к составу сосуществующих фаз) (механизм 2);
- сохранение гомогенного состояния без образования внутренней межфазной границы (механизм 3).

(б)

(a)



Рисунок 41 – Зависимости растворимости полибутадиена в полистироле от коэффициента формы капли (а) и ее размера (б) для состояния, где *shell*-фаза

образована раствором на основе PS. Горизонтальным пунктиром показана растворимость в фазах макроскопического размера.

При малых k (1.00<k<1.15), когда форма капли близка к сферической, в состоянии с core-фазой, образованной раствором на основе полистирола, реализуется механизм 1. В этом случае при уменьшении объема капли растет доля полибутадиена в shell-фазе, а объемная доля core-фазы снижается. В несферических каплях при *k*>1.15, когда площадь внешней межфазной границы велика, происходит смена механизма, и реализуется механизм 2: уменьшение объема капли приводит к росту доли полистирола в *shell*-фазе. При постоянном объеме капли деформация матрицы, приводящая к увеличению площади поверхности капли, также вызывает реализацию механизма 2 (см. рис. 41). При k=1.15 два конкурирующих механизма 1 и 2 «компенсируют» друг друга, и поэтому растворимость полибутадиена слабо чувствительна к изменению объема капли и практически не отличается от значения для макроразмерных состоянии с *core*-фазой, образованной раствором фаз. В на основе полибутадиена, механизм 2 реализуется при любых объемах капли и степенях деформации матрицы. В каплях малых размеров с высокими k реализуется механизм 3, расслаивание «подавляется» (это соответствует падению ВКТР раствора в капле ниже температуры *Т*=300 К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В каплях полимерсодержащих систем зависимости фазовых равновесий от морфологии реализуются в каплях, имеющих размеры от десятков до сотен мкм (в отличие от систем с низкомолекулярными компонентами, где подобные эффекты реализуются в субмикронном или нанометровом диапазоне размеров). 2. В каплях малого объема расслаивающихся бинарных систем возможна реализация нескольких гетерогенных состояний, одно из которых может являться метастабильным. Для капель с *core-shell* структурой выделены температурные области, при которых одно из гетерогенных состояний метастабильно по отношению к другому, а при температурах вблизи верхней критической температуры растворения оба гетерогенных состояния метастабильны по отношению к гомогенному. Фазовый состав капель малого объема в различных состояниях различен и отличается от равновесного состава соответствующих макроразмерных фаз.

3. Взаимная растворимость компонентов и верхняя критическая температура растворения в каплях малого объема являются функциями объема капли, при этом уменьшение объема приводит к заметному понижению верхней критической температуры растворения. Качественный характер зависимостей взаимных растворимостей компонентов от объема капли определяется взаимным расположением сосуществующих фаз.

4. В отличие от макроразмерных фаз, где состав расслаивающейся смеси в соответствии с правилом рычага определяет лишь долю фаз при равновесии,

взаимная растворимость компонентов смесей в каплях малого объема существенно зависит также и от исходного состава смеси.

5. В каплях малого объема равновесный состав и объем сосуществующих в гетерогенном состоянии фаз являются функцией геометрических характеристик капли. При этом для состояний с различным взаимным расположением фаз качественный характер зависимостей взаимных растворимостей компонентов и объемов фаз от объема и формы капли может существенно отличаться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Ardekani, S. R. A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter / S.R. Ardekani,
 A.S.R. Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, E. Saievar-Iranizad // J. anal. appl. pyrolisis. – 2019. – V. 141. – №104631.

2. **Федосеев, В.Б.** Возможности и особенности спрей-технологии в органическом синтезе / В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 22. – Вып. 3. – С. 297–405.

3. Yap, C.Y. Review of selective laser melting: materials and applications /
C.Y. Yap, C.K. Chua, Z.L. Dong, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, L.E. Loh, S.L. Sing //
Applied physics reviews. – 2015. – V. 2. – №041101.

4. Lee, H. Lasers in additive manufacturing: a review / H. Lee, C.H.J. Lim,
M.J. Low, N. Tham, V. M. Murukeshan, Y.-J. Kim // International journal of precision engineering and manufacturing – green technology. – 2017. – V. 4. – I. 3. – P. 307–322.

 Федосеев, В.Б. Поликонденсация в условиях спрея водноспиртового раствора молочной кислоты / В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 24. – Вып. 1. – С. 101–108.

 Fedoseev, V.B. Formation of bi- and polymodal distributions and the non-Ostwald behavior of disperse systems / V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva // J. eng. phys. thermophys. – 2019. – V. 92. – I. 5. – P. 1191–1200.

7. Fedoseev, V.B. Formation of monodisperse and narrow-disperse ensembles of droplets of aqueous organic solutions in the vapor of volatile components / V.B. Fedoseev // J. eng. phys. thermophys. – 2020. – V. 93 – I. 5. – P. 1116–1122.

 Федосеева, Е.Н. Неоствальдовское поведение дисперсных систем в процессах испарения и кристаллизации капель водно-органических растворов /
 Е. Н. Федосеева, В. Б. Федосеев // ЖТФ. – 2020. – Т. 90. – Вып. 6. – С. 879– 885.

 Брагов, А.М. Динамическая сжимаемость нанокомпозитной жидкости на основе полиэтиленгликоля / А.М. Брагов, Л.А. Игумнов, А.Ю. Константинов, А.К. Ломунов, Ф.К. Антонов, П.А. Моссаковский // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – Вып. 20. – С. 82–87.

 Бронштейн, Л.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц / Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – Вып. 5. – С. 542–558.

 Li, Y. Preparation and thermophysical properties of low temperature composite phase change material octanoic-lauric acid/expanded graphite / Y. Li, X. Zhang, J.M. Manyalo, Z. Tian, J. Ji // J. mol. liq. – 2019. – V. 277. – P. 577–583.

12. Federico, S. On the permeability of fibre-reinforced porous materials /
S. Federico, W. Herzog // International journal of solids and structures. – 2008. –
V. 45. – P. 2160–2172.

 Ковылин, Р.С. Одностадийный фотолитический синтез гидрофобных пористых полимерных материалов сополимеризацией системы диметкрилаталкилметакрилат в присутствии метанола / Р.С. Ковылин, О.В. Власова, М.А. Батенькин, Т.И. Куликова, С.А. Чесноков // Изв. РАН. Сер. хим. – 2019. – Т. 69. – Вып. 9. – С. 1748-1755.

14. Sato, A. Anisotropic propagation and confinement of high frequency phonons in nanocomposites / A. Sato, W. Knoll, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, G. Fytas, M. Steinhart // J. chem. phys. – 2009. – V. 130. – №11102.

15. Yakhno, T.A. The informative-capacity phenomenon of drying drops /
T.A. Yakhno, V.G. Yakhno, A.G. Sanin, O.A. Sanina, A.S. Pelyushenko,
N.A. Egorova, I.G. Terentiev, S.V. Smetanina, O.V. Korochkina,
E.V. Yashukova // IEEE engineering in medicine and biology magazine. – 2005. –
V. 24. – I. 2. – P. 96-104.

16. Chesnokov, S.A. Porous polymer scaffolds based on cross-linked poly-EGDMA and PLA: manufacture, antibiotics encapsulation, and *in-vitro* study / S.A. Chesnokov, D.Y. Aleynik, R.S. Kovylin, V.V. Yudin, T.A. Egiazaryan, M.N. Egorikhina, Y.P. Rubtsova, I.L. Fedushkin, M.I. Zaslavskaya, S.G. Mlyavych, S.A. Gusev // Macromolecular bioscience. – 2021. – V. 21. – I. 5. – №2000402.

17. Chuvil'deev, V.N. Spark plasma sintering for high-speed diffusion bonding of the ultrafine-grained near- α Ti-5Al-2V alloy with high strength and corrosion resistance for nuclear engineering / V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, V. I. Kopylov,

M.S. Boldin, M.M. Vostokov, M.Y. Gryaznov, N.Y. Tabachkova, P. Tryaev // J. mater. sci. – 2019. – V. 54. – P. 14926-14949.

18. Dorokhin, M.V. Investigation of the initial stages of spark-plasma sintering of Si-Ge-based thermoelectric materials / M.V. Dorokhin, I.V. Erofeeva, Yu.M. Kuznetsov, M.S. Boldin, A.V. Boryakov, A.A. Popov, E.A. Lantsev, P.B. Demina, A.V. Zdoroveyshchev, V.N. Trushin // Nanosyst.: phys., chem., math. – 2018. – V. 9. – I. 5. – P. 622-630.

 Леньшина, Н.А. Фотовосстановление о-бензохинонового фрагмента в моно- и полихинонметакрилате и на поверхности полимерной матрицы / Н.А. Леньшина, М.В. Арсеньев, М.П. Шурыгина, С.А. Чесноков, Г.А. Абакумов // Химия высоких энергий. – 2017. – Т. 51. – Вып. 3. – С. 224-229.
 Гаев, Д.С. Кинетика образования трещин в пористом кремнии / Д.С. Гаев, С.Ш. Рехвиашвили // ФТП. – 2012. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 145-149.

21. Błaszczyński, T. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method /
T. Błaszczyński, A. Ślosarczyk, M. Morawski // Proc. eng. – 2013. – V. 57. – P. 200206.

22. Chae, H.K. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals / H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi // Nature. – 2004. – V. 427. – P. 523-527.

23. Шишулин, А.В. Изменение температуры Кюри в пористом материале /
А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Письма в ЖТФ. – 2020. –
Т. 46. – Вып. 14. – С. 6-8.

24. Shishulin, A.V. On the transition between ferromagnetic and paramagnetic states in mesoporous materials with fractal morphology // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eur. phys. tech. j. – 2021. – V. 18. – I. 2(36). – P. 6-11.

25. Федосеев, В.Б. О возможности образования кристалла твердого раствора NaCl-KCl из водного раствора при нормальной температуре в системе малого объема / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин, Е.К. Титаева, Е.Н. Федосеева // ФТТ. – 2016. – Т. 58. – Вып. 10. – С. 2020-2025.

26. Fedoseev, V.B. Size and shape effects on the phase transitions in a small system with fractal interface boundaries // V.B. Fedoseev A.A., Potapov, A.V. Shishulin, E.N. Fedoseeva // Eur. phys. tech. j. – 2017. – V. 14. – I. 1(27). – P. 18-24.

27. Шишулин, А.В. О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора Bi-Sb / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51. – Вып. 7. – С. 31-37.

28. Шишулин, А.В. Размерный эффект при расслаивании твердого раствора
Cr-W / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Неорганические материалы. – 2018. –
T. 54. – Вып. 6. – С. 574-578.

29. Федосеев, В.Б. Эффект формы при расслаивании твердых растворов в малом объеме на примере сплава Bi-Sb / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // ФТТ. – 2018. – Т. 60. – Вып. 7. – С. 1382-1388.
30. Шишулин, А.В. Фононная теплопроводность и фазовые равновесия в наночастицах системы Bi-Sb фрактальной формы / А.В. Шишулин,
В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // ЖТФ. – 2019. – Т. 89. – Вып. 4. – С. 556-561.

31. Шишулин, А.В. Влияние исходного состава на переход «жидкость – твердое тело» в наночастицах сплава Cr-W / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – Вып. 1. – С. 16-20.

32. Шишулин, А.В. К вопросу о плавлении наночастиц фрактальной формы (на примере системы Si-Ge) / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // ЖТФ. – 2019. – Т. 89. – Вып. 9. – С. 1420-1426.

33. Федосеев, В.Б. О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // ЖТФ. – 2021. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 39-45.

34. Федосеев В.Б. Комментарий к статье «О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы» / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // ЖТФ. – 2022. – Т. 92. – Вып. 4. – С. 643-644.

35. Shishulin, A.V. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractalshaped nanoparticles // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eur. phys. tech. j. -2022. -V. 19. -I. 3(41). -P. 10-17.

36. Guisbiers, G. Advances in thermodynamic modeling of nanoparticles /
G. Guisbiers // Advances in physics X. – 2019. – V. 4. – №1668299.

37. Петров, Ю.И. Физика малых частиц / Ю.И. Петров. М.: Наука, 1982. –
360 с.

38. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы /А.И. Гусов, А.А. Ремпель.
М.: Физматлит, 2011. – 224 с.

39. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский,А.В. Рагуля. М: Академия, 2005. – 192 с.

40. Pradeep, T. Nano: The essentials / T. Pradeep. McGraw Hill, 2008. – 456 p.

41. Qi, W.H. Size and shape-dependent melting temperature of metallic nanoparticles / W.H. Qi, M.P. Wang // Mater. chem. phys. – 2004. – V. 88. – P. 280-284.

42. Rose, J.H. Universal features of bonding in metals / J.H. Rose, J. Ferrante,
J.R. Smith // Phys. rev. B. - 1983. - V. 28. - I. 4. - P. 1835-1845.

43. Guinea, F. Scaling relations in the equation of state, thermal expansion and melting of metals / F. Guinea, J.H. Rose, J.R. Smith, J. Ferrante // Appl. phys. lett. – 1984. – V. 44. – P. 53-55.

44. Никифоров, В.Н. Влияние размеров и поверхности на магнетизм наночастиц магнетита и маггемита / В.Н. Никифоров, А.Н. Игнатенко, В.Ю. Ирхин // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 151. – Вып. 2. – С. 356-363.

45. Essajai, R. Shape-dependent structural and magnetic properties of Fe nanoparticles studied through simulation methods / R. Essajai, Y. Benhouria,
A. Rachadi, M. Qjani, A. Mzerd, N. Hassanain // RSC adv. – 2019. – V. 9. – P. 22057-22063.

46. Столяр, С.В. Кристаллы магнетита с повышенной константой магнитной анизотропии, наведенной формой частицы / С.В. Столяр, С.В. Комогорцев,

Л.А. Чеканова, Р.Н. Ярославцев, О.А. Баюков, Д.А. Великанов, М.Н. Волочаев, Е.В. Черемискина, М. Sh. Bairmani, П.Е. Ерошенков, Р.С. Исхаков // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45. – Вып. 17. – С. 28-30.

47. Ling-fei, C. Size and shape effects on Curie temperature of ferromagnetic nanoparticles / C. Ling-fei, X. Dan, G. Ming-xing, H.S. Park, T. Fujita // Trans. nonferrous met. soc. China. – 2007. – V. 17. – P. 1451-1455.

48. Villanueva, A. Hyperthermia *hela cell* treatment with silica-coated manganese oxide nanoparticles / A. Villanueva, P. de la Presa, J.M. Alonso, T. Rueda, A. Martínez, P. Crespo, M.P. Morales, M.A. Gonzalez-Fernandez, J. Valdés, G. Rivero // J. phys. chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 1976–1981.

49. He, X. Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method / X. He, W. Zhong, C.-T. Au, Y. Du // Nanoscale res. lett. $-2013. - V. 8. - N_{2}446.$

50. **Delavari, H.** A simple model for the size- and shape-dependent Curie temperature of freestanding Ni and Fe nanoparticles based on the average coordination number and atomic cohesive energy / H. Delavari, H.M. Hosseini, A. Simchi // J. chem. phys. -2011. - V.383. - P.1-5.

 Shuai, Z. Size-dependent piezoelectric coefficient and Curie temperature of nanoparticles / Z. Shuai, H. Li // Nanomaterials and energy. – 2017. – V. 6. – I. 2. – P. 53-58. 52. Guisbiers, G. Theoretical investigations of size and shape effects on the melting temperature of ZnO nanostructures / G. Guisbiers, S. Pereira // Nanotechnology. - 2007. - V. 18. - I. 43. - Nº435710.

53. Guisbiers, G. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures / G. Guisbiers,
O. van Overschelde, M. Wautelet // Appl. phys. lett. – 2008. – V. 92. – №103121.

54. Guisbiers, G. Size and shape dependences of nanomaterial properties: thermodynamic considerations / G. Guisbiers // Mater. res. symp. proc. – 2011. – V. 1371. – P. 1-6.

55. Guisbiers, G. Influence of nanomorphology on the melting and catalytic properties of convex polyhedral nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu // J. nanopart. res. -2013. - V. 15. - N 1431.

56. Ganeriwala, R. Multiphysics modeling and simulation of selective laser sintering manufacturing processes / R. Ganeriwala, T.I. Zohdi // Procedia CIRP. – 2014. – V. 14. – P. 299-304.

57. Shishulin, A.V. On magnetic phase transitions in mesoporous materials / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, A.V. Shishulina // В сб. «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния» Материалы Всероссийской научнотехнической конференции с международным участием. Грозный, 29 февраля 2020 г. С. 79-84.

58. Шишулин, А.В. Об изменении температуры Кюри в пористых материалах / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.А. Потапов, А.В. Шишулина // Сборник

тезисов докладов Девятой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Москва, 22-26 ноября 2021 г. С. 193.

59. Aqra, F. Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles /
F. Aqra, A. Ayyad // Appl. surf. sci. – 2014. – V. 324. – P. 308-313.

60. Attarian Shandiz, M. Effective coordination number model for the size dependency of physical properties of nanocrystals / M. Attarian Shandiz // J. phys.: condens. matter. $-2008. - V. 20. - N_{2}325237.$

61. Sdobnyakov, N.Yu. Size dependence of the entropies of melting and crystallization of metal nanoparticles / N.Yu Sdobnyakov, A.D. Veselov,
P.M. Ershov, D.N. Sokolov, V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, V.S. Myasnichenko //
Comput. mater. sci. – 2018. – V. 53. – P. 153-158.

62. Самсонов, В.М. Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, А.Ю. Колосов // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – Вып. 12. – С. 31-35.

63. Мясниченко, В.С. О термической стабильности кластеров меди с размером 100-150 атомов / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, Н.Ю. Сдобняков, R. Mikhov, L. Kirillov // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 330-336.

64. Магомедов, М.Н. О размерной зависимости параметров плавления кремния
/ М.Н. Магомедов // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 5. – С. 92-95.

65. Магомедов, М.Н. Измерение термодинамических свойств при уменьшении размера нанокристалла германия в различных *P-T*-условиях /М.Н. Магомедов // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – Вып. 1-2. – С. 19-30.

66. **Tanaka, T.** Thermodynamic evaluation of nano-particle binary alloy phase diagrams / T. Tanaka, S. Hara // Z. Met. – 2001. –V. 92. – P. 1236-1241.

67. **Butler, J.A.V.** The thermodynamics of the surfaces of solutions / J.A.V. Butler // Proc. Roy. soc. A. – 1932. – V. 135. – P. 348-375.

68. Yeum, K.S. Estimation of the surface tensions of binary liquid alloys /

K.S. Yeum, R. Speiser, D.R. Poirier // Metall. trans. B. – 1989. – V. 20. – P. 693-903.

69. Liang, L.H. Size-dependent continuous binary solution phase diagram /

L.H. Liang, D. Liu, Q. Jiang // Nanotechnology. – 2003. – V. 14. – 438-442.

70. Park, J. Phase diagram reassessment of Ag-Au system including size effect /
J. Park, J. Lee // CALPHAD: computer coupling phase diagrams thermochem. –
2008. – V. 32. – P. 135-141.

71. Lee, J. Effect of substrates on the melting temperature of gold nanoparticles /

J. Lee, T. Tanaka, J.G. Lee, H. Mori // CALPHAD. - 2007. - V. 31. - P. 105-111.

72. Федоров, П.П. Ошибки при построении диаграмм состояния двойных систем / П.П. Федоров. Link: <u>http://pavel-fedorov.sitecity.ru/ltext_2004123000.phtml</u>.

73. Hourlier, D. Au-Si and Au-Ge phase diagrams for nanosystems / D. Hourlier,
P. Perrot // Mater. sci. forum. - 2010. - V. 653. - P. 77-85.

74. Ivas, T. Phase diagram of CeO₂-CoO for nano-sized powders / T. Ivas,
A.N. Grundy, E. Povoden-Karadeniz, L.J. Gauckler // CALPHAD: computer
coupling phase diagrams thermochem. – 2012. – V. 36. – P. 57-64.

75. Sopoušek, J. Cu-Ni nanoalloy phase diagram – Prediction and experiment /
J. Sopoušek, J. Vřešt'ál, J. Pinkas, P. Broz, J. Buršík, A. Styskalik, D. Skoda,
A. Zobak, J. Lee // CALPHAD: computer coupling phase diagrams thermochem. –
2014. – V. 45. – P. 33-39.

76. Ghasemi, M. Size- and shape-dependent phase diagram of In-Sb nano-alloys /
M. Ghasemi, Z. Zanolli, M. Stankovski, J. Johansson // Nanoscale. – 2015. – V. 7. –
P. 17387-17396.

77. **Monji, F.** Thermodynamic model for prediction of binary alloy nanoparticle phase diagram including size effect / F. Monji, M.A. Jabbareh // CALPHAD: computer coupling phase diagrams thermochem. – 2017. – V. 58. – P. 1-5.

78. Bajaj, S. Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams / S. Bajaj, M.G. Haverty, R. Arróyave, W.A. Goddard, S. Shankar // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – P. 9868-9877.

79. **Guisbiers, G.** Size-dependent catalytic and melting properties of platinumpalladium nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // Nanoscale res. lett. $-2011. - V. 6. - N_{2}396.$ 80. Guisbiers, G. Cu-Ni nanoalloy: Mixed, *core-shell* or *janus* nanoparticle /
G. Guisbiers, S. Khanal, F. Ruiz-Zapeda, J. Roque de la Puente, M.J. Yakamán /
Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 14630-14635.

81. Guisbiers, G. Gold-copper nano-alloy, "*Tumbaga*" in the era of nano: phase diagram and segregation / G. Guisbiers, S. Mejia-Rosales, S. Khanal, F. Ruiz-Zapeda,
R.L. Whetten, M.J. Yakamán // Nano lett. – 2014. – V. 14. – P. 6718-6726.

82. Guisbiers, G. Electrum, the gold-silver alloy, from the bulk scale to the nanoscale: synthesis, properties, and segregation rules / G. Guisbiers, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, J.J.Velázquez-Salazar, R. Mendoza-Pérez, J. Robledo-Torres, J.-L. Rodriguez-Lopez, J.M. Montejano-Carrizales, R.L. Whetten, M.J. Yakamán // ASC Nano. – 2015. – V. 10. – I. 1. – P. 188-198.

83. Guisbiers, G. Size and shape effects on the phase diagrams of nickel-based bimetallic nanoalloys / G. Guisbiers, R. Mendoza-Pérez, L. Bazán-Díaz, R. Mendoza-Cruz, J.J. Velázquez-Salazar, M.J. Yakamán // J. phys. chem. C. – 2017. – V. 121. – I. 12. – P. 6930–6939.

84. Bonham, B. Thermal stability and optical properties of Si-Ge nanoparticles /
B. Bonham, G. Guisbiers // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – №245702.

85. Geoffrion, L.-D. Chemical ordering in Bi_{1-x} –Sb_x nanostructures: Alloy, *janus* or *core-shell*? / L.-D. Geoffrion, G. Guisbiers // J. phys. chem. C. – 2020. – V. 124. –
I. 25. – P. 14061-14068.

86. Mendoza-Pérez, R. Phase diagrams of refractory bimetallic nanoalloys /
R. Mendoza-Pérez, S. Muhl // J. nanopart. res. – 2020. – V. 22. – №36.

87. Cui, M. Phase diagram of continuous binary nanoalloys: size, shape and segregation effects / M. Cui, H. Lu, H. Jiang, Z. Cao, X. Meng // Sci. rep. $-2017. - V.7. - N_{2}41990.$

88. **Федосеев, В.Б.** Размерный эффект и метастабильная фаза в системе NaCl-KCl / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // Тезисы докладов XV конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 26-29 мая 2015 г. С. 18.

89. Федосеев, В.Б. Метастабильная фаза в системе NaCl-KCl-H₂O малого размера при нормальных условиях / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». Иваново, 29 июня – 3 июля 2015 г. С. 261-262. 90. Fedoseev, V.B. On the possibility of the formation of a NaCl-KCl solid solution crystal from an aqueous solution / V.B. Fedoseev, A.V. Shishulin, E.K. Titaeva, E.N. Fedoseeva // XXI International conference on chemical thermodynamics in Russia

(RCCT-2017): Abstracts. Akademgorodok, Novosibirsk 26-30 June 2017. P. 212.

91. **Федосеев, В.Б.** Влияние исходного состава на фазовые равновесия в системе Cr-W нанометрового размера / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // Тезисы докладов IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего». Иваново, 13-16 сентября 2016 г. С. 28-29.

92. Шишулин, А.В. Размерный эффект при расслаивании твердого раствора Сг-W / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Сборник тезисов докладов международной конференции "Фазовые равновесия и прочность кристаллов-2018", Черноголовка, 29 октября – 2 ноября 2018 г. С. 133.

93. Шишулин, А.В. Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr
/ А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388.

94. Шишулин, А.В. Особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах тяжелых сплавов W-Cr / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Сборник тезисов докладов Восьмой международной конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов". Москва, 5-8 ноября 2019 г. С. 223.

95. Шишулин, А.В. Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr. / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Сборник тезисов докладов Девятой международной конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов". Москва, 22-26 ноября 2021 г. С. 194.
96. Федосеев, В.Б. Влияние формы на фазовые равновесия в системе Bi-Sb субмикронного размера / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // Тезисы докладов IX

Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации.

Кристаллизация и материалы будущего». Иваново, 13-16 сентября 2016 г. С. 27-28.

97. **Fedoseev, V.B.** Shape effect on phase transitions in a small-volume Bi-Sb system / V.B. Fedoseev, A.V. Shishulin // XXI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2017): Abstracts. Akademgorodok, Novosibirsk 26-30 June 2017. P. 222.

98. Шишулин, А.В. О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора Bi-Sb / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Сборник тезисов докладов Кластера конференций "Solvation. Crystallization. Smart materials": Х международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Суздаль,1-6 июля 2018 г. С. 317-318.

99. Шишулин, А.В. Фононная теплопроводность и фазовые равновесия в наночастицах системы Bi-Sb фрактальной формы / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Сборник тезисов докладов Восьмой международной конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов". Москва, 5-8 ноября 2019 г. С. 224.

100. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer proceedings

in complexity. Ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Springer, Cham 2022. – P. 421-432.

101. Шишулин, А.В. Об особенностях фазовых равновесий в наночастицах фрактальной формы системы Pt-Au / A.B. Шишулин,
В.Б. Федосеев // Сборник тезисов докладов международной конференции "Фазовые равновесия и прочность кристаллов -2018", Черноголовка, 29 октября – 2 ноября 2018 г. С. 134.

102. Шишулин, А.В. О взаимной растворимости компонентов каталитической системы Pt-Au в частицах субмикронного размера / А.В. Шишулин,
В.Б. Федосеев // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – Вып. 3. – С. 334-338.

103. Шишулин, А.В. Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина

// Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276.

104. **Shishulin, A.V.** The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on Si_x -Ge_{1-x} alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eur. phys. tech. j. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13.

105. Shishulin, A.V. Phase equilibria in fractal *core-shell* nanoparticles of $Pb_5(VO_4)_3Cl - Pb_5(PO_4)_3Cl$ system: the influence of size and shape / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, V.B. Fedoseev // Advances in artificial systems for medicine and

education II. Ed. by Z. Hu, S. Petoukhov, M. He. – Springer, Cham 2020. – P. 403-413.

106. Shirinyan, A. Two-phase equilibrium states in individual Cu-Ni nanoparticles:
size, depletion and hysteresis effects / A. Shirinyan // Beilstein j. nanotechnol. –
2015. – V. 6. – P. 1811-1820.

107. Shirinyan, A. Solidification loops in the phase diagram of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy //J. mater. sci. – 2018. – V. 53. – P. 2859-2879.

108. Shirinyan, A. Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu-Ni alloys as a model system / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy //J. mater. sci. – 2020. – V. 55. – P. 12385-12402.

109. **Straumal, B.** Increase of Mn solubility with decreasing grain size in ZnO / B. Straumal, B. Baretzky, A. Mazilkin, S. Protasova, A. Myatiev, P. Straumal // Journal of the European ceramic society. – 2009. – V. 10. – I. 29. – P. 1963-1970.

110. Straumal, B.B. Shift of lines in phase diagrams for nanograined materials /
B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, P.B. Straumal, A.M. Gusak, B. Baretzky // Adv.
struct. mater. - 2013. - V.4. - P. 265-285.

111. Sopoušek, J. Au-Ni nanoparticles: phase diagram prediction, synthesis, characterization and thermal stability / J. Sopoušek, A. Kryštofová, M. Premović, O. Zobač, S. Polsterová, P. Brož, J. Buršík // CALPHAD: computer coupling phase diagrams thermochem. – 2017. – V. 58. – P. 25-33.

112. Radnóczi, G. Size-dependent spinodal decomposition in Cu–Ag nanoparticles /
G. Radnóczi, E. Bokányi, Z. Erdélyi, F. Misják // Acta mater. – 2017. – V. 123. – P.
82–89.

113. Tymoczko, A. How the crystal structure and phase segregation of Au-Fe alloy nanoparticles are ruled by the molar fraction and size / A. Tymoczko, M. Kamp,
O. Prymak, C. Renbock, J. Jakobi, U. Schürmann, L. Kienle, S. Barcikowski // Nanoscale. – 2018. – V. 10. – P. 16434-16437.

114. Magnin, Y. Size-dependent phase diagram of nickel-carbon nanoparticles /
Y. Magnin, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, C. Bichara // Phys. rev. lett. –
2015. – V. 115. – №205502.

115. Магомедов, М.Н. Изменение термодинамических свойств твердого раствора Si-Ge при уменьшении размера нанокристалла /М.Н. Магомедов // ФТТ. – 2019. – Т. 61. – Вып. 11. – С. 2169-2177.

116. Магомедов, М.Н. Изучение ОЦК-ГЦК перехода в сплаве Аu-Fe /
М.Н. Магомедов // ФТТ. – 2021. – Т. 63. – Вып. 11. – С. 1821-1829.

117. **Magomedov, M.N.** Changes in the structure of Au-Fe alloy with a change in the concentration and with a decrease in the nanocrystal size / M.N. Magomedov // Solid state sciences. $-2021. - V. 120. - N \ge 106721.$

118. Самсонов, В.М. Флуктуационный подход к проблеме применимости термодинамики к наночастицам / В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель // Изв. РАН. Сер. физ. – 2011. – Т. 75. – Вып. 8. – С. 1133-1137. 119. Товбин, Ю.К. Нижняя граница размеров применимости термодинамики /
Ю.К. Товбин // ЖФХ. – 2012. – Т. 86. – Вып. 9. – С. 1461-1476.

120. Френкель, Я.И. Статистическая физика. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. –
С. 303.

121. Guisbiers, G. Size-dependent material properties towards a universal equation /

G. Guisbiers // Nanoscale res. lett. – 2010. – V. 5. – №1132

122. Halperin, W.P. Quantum size effects in metal particles / W.P. Halperin // Rev.
mod. phys. – 1986. – V. 58. – I. 3 – P. 533-606.

123. Feshbach, H. Small systems: When does thermodynamics apply? / H. Feshbach
// Physics today. - 1987. - V. 40. - I. 11. - P. 9-11.

124. Wautelet, M. Thermodynamics: Nano vs. macro / M. Wautelet, A. Shirinyan //
Pure and applied chemistry. – 2009. – V. 81. – I. 10. – P. 1921-1930.

125. Chamberlin, R.V. The big world of nanothermodynamics / R.V. Chamberlin //
Entropy. – 2015. – V. 17. – I. 1. – P. 52-73.

126. Магомедов, М.Н. Об исчезновении фазового перехода «кристалл – жидкость» при уменьшении числа атомов в системе / М.Н. Магомедов // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – Вып. 9. – С. 102-112.

127. Renon, H. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixures / H. Renon, J.M. Prausnitz // AIChE journal. – 1968. – V. 14. – I. 1. – P. 135–144. 128. **Dai, F.** Liquid-liquid equilibria for the ternary system containing 1butanol+methoxy(methoxymethoxy)methane+water at temperatures of 303.13, 323.15, and 343.15 K // F. Dai, K., Xin, Y. Song, M. Shi, Y. Yu, Q. Li // Fluid phase equilib. – 2016. – V. 409. – P. 466-471.

129. **Rogošić, M.** Liquid – liquid equilibria in the ternary systems H_2O – phenol – 2butanone and H_2O – phenol – 2-propanol // M. Rogošić, M. Bakula, M. Župan // Chemical and biochemical engineering quarterly. – 2012. – V. 26. – P. 155–162.

130. Краткий справочник физико-химических величин. Под. ред. А.А. Равделя,А.М. Пономаревой. – М.: Химия, 1983.

131. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия,
1975.

132. **Ягодовкий, В.Д.** Адсорбция / В.Д. Ягодовкий. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

133. Shishulin, A.V. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of molecular liquids.
2019. – V. 278. – P. 363-367.

134. Ougizawa, T. Upper critical solution temperature behavior in polystyrene/poly (methyl methacrylate) mixture / T. Ougizawa, D.J. Walsh // Polymer journal. – 1993.
– V. 25. – I. 12. – P. 1315– 1318.

135. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978.

136. Bondi. A. Van der Waals volumes and radii / A. Bondi // J. phys. chem. – 1964.
– V. 68, – I. 3. – P. 441–451.

137. Li, Y.S. Thermodynamic assessments of binary phase diagrams in organic and polymeric systems / Y.S. Li, C.P. Wang, X.J. Liu // CALPHAD: computer coupling of phase diagrams and thermochemistry. – 2009. – V. 33. – P. 415–419.

138. Wu, S. Interfacial and surface tensions of polymers / S. Wu // Journal of macromolecular science C // 1974. – V. 10. – P. 1–73.

139. Шишулин, А.В. Особенности фазовых превращений растворов полимеров
в деформируемых пористых матрицах / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев //
Письма в Журнал технической физики. – 2019. – Т. 45. – Вып. 14. – С. 10-12.

140. Шишулин, А.В. Полимерные растворы в порах деформируемых матриц:
фазовые переходы, индуцированные деформацией пористого материала /
А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90.
– Вып. 3. – С. 358-364.

141. **Shishulin, A.V.** Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // J. eng. phys. thermophys. – 2020. – V. 93. – I. 4. – P. 802-809.

142. Шишулин, А.В. Особенности влияния исходного состава органических расслаивающихся смесей в микроразмерных порах на взаимную растворимость компонентов / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – Вып. 18. – С. 52-54.

143. **Shishulin, A.V.** One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.B. Shishulina // J. eng. phys. thermophys. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382.

144. Jia, L. A new equation between surface tensions and solubility parameters without molar volume parameters simultaneously fitting polymers and solvents /
L. Jia, B. Shi // Journal of macromolecular science B. – 2011. – V. 50. – P. 1042–1046.

145. Fowkes. F.M. Chemistry and physics of interfaces / F.M. Fowkes. – Ed. by American chemical society. – Washington, D.C., 1965.