

Pavel Demo

Proč jsou kapaliny podchladiitelné?

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 48 (2003), No. 1, 63--69

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/141161>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2003

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



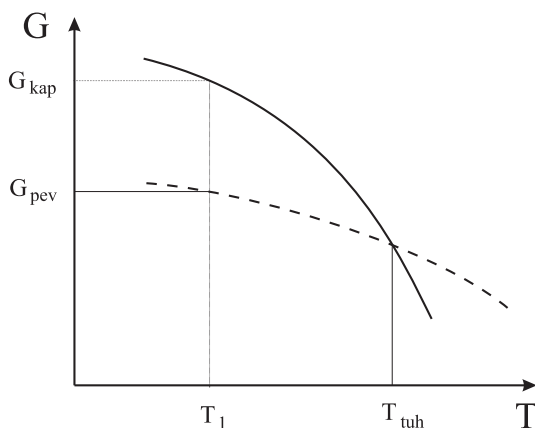
This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Proč jsou kapaliny podchladiitelné?

Pavel Demo, Praha

Patrně se vám už někdy stalo, že jste zapomněli na balkóně či za oknem láhev piva. A druhý den, kochajíce se jiskřivým a mrazivým zimním dnem jste překvapení zjistili, že pivo v láhvi není zmrzlé. Plni radosti a dychtivého očekávání jste uchopili láhev a... chyba lávky. V tom okamžiku se vám před očima změnil ještě před chvílí ušlechtilý mok v ledovou tříšť, o střepích z láhve nemluvě.

Proč vlastně někdy kapaliny nezmrznou, i když jsou podchlazeny poměrně hodně nízko pod bod tuhnutí? (Obyčejnou vodu je možno takto podchladiť až na -40°C , aniž zmrzne.) Proč nedojde ke zmrznutí kapaliny ihned po překročení teploty tuhnutí, proč existuje jistá prodleva, která může trvat i několik desítek hodin, během nichž zůstává podchlazená kapalina kapalná? Uvidíme, že odpověď na tyto otázky není vůbec triviální a spojuje tak různorodé okruhy problémů, jakými jsou například vznik hadronových bublin v kvark-gluonovém plazmatu (vedoucí k různým scénářům možných fázových přechodů v raném vesmíru) [1], alternativní popis původu dislokací v pevných látkách [2], tvorba aerosolů ve vyšších vrstvách atmosféry [3], vznik dopravních zácp na silnicích [4], a zejména formování a růst pevné fáze z tavenin či roztoků [5].



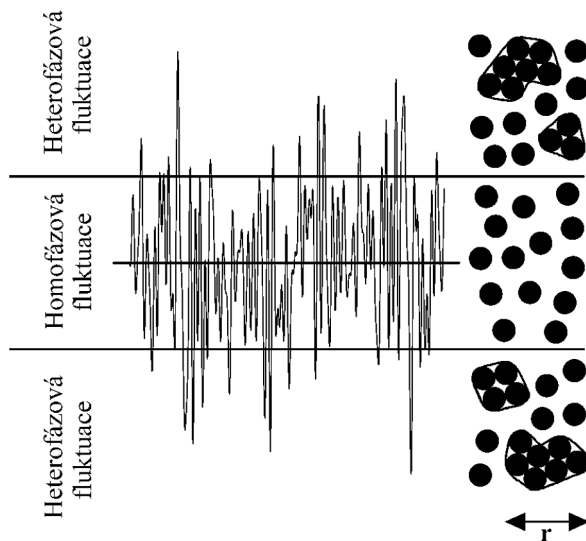
Obr. 1. Typická závislost Gibbsovy energie G na teplotě T pro kapalnou (plná čára) a pevnou fázi (čárkovaně); T_{tuh} je rovnovážná teplota tuhnutí a definuje vlastně jednu z podmínek, za které mohou obě fáze koexistovat.

Vraťme se ale zpět k prozaičtější kapalině a položme si otázku, proč nezmrzne ihned po překročení teploty tuhnutí T_{tuh} , když je to pro ni energeticky mnohem výhodnější

Doc. RNDr. PAVEL DEMO, CSc. (1953), Fyzikální ústav AV ČR Praha a Stavební fakulta ČVUT Praha.

(jak to plyne z rovnovážné termodynamiky)? Skutečně, na obr. 1 je vidět, že pro teploty menší než T_{tuh} (např. $T_1 < T_{\text{tuh}}$) je energie (v tomto případě přesněji Gibbsova energie) kapalná fáze G_{kap} větší než energie pevné fáze G_{pev} . Pro systém je tudíž energeticky mnohem výhodnější zaujmout stav s energií nižší (tj. přejít do pevné fáze). Co brání systému, aby se dostal z původně metastabilního stavu s vyšší energií G_{kap} do stabilnějšího stavu s nižší energií G_{pev} ? Zdá se, že zde musí existovat jistá bariéra, „zed“ mezi oběma stavy, kterou musí systém překonat, aby se energeticky „zoptimalizoval“. Tuto překážku můžeme ztotožnit s jistým energetickým rozdílem ΔG , který je nutno systému dodat, aby se mohl „přehoupnout“ přes bariéru, která jej odděluje od „příjemnějšího“ stabilního stavu.

Jaký mechanismus umožňuje samotný přechod z jednoho stavu do druhého? Tady si můžeme vypomoci galileovským „Eppúre si muove“ (často nesprávně překládané jako „A přece se točí“): skutečně, vše se pohybuje a právě z náhodného pohybu částic — *fluktací* — v metastabilní kapalině mohou získat jisté mikroskopické oblasti dostatečné množství energie k tomu, aby se dostaly do jiného agregátního stavu (v našem případě do pevné fáze). Tyto náhodné srážky mohou mít buď příčiny vnitřní (způsobené např. náhodným tepelným pohybem molekul či atomů), nebo vnější (např. vibrace). A právě tento typ fluktací je energeticky „výživnější“ a je vlastně hlavní příčinou toho, proč se nám roztříští v ruce láhev s přechlazeným pivem: nedočkávané uchopení láhve je totiž tak masivní vnější fluktací, že v přechlazeném moku dojde k dramaticky rychlé tvorbě oblastí pevné fáze a k jejímu překotnému makroskopickému růstu. (Zbytek zařídí rozdíl v objemových roztažnostech piva a pevné fáze.)



Obr. 2. Fluktuaace.

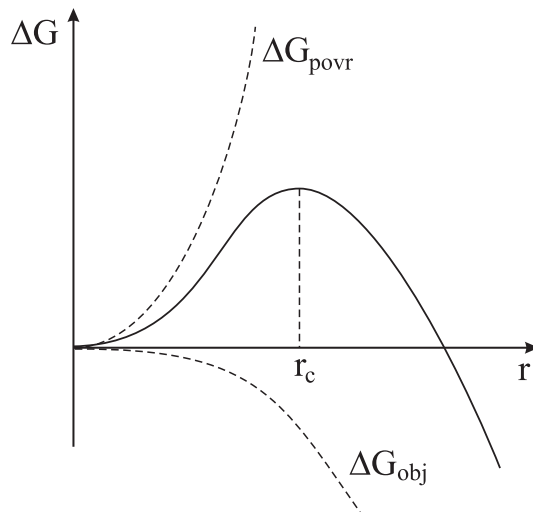
Fluktuaace jsou tedy hlavní příčinou, která umožňuje počáteční okamžiky fázového přechodu 1. druhu v původně metastabilní fázi (což může být nejenom přechlazené

pivo, ale i přesycená pára či roztok nebo podchlazená tavenina, z níž se pěstují krystaly). Pokud je intenzita fluktuací malá, systém zůstává ve stejném skupenském stavu (plynném, kapalném či pevném). Pouze v případě tzv. heterofázových fluktuací (termín je Frenkelův [6]) mohou začít vznikat v metastabilním systému mikroskopické oblasti — zárodky („klastry“) — fáze nové o jistém charakteristickém rozměru r (viz obr. 2).

V tomto okamžiku začíná být jasnější i smysl energetické bariéry ΔG z termodynamického hlediska. Aby totiž mohl v původním systému vzniknout zárodek nového agregátního stavu, je jednak nutno spotřebovat jistou energii ΔG_{obj} na takové „aranžmá“ náhodně se srazivších částic, které nejlépe koresponduje s budoucím uspořádáním nově vznikající fáze, a jednak tento zárodek „zapouzdřit“, to znamená vytvořit mu stabilní společný povrch, kterým je vymezen vůči původní fázi. Celková bariéra přechodu ΔG se tudíž skládá z objemové a také povrchové části:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{obj}} + \Delta G_{\text{povr}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{L\Delta T}{T_{\text{tuh}}} + 4\pi r^2 \gamma, \quad (1)$$

kde L odpovídá latentnímu teplu fázového přechodu, r je charakteristická velikost zárodku, γ je povrchové napětí mezi zárodkem a původní fází, $\Delta T = T - T_{\text{tuh}}$ vyjadřuje přechlazení původní metastabilní kapaliny. (Protože $\gamma > 0$ a $\Delta T < 0$, pak $\Delta G_{\text{obj}} < 0$, resp. $\Delta G_{\text{povr}} > 0$.) Z maxima energetické bariéry ΔG je možno určit tzv. kritický rozměr zárodku nové fáze r_c ; všechny zárodky o rozměru menším než r_c se rozpadají (a nacházejí se tedy v oblasti homofázových fluktuací), kdežto tzv. nadkritické zárodky mohou dále růst a jsou již stabilní (viz obr. 3).



Obr. 3. Závislost bariéry přechodu na velikosti zárodku.

Kritická velikost zárodku tedy závisí na typu materiálu a vnějších podmínkách. Například u taveniny mědi podchlazené o 20°C pod rovnovážnou teplotou tuhnutí

$T_{\text{uh}} = 1085\text{ }^\circ\text{C}$ je $r_c \approx 11\text{ nm}$. (Pozornější čtenář si zajisté také všiml, že mikroskopicky malé zárodky se popisují makroskopicky (1), bez aplikace kvantové mechaniky. Takovýto přístup — tzv. kapilární aproximace — je jedním z pěkných a fungujících příkladů pravdivosti tvrzení, že fyzika je uměním správného zanedbání na správném místě a ve správný okamžik...)

Na druhé straně je možno pomocí energetické bariéry ΔG vyjádřit *boltzmannovskou pravděpodobnost vzniku zárodku nové fáze* jistého charakteristického rozměru r jako

$$P(r, t) \propto \exp \left[-\frac{\Delta G(r)}{k_B T(r, t)} \right], \quad (2)$$

kde $T(r, t)$ je teplota, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}\text{ JK}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta a t je čas. Samotný proces vzniků zárodků nové fáze — uvažovaný nyní již ve statistických pojmech — se nazývá *nukleace*. Zárodky pak náhodně vznikají buď na nečistotách, příměsích, dislokacích či stěnách nádoby, nebo kdekoli v objemu původně homogenní metastabilní fáze. V prvním případě mluvíme o tzv. heterogenní, ve druhém o homogenní nukleaci. Z jednoduchých termodynamických úvah zároveň plyne, že ΔG (heterogenní) = ΔG (homogenní) $\times F(\theta)$, kde θ je úhel smáčení kapalně fáze a $F(\theta)$ je funkce obvykle mnohem menší než 1. Pak také ΔG (heterogenní) $\ll \Delta G$ (homogenní) a tudíž Pr (homogenní) $\ll Pr$ (heterogenní). Jinými slovy, z relace (2) plyne, že prakticky ve všech reálných případech vznikají mikroskopické oblasti nové fáze heterogenní nukleací.

Protože konkrétní tvar energetické bariéry ΔG závisí na konkrétních materiálových parametrech, musíme začít rozlišovat mezi typy látek, u kterých chceme studovat míru metastability (tj. možnou míru podchlazení či přesycení). Budeme uvažovat dvě třídy materiálů s velmi širokým aplikačním spektrem: kovy a iontové krystaly a původní otázku specifikujme takto: je rozdíl mezi podchladitelností tavenin kovů a iontových krystalů? Uvidíme, že odpověď je kladná a že existuje podstatný rozdíl v *příčinách podchladitelnosti* u obou typů materiálů.

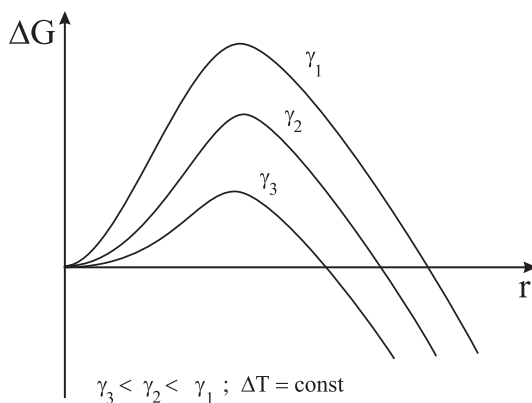
Již v 50. letech minulého století vyslovil Frank [7] hypotézu, že relativně vysoké podchlazení (naměřené za jistých podmínek) u roztavených kovů by mohlo souviset se strukturními vlastnostmi samotných tavenin. Podle Franka existuje již v tavenině jisté uspořádání na krátkou vzdálenost, kterému je možno přiřadit pětičetnou osu symetrie, která je přirozeně nekompatibilní s translační symetrií krystalu. (Stejně téma se vlastně objevuje už v Platónově pozdním dialogu *Tímaios*, kde se to jen hemží různými povolenými a zakázanými n -úhelníky, pomocí nichž démiurgos složil kdysi smyslově vnímatelný svět. Toto pythagorejsky laděné dílko, jak se zdá, postupně dovedli do dokonalosti J. Kepler — při studiu sněhových vloček — a R. Penrose — při studiu také pouze pro radost. Kepler přitom při řešení problému optimálního uspořádání částic v prostoru zformuloval dodnes nevyřešený hlavolam, který je po Velké Fermatově větě často považován za druhý nejzapeklitější v dějinách uvažování [8].)

Buď jak buď, Frankovy představy byly v průběhu 90. let experimentálně ověřeny pomocí vyvinutějšího dialektu rentgenovské spektroskopie EXAFS [9], kdy se z měření radiální distribuční funkce (a její následné integrace) dá celkem spolehlivě určit symet-

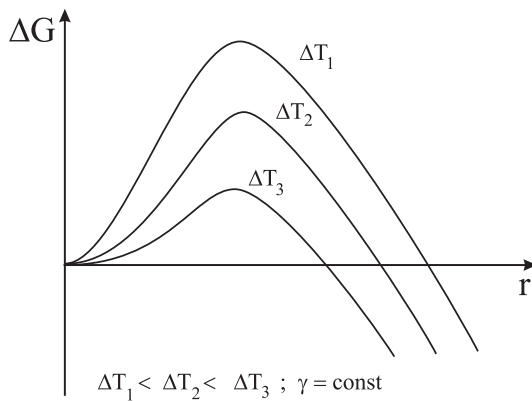
rie dané lokality taveniny. Důsledkem existence pětičetné osy symetrie je pak relativně vysoké povrchové napětí γ u tavenin kovů ve srovnání s taveninami nekovovými (viz tabulku).

Materiál	γ [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$]	Materiál	γ [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$]
Ir	2,1	KBr	0,08
Nb	1,8	CsBr	0,08
Zr	1,4	NaBr	0,09
FeB	1,2	KCl	0,09
Al	1,1	NaCl	0,10

Jak ale plyne ze vztahu (1), čím vyšší povrchové napětí, tím vyšší bariéra přechodu (při stejném podchlazení) (viz obr. 4). Aby se tedy zvýšila pravděpodobnost (2) vzniku zárodku nové kovové fáze, je nutno snížit výšku bariéry přechodu pomocí podchlazení ΔT (viz obr. 5).



Obr. 4. Závislost bariéry přechodu na povrchovém napětí.



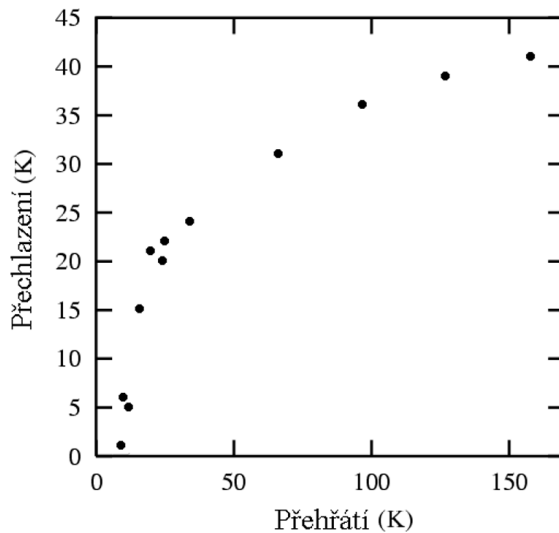
Obr. 5. Závislost bariéry přechodu na hodnotě podchlazení pro danou taveninu ($\gamma = \text{const}$).

Omezíme-li u tavenin kovů výskyt heterogenní nukleace (a to se dá skutečně udělat tak, že se tavenina pomocí vnějšího elektromagnetického pole udržuje v ampuli v „levitačním“ stavu, aniž se dotkne stěn [12]), je možno dosáhnout poměrně vysokých podchlazení (u tavenin typu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Co}_{10}$ skoro až 20 % teploty tuhnutí [12]!). Vysoké podchlazení je tedy, obrazně řečeno, jakýmsi indikátorem, že v tavenině je eliminován výskyt nečistot nebo příměsí, a garantem vzniku dokonalého krystalu (v ideálním případě).

U tavenin iontových krystalů podobná strukturní nesouměrnost jako u kovů potvrzena nebyla. A přesto byly i u těchto látek naměřeny poměrně vysoké hodnoty podchlazení. Ovšem za jistých podmínek, jejichž znalost patřila v minulosti k pečlivě střeženým šémům pěstitelů krystalů. O jaký trik, umožňující vylepšit kvalitu krystalu, jde? Čteme-li pozorně jedno z klíčových děl F. Bacona *Nové Organon*, dočteme se mimo jiné, že „... mírně vlažná voda zamrzá lehčeji než voda úplně studená.“ (Pozn.: Ve vydání z r. 1974 v nakladatelství Svoboda tato pasáž kupodivu chybí.) Zde tedy leží odpověď: mistři-pěstitelé mocně přehřívali (a abychom se nepletli, dodnes přehřívají) taveniny až o několik desítek procent teploty tání, aby získali co nejdokonalejší krystaly. Pomineme-li různé iracionální přístupy, je možno tento určitě netriviální technologický postup vysvětlit pomocí jevu zvaného komplexotvornost. Jednoduše řečeno, pro teploty vyšší než bod tání vznikají v taveninách halogenidových solí masivní nabitě ionty-komplexy, které se obecně nemusí hodit do stavby konečného krystalu. Dalším zahříváním taveniny vlastně dodáváme systému dodatečnou energii, která umožňuje rozklad těchto pro krystalizaci vlastně nevhodných bloků. Z hlediska nukleace přehříváním taveniny ve skutečnosti čistíme systém od všech „nečistot“: pokud je teplota jen kousek nad teplotou tání, komplexy se nerozpádají a slouží jako aktivní centra pro heterogenní nukleaci, která ve svých důsledcích obvykle znehodnocuje výslednou kvalitu krystalu. (To je onen goethovský první špatně zapnutý knoflík...) Pokud taveninu přehřejeme dostatečně vysoko nad teplotu tání, komplexy se rozpádají, ke stavbě krystalu máme nyní už ty „správné cihličky“ a můžeme dosáhnout celkem vysokých hodnot přechlazení (viz obr. 6).

Proč jsou tedy kapaliny podchladiitelné, aniž zmrznou? Univerzální odpověď neexistuje a je nutno rozlišovat mezi jednotlivými materiály. U kovů je možnost dosažení relativně vysokých přechlazení úzce spojena se strukturní inkompatibilitou jejich tavenin, resp. pevných fází (a která je příčinou poměrně vysokých hodnot povrchových napětí). Abychom pak mohli fázový přechod vůbec „nastartovat“, je nutno taveninu podchladiť — a tím snížit bariéru nukleace. Na druhé straně, u iontových krystalů je situace naprosto odlišná: tady k sobě „nepasujeme“ struktury, ale taveninu „čistíme“ od nevhodných zdrojů — komplexů pro vznik zárodků pevné fáze.

A jak je to vlastně s oním podchlazeným pivem? Z toho, co bylo řečeno, je možno uzavřít, že možnost podchlazení svědčí nejenom o relativní čistotě vnitřku vlastní láhve, ale také o celkem dobré kvalitě jejího obsahu. Přinejmenším co se týče zastoupení nečistot či nevhodných příměsí, které by pak mohly sloužit jako místa pro heterogenní nukleaci — a de facto neumožní dosáhnout větších hodnot podchlazení. Další výzkum v tomto směru přenechávám laskavému čtenáři.



Obr. 6. Závislost celkového přechlazení taveniny PbBr_2 na jejím počátečním přehřátí. Všimněme si, že maximálně dosažené přechlazení je $\Delta T = 42 \text{ K}$, přičemž $T_{\text{tuh}} = 639 \text{ K}$. (Autor děkuje za tento obrázek kol. Nitschovi a kol. Rodové z Fyzikálního ústavu AV ČR.)

L i t e r a t u r a

- [1] WITTEN, E.: Phys. Rev. *D30* (1984), 272.
- [2] KELCHNER, C. L. et al.: Phys. Rev. *B58* (1998), 11085.
- [3] BARRETT, J. C., BALDWIN, T. J.: J. Aerosol Sci. *32* (2001), 957.
- [4] CHOWAHURY, D. et al.: Phys. Rep. *329* (2000), 199.
- [5] DEMO, P., KOŽÍŠEK, Z.: Phys. Rev. *B48* (1993), 3620.
- [6] FRENKEL, J. I.: *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten*. Berlin 1957.
- [7] FRANK, F. C.: Proc. R. Soc. London *A215* (1952), 43.
- [8] SINGH, S.: *Velká Fermatova věta*. Academia, Praha 2000.
- [9] FILIPPONI, A. et al.: Phys. Rev. Lett. *83* (1999), 560.
- [10] ROSSEINSKY, D. R., STEAD, K.: J. Phys. and Chem. of Solids *60* (1999), 697.
- [11] HOLLAND-MORITZ, D. et al.: Phys. Rev. Lett. *71* (1993), 1196.