

## Метастабильные фазы, фазовые превращения и фазовые диаграммы в физике и химии

В.В. Бражкин

*Обсуждается специфика понятий "фаза" и "фазовый переход" для стабильных и метастабильных состояний вещества. Объектами физики конденсированных сред являются, главным образом, равновесные состояния веществ, а метастабильные фазы рассматриваются как исключения, в то время как органические вещества, исследуемые в химии, в подавляющем большинстве случаев метастабильны. Подчеркивается, что многие простые молекулярные соединения на основе легких элементов, включая большинство углеводородов; оксиды, гидриды и карбиды азота; окись углерода (СО), спирты, глицерин, при нормальном давлении также являются метастабильными веществами, т.е. не соответствуют минимуму свободной энергии Гиббса для данного состава. При умеренных температурах и давлениях фазовые превращения для данных метастабильных фаз во всем экспериментально доступном диапазоне времен являются обратимыми с выполнением законов равновесной термодинамики. При достаточно высоких давлениях ( $> 1 - 10$  ГПа) большинство метастабильных молекулярных фаз необратимо превращаются в более выгодные по энергии полимеризованные фазы как стабильные, так и метастабильные. Эти превращения не соответствуют равенству свободных энергий Гиббса между фазами до и после перехода, т.е. не являются фазовыми переходами 1-го рода в "классическом" понимании. Полученные полимерные фазы при нормальном давлении могут существовать при температурах выше температуры плавления исходной метастабильной молекулярной фазы. Яркими примерами таких полимеров являются полиэтилен и полимеризованная модификация СО. При дальнейшем росте давления до 20 – 50 ГПа вклад  $PV$  в свободную энергию Гиббса приводит к образованию стабильных атомарных фаз с высокой плотностью. Многие из промежуточных по энергии полимерных фаз, по-видимому, можно синтезировать методами "классической" химии при нормальном давлении.*

PACS numbers: 05.70.Fh, 05.70.Lh, 64.60. – i

### Содержание

1. Понятие фазы вещества в физике и химии (745).
2. Метастабильные фазы — пары в классической термодинамике (746).
3. Химия — царство метастабильных фаз (747).
4. На стыке между физикой и химией: простые молекулярные соединения легких элементов (747).
5. Метастабильная молекулярная окись углерода СО (749).
6. Стабильные и метастабильные фазы в условиях сильного сжатия (749).

Список литературы (750).

### 1. Понятие фазы вещества в физике и химии

Явление фазовых переходов в равной степени входит в область исследований как физиков, так и химиков. Само понятие "фазы" вещества было введено Дж.В. Гиббсом

(J.W. Gibbs) [1] для обозначения состояния тел с определенной "фазой": набором импульсов и координат частиц (атомов или молекул), из которых состоит вещество. Для равновесных состояний с минимально возможным термодинамическим потенциалом Гиббсом предложено название "фаза рассеянной энергии".

В дальнейшем значение термина "фаза" эволюционировало, и в настоящее время определения фазы вещества в физической и химической литературе слегка разнятся.

Так, согласно [2, 3], "фаза — это термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных состояний (фаз) того же вещества". Термины "равновесное состояние", "стабильная фаза" означают, что это состояние с минимальным значением термодинамического потенциала (при варьируемых температуре и давлении — потенциала Гиббса) среди всех возможных.

В то же время, согласно [4–6] "фаза — однородная по химическому составу и термодинамическим свойствам часть системы, отделенная от других частей (фаз) поверхностями раздела". Отличие определений состоит в том, что в химии условие термодинамического равновесия на фазу, как правило, не налагается. В физике термодинамическая неравновесность в принципе допускается, но с оговоркой: "...Иногда неравновесное метастабильное состояние вещества также называют фазой (метастабильная фаза)" [2]. Гиббс вместо понятия "метастабильность" использовал

В.В. Бражкин. Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Российская Федерация  
Тел. (495) 334-00-11. Факс (495) 334-00-12  
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

Статья поступила 12 декабря 2005 г.,  
после доработки 28 апреля 2006 г.

термин "пассивные силы сопротивления", проводя аналогично с "сухим" трением [1].

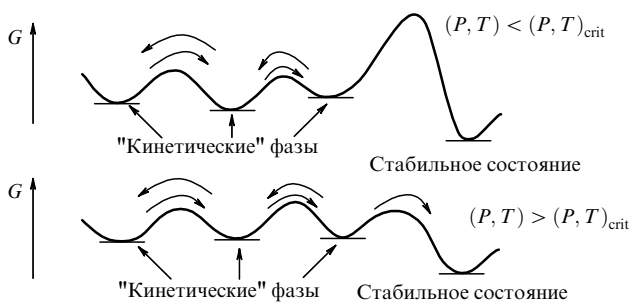
Данное, на первый взгляд, незначительное, отличие в определениях, принятых в физике и химии, имеет под собой глубокие основания. Недопонимание специфики метастабильных молекулярных органических и неорганических соединений приводит зачастую к совершенно ошибочным трактовкам экспериментальных данных по фазовым переходам в этих системах. Анализу квазиравновесных и неравновесных фазовых превращений в метастабильных фазах посвящена настоящая заметка.

## 2. Метастабильные фазы — парии в классической термодинамике

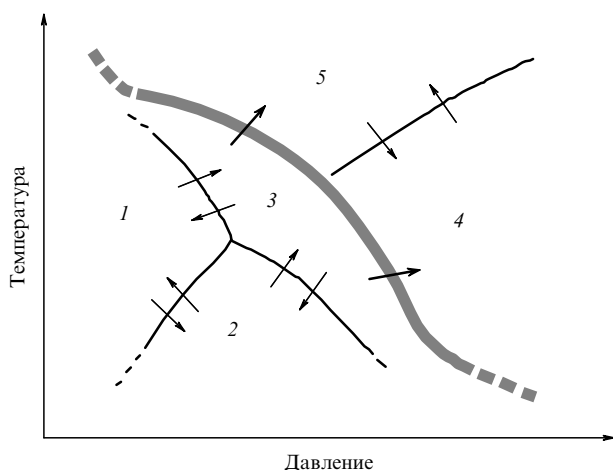
Метастабильным является любое состояние, соответствующее локальному минимуму в конфигурационном пространстве и отделенное барьером от состояния самого глубокого минимума (стабильного состояния). "Метастабильной фазой" называют неравновесное состояние вещества, свойства которого за время эксперимента или наблюдения меняются обратимо. Метастабильность обеспечивается существованием энергетического барьера на пути трансформации системы в низколежащие энергетические состояния (рис. 1). Поскольку барьер, отделяющий метастабильное и стабильное состояние, никогда в реальности не бывает бесконечным, то при конечных температурах (а с учетом квантовых флуктуаций — и при нулевых) всегда имеется вероятность перейти в стабильное состояние за какое-то время, т.е. всегда есть характерное "время жизни" метастабильной фазы. Таким образом, наличие "метастабильной фазы" неизбежно вносит в рассмотрение фактор времени (кинетику), отсутствующий в термодинамике. Поэтому, в строгом смысле слова, в классической термодинамике метастабильных фаз не существует, поскольку за бесконечные времена система должна отрелаксировать необратимым образом к равновесному состоянию. Однако данный строгий подход не слишком конструктивен, поскольку исключает возможность анализа термодинамических свойств существующих многочисленных метастабильных фаз веществ, причем "время жизни"

некоторых из этих фаз формально может превышать возраст вселенной. Времена исследования фаз в метастабильном состоянии могут варьироваться в широком диапазоне от  $10^{-12}$  с до  $10^8$  с. Помимо короткоживущих метастабильных фаз веществ, таких как перегретые и переохлажденные жидкости, переохлажденный пар, существуют и долгоживущие твердые метастабильные фазы. Ряд метастабильных кристаллических модификаций, к примеру алмаз и стишовит (плотная модификация кремнезема), имеют область термодинамической стабильности при высоком давлении. Некоторые метастабильные фазы, такие как белый фосфор и клатраты кремния, не имеют области стабильности при положительных давлениях, хотя возможно являются условно стабильными по отношению к другим конденсированным фазам при отрицательных давлениях (но не к газовой фазе, которая при отрицательных давлениях имеет бесконечное по величине отрицательное значение свободной энергии Гиббса). Ряд метастабильных модификаций, скажем фуллерит  $C_{60}$ , вообще не имеют области стабильности при любых давлениях и температурах. К метастабильным фазам, не имеющим  $P$ ,  $T$ -областей стабильности, относятся все стекла и аморфные твердые тела. В определенном интервале  $P$ ,  $T$ -параметров твердые метастабильные фазы могут существовать неограниченно долго по сравнению с любыми разумными экспериментальными временами. Более того, метастабильные фазы при изменении давления и температуры могут испытывать обратимые фазовые превращения с выполнением всех законов равновесной термодинамики (превращения соответствуют равенству свободной энергии Гиббса для соответствующих фаз). При таких фазовых переходах может обратимо меняться как структура веществ (например, одно- и двумерная полимеризация фуллерита  $C_{60}$  при нагревании под давлением; при изменении ближнего порядка при сжатии в стеклообразном  $SiO_2$  или аморфном льду  $H_2O$ ), так и их агрегатное состояние (например, при плавлении и кристаллизации белого фосфора). Метастабильной может быть и смесь фаз. Так, Гиббс в качестве примера рассматривал смесь водорода и кислорода, которая при умеренных температурах неограниченно долго (с точки зрения экспериментальных времен) не превращается в равновесную фазу  $H_2O$  [1].

Интересно, что в статистической физике до сих пор отсутствуют конструктивные методы проверки системы на метастабильность. Другими словами, определить, находится ли система в локальном минимуме или в основном (самом глубоком), можно лишь путем перебора всех минимумов и сравнения их глубин. При изменении  $P$ ,  $T$ -параметров "время жизни" метастабильной фазы может существенно измениться, и при достижении определенных давлений и температур возникает существенно отличная от нуля вероятность преодоления барьеров за экспериментальные времена (см. рис. 1). Алмаз при комнатной температуре "живет" практически вечно, при 1400 К превращается в графит за месяцы, а при 1700 К — за часы. Белый фосфор при комнатных условиях существует практически вечно, а при 700 К кристаллизуется в стабильный красный фосфор за несколько дней. Поэтому алмаз или белый фосфор при нормальных условиях можно рассматривать как долгоживущие (практически вечно живущие) метастабильные фазы, а при высоких температурах — как короткоживущие метастабильные фазы. Таким образом, при изменении  $P$ ,  $T$ -параметров метастабильные фазы выходят из квазиравновесной зоны обратимости (рис. 2) и



**Рис. 1.** Минимумы в конфигурационном пространстве, отвечающие метастабильным (кинетическим) и стабильным состояниям фаз. При изменении температуры и давления возможны обратимые превращения между различными метастабильными фазами. При давлениях и температурах ниже критических переход в стабильное состояние с наименьшим значением свободной энергии Гиббса  $G$  за экспериментальные времена не происходит. При достижении критических температур и давлений энергетический барьер, отделяющий метастабильные фазы от стабильного состояния, уменьшается, и за экспериментальные времена происходит необратимое превращение в стабильную фазу.



**Рис. 2.** Обобщенная диаграмма превращений метастабильных фаз. Серая полоса соответствует зоне необратимой релаксации метастабильных фаз в равновесные состояния и разделяет квазиравновесную и равновесную  $P, T$ -области. Внутри каждой из областей переходы между метастабильными фазами (1–2, 2–3, 1–3) и стабильными фазами (4–5) являются обратимыми. Превращения 3–4 и 3–5 из метастабильных фаз в стабильные состояния являются необратимыми.

релаксируют к термодинамически равновесным фазам, зачастую через промежуточные по энергии состояния (см. рис. 2). Так, аморфные и стеклообразные модификации веществ при нагревании кристаллизуются; стировит при нагревании до 850 К переходит в стеклообразный кремнезем (как промежуточное состояние в ходе превращения в равновесный кристобалит); алмаз при нагревании при нормальном давлении в инертной среде переходит в графит (как уже говорилось). Фуллерит  $C_{60}$  при нагревании под давлением переходит в графит или алмаз через промежуточные полимеризованные и аморфные углеродные состояния. Смесь водород–кислород при нагревании выше 700 К начинает реагировать с образованием  $H_2O$ .

Все эти переходы к более равновесным состояниям представляют собой принципиально необратимые, кинетические процессы, сопровождаются уменьшением свободной энергии Гиббса и соответствующим выделением тепла и не являются фазовыми превращениями в строгом смысле слова. В результате, для метастабильных фаз вместо равновесных фазовых диаграмм можно рассматривать неравновесную кинетическую диаграмму превращений (см. рис. 2), причем часть этой диаграммы ( $P, T$ -зона обратимости) является квазиравновесной. Подчеркнем, что размер квазиравновесной части фазовой диаграммы зависит (логарифмически слабо) от времени наблюдения или эксперимента. Все эти соображения в общем-то известны, но в физике понятие метастабильных фаз считается маргинальной экзотикой. Большинство простых веществ, изучаемых физиками, представляют собой стабильные фазы. При анализе же свойств метастабильных фаз строгость термодинамики принесется в жертву удобству их описания, поскольку в определенном  $P, T$ -диапазоне о метастабильности фаз можно "забыть". Проблемы начинают возникать при подходе к границам квазиравновесной части диаграммы превращений (см. рис. 2), когда о метастабильном состоянии фаз приходится "вспомнить", и законы равновесной термодинамики перестают выполняться.

### 3. Химия — царство метастабильных фаз

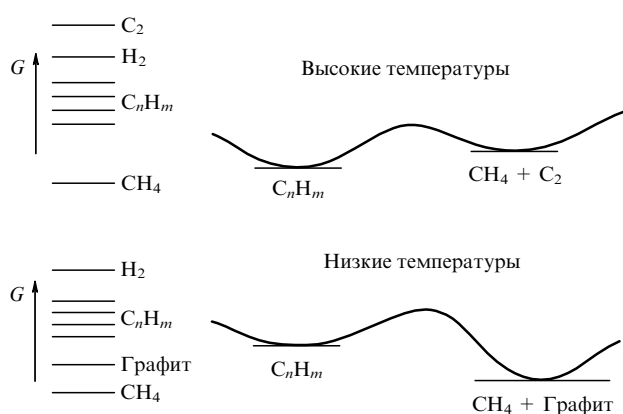
При переходе от элементарных веществ и простых соединений к более сложным соединениям, особенно органической природы, пропорция между стабильными и метастабильными фазами кардинально меняется. Подавляющее число конденсированных фаз органических соединений являются метастабильными, т.е. не отвечают минимуму свободной энергии Гиббса для данного элементного состава [7]. Для еще более сложных систем биологической природы 100 % фаз являются метастабильными. То есть по мере усложнения соединений доля термодинамически равновесных фаз становится все меньше, и реально мы живем в мире преимущественно метастабильных фаз. В результате из определения "фазы" в химии выпадает свойство равновесности, и часто фазовые диаграммы в химии являются в действительности диаграммами превращений (см. рис. 2) с соответствующими зонами квазиравновесности и необратимой релаксации. Таким образом, водораздел между физикой и химией конденсированных сред в определенном смысле проходит по степени распространенности метастабильных фаз среди объектов исследования.

### 4. На стыке между физикой и химией: простые молекулярные соединения легких элементов

Итак, объектами исследования физики в основном являются стабильные фазы элементарных веществ и простых соединений, в то время как химия исследует, главным образом, метастабильные фазы сложных соединений. Проблемы и недоразумения обычно возникают в пограничной области при исследовании фазовых переходов в молекулярных веществах на основе соединений легких элементов, включая простые соединения в системе  $C-O-N-H$ . Ввиду относительной простоты данных соединений физики их рассматривают как "свои" объекты, зачастую не подозревая, что подавляющее большинство конденсированных фаз этих соединений не являются термодинамически равновесными состояниями. Так, например, простое соединение — молекулярный этилен  $C_2H_4$  не является основным состоянием системы, и полиэтилен  $C_{2n}H_{4n}$  является более низколежащей по энергии модификацией [8]. А какая же фаза состава  $CH_2$  является равновесной при нормальном давлении? Ответ достаточно неожиданный: равновесным состоянием данного состава будет смесь фаз твердого углерода (графита) и метана ( $CH_4$ ) в соотношении 1:1. Более того, на равновесной концентрационной диаграмме  $C-N$  при нормальном давлении в широкой области температур присутствуют лишь чистый водород, графит и единственное соединение — метан, а остальные многочисленные молекулярные фазы — этилен, ацетилен, бензол и др. — являются метастабильными по отношению к переходу в смесь метана и графита в соответствующей пропорции. То, что это так, легко видеть из данных по энергиям связи молекул [9, 10]:  $H_2$  — 430 кДж моль<sup>-1</sup>,  $CH_4$  — 1642 кДж моль<sup>-1</sup>,  $C_2H_4$  — 2225 кДж моль<sup>-1</sup>,  $CH_2$  — 753 кДж моль<sup>-1</sup>,  $C_2H_2$  — 1626 кДж моль<sup>-1</sup>, энергия когезии графита — 712 кДж моль<sup>-1</sup>, энергии образования конденсированных фаз из молекул  $CH_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $CH_4$  и др. не превышают десятков кДж моль<sup>-1</sup>. При очень высоких температурах при нормальном давлении в газовой фазе молекулярные состояния промежуточных составов отве-

чают минимуму свободной энергии Гиббса (рис. 3). При понижении температуры и конденсации углерода ситуация меняется: большинство молекулярных фаз находятся лишь в локальных минимумах и отделены высоким энергетическим барьером от равновесного состояния — смеси графита и метана (см. рис. 3). Также на равновесной концентрационной диаграмме в системе С–О–Н, помимо чистых компонентов присутствуют лишь соединения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , а другие соединения, включая, например, все спирты, являются метастабильными фазами (несмотря на то, что они плавятся и кипят обратимо аналогично метастабильному белому фосфору). Тот факт, что многие углеводороды при нормальном давлении не находятся в равновесном состоянии, был известен химикам довольно давно (см., например, работу [11] и ссылки в ней). Вместе с тем, "рабочий" диапазон давлений и температур, используемый в химии,  $T < 500 \text{ K}$ ,  $P < 1 \text{ ГПа}$ , как правило, соответствует квазиравновесной области на  $P$ ,  $T$ -диаграмме превращений (см. рис. 2), где про метастабильное состояние исследуемых фаз можно "забыть".

В последние годы, однако, данные вещества исследуются в более широком  $P$ ,  $T$ -диапазоне ( $P > 10 \text{ ГПа}$ ) за пределами квазиравновесной зоны, а их метастабильность зачастую не учитывается [12–18]. При этом экспериментальная группа иногда изучает  $P$ ,  $T$ -фазовые диаграммы различных молекулярных соединений одного и того же состава, например, ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  и бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  [12, 13], не задаваясь вопросом, какое же из веществ является стабильной фазой. Правильный ответ — никакое, оба вещества представляют собой метастабильные фазы. В квазиравновесной области давлений и температур (см. рис. 2) свойства, структура и агрегатное состояние таких веществ меняются обратимо, однако при достаточно высоком давлении начинаются необратимые превращения в более низколежащие по энергии состояния, например в полимеризованные фазы. В частности, ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$  и бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  необратимо переходят в полимерные фазы, а затем в аморфный алмазоподобный углерод, насыщенный водородом а-С:Н [13, 14, 16, 17]. При этом реализуется



**Рис. 3.** Свободные энергии Гиббса  $G$  для углерода, водорода и углеводородов при высоких температурах (газовые фазы) и низких температурах (конденсированные фазы). При высоких температурах большинство газовых фаз на основе различных молекул углеводородов являются равновесными. При низких температурах равновесной является лишь смесь метана  $\text{CH}_4$  и графита в соответствующей пропорции, а углеводороды промежуточных составов существуют в метастабильном состоянии, благодаря наличию энергетического барьера для перехода в смесь метан–графит.

неравновесная часть кинетической диаграммы превращений (см. рис. 2).

Помимо углеводородов и спиртов, которые все же представляют собой органические вещества, имеются, конечно, и другие многочисленные примеры метастабильных "кинетических" фаз простых молекулярных веществ. Так, в системе N–H при нормальном давлении имеется только одна равновесная фаза — аммиак  $\text{NH}_3$ , а молекулярные фазы  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HN}_3$  и др. являются метастабильными по отношению к распаду на аммиак и молекулярный азот (соответствующие энергии связи молекул:  $\text{N}_2$  — 942 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{NH}_2$  — 710 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{NH}_3$  — 1158 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$  — 1154 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  — 1696 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{HN}_3$  — 1328 кДж моль $^{-1}$  [9]). В системе N–O молекулярные фазы  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$  являются метастабильными (соответствующие энергии связи молекул:  $\text{N}_2\text{O}$  — 1103 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{NO}_2$  — 927 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  — 1590 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  — 1908 кДж моль $^{-1}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  — 2153 кДж моль $^{-1}$  [9]). В системе С–N также метастабильны по отношению к распаду на твердый углерод и молекулярный азот молекулярные фазы CN, NCN, CNC, CCN,  $\text{C}_2\text{N}_2$  [10]. Метастабильными фазами являются многие молекулярные соединения с участием атомов фосфора и серы.

Причина того, почему так много долгоживущих метастабильных "кинетических" фаз встречается среди соединений легких элементов и мало — среди соединений тяжелых элементов, заключается в малом размере молекул, состоящих из атомов легких элементов. При этом расстояние между атомами легких элементов внутри молекулы заметно меньше, чем расстояние между атомами из различных молекул. Молекулы связываются ван-дер-ваальсовыми силами, которые на два порядка слабее взаимодействия внутри молекул. На расстояниях, отвечающих минимуму потенциала межмолекулярного взаимодействия, малые молекулы выглядят почти сферическими, и разделение вещества на молекулы вполне хорошо определено. Для больших молекул типа  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. размер молекул сравним с расстоянием между ними, и слабое межмолекулярное взаимодействие меняется на более сильное ионное или ковалентное, при этом выделение молекул как отдельных структурных единиц в конденсированной среде становится некорректным. Легко понять, что "выход" молекулярных веществ из квазиравновесной  $P$ ,  $T$ -области при сжатии наступает в том интервале давлений, когда расстояние между молекулами становится сравнимым с расстояниями между атомами внутри молекулы, что соответствует уменьшению удельного объема веществ в несколько раз. Характерные величины модулей сжатия веществ с молекулярным взаимодействием составляют несколько ГПа, следовательно, характерные давления "необратимости" — порядка 10 ГПа.

Известно, что метастабильные вещества не могут существовать значительное время при температурах выше температуры плавления стабильной фазы [8]. В частности, металлические модификации высокого давления водорода и кислорода и полимерная модификация азота потенциально могут существовать в метастабильном состоянии при нормальном давлении лишь при сверхнизких температурах, ниже температур плавления стабильных молекулярных фаз. Однако, если исходная молекулярная фаза сама является метастабильной, то более низколежащие по энергии модификации, полученные из молекулярной фазы, конечно, могут существовать в

метастабильном состоянии при температурах выше температуры плавления молекулярной фазы [8]. В работе [8] приводится характерный пример такой метастабильной фазы — полиэтилен, температурная устойчивость которого значительно превышает таковую для конденсированных фаз молекулярного этилена и принципиально ограничена линией ликвидуса метан–графит. Еще раз подчеркнем необратимость превращений метастабильных молекулярных фаз в полимерные модификации: при отжиге таких полимерных фаз обратно в молекулярные состояния они, конечно, не переходят.

## 5. Метастабильная молекулярная окись углерода CO

Ввиду активного изучения в последние годы фазовых превращений под давлением в молекулярной окиси углерода (см. работы [18–20] и ссылки в них) и ошибочной трактовки полученных экспериментальных данных рассмотрим эту систему отдельно. На равновесной концентрационной диаграмме в системе углерод–кислород при нормальном давлении присутствует лишь одно соединение — CO<sub>2</sub>. (Энергия образования CO<sub>2</sub> — 1598 кДж моль<sup>-1</sup>, CO — 1071 кДж моль<sup>-1</sup> [10]). Молекулярные конденсированные фазы CO метастабильны по отношению к распаду на смесь твердого углерода (графита) и CO<sub>2</sub>, что отличает соединение CO от его изоэлектронного аналога N<sub>2</sub>, для которого молекулярные фазы при нормальном давлении являются равновесными. При исследовании фазовой диаграммы CO при высоких давлениях было обнаружено превращение в полимеризованную модификацию CO, ошибочно рассматриваемую как фаза высокого давления молекулярной фазы [18, 19].

В действительности полимеризация метастабильной молекулярной фазы CO при  $P \sim 4–5$  ГПа является неравновесным кинетическим превращением в более низколежащее по энергии состояние. Согласно данным компьютерного моделирования, полимеризация CO сопровождается значительным выделением тепла [20]. Полимеризованная фаза CO метастабильна при нормальном давлении вплоть до высоких температур (400–700 К) [19], что намного выше температуры плавления молекулярного кристалла CO. Как и в случае полиэтилена, ничего удивительного в высокой термической стабильности полимеризованного CO нет, поскольку полимеризованная фаза не есть фаза высокого давления молекулярной модификации, а является более равновесным состоянием. При нагревании полимеризованной фазы CO при нормальном давлении выделяется значительное количество тепла, также ошибочно приписанное авторами [19] к запасенной в полимеризованной фазе энергии (избыточной по сравнению с молекулярной фазой), которая входит в свободную энергию Гиббса в виде слагаемых  $PV$ . Между тем, простая оценка разности членов  $PV$  для полимеризованной фазы по сравнению с молекулярной модификацией при  $P \sim 4$  ГПа дает величину  $\sim 0,5–1$  кДж г<sup>-1</sup>, что на порядок меньше наблюдаемых величин. В действительности, наблюдаемое выделение энергии, по-видимому, связано с переходом полимеризованной фазы CO в равновесное состояние смеси CO<sub>2</sub> и твердого углерода (именно эти продукты и наблюдаются после отжига полимера CO). Заметим, что картина неравновесных превращений молекулярной фазы CO под давлением может быть более сложной, в частности, под давлением возможно диспропорционирование соединения CO на модификации C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, которые в свою

очередь полимеризуются [19–21]. В любом случае полимеризация CO под давлением является неравновесным превращением в более низколежащее по энергии состояние, аналогично полимеризации под давлением этилена C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ацетилена C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и бензола C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

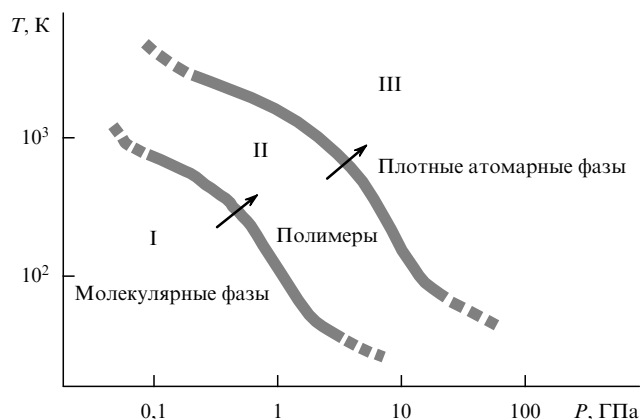
## 6. Стабильные и метастабильные фазы в условиях сильного сжатия

Таким образом, большинство молекулярных фаз соединений легких элементов не являются стабильными для данного химического состава, а на равновесных концентрационных диаграммах при низких давлениях имеется лишь несколько фаз таких как C, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>. Выше мы указали, что высокие давления могут служить фактором, способным понизить энергетический барьер для трансформации метастабильных молекулярных фаз в более равновесные состояния. Вместе с тем, при достаточно высоких давлениях из-за различных величин  $PV$ -вклада для фаз разной плотности могут измениться и сами равновесные концентрационные диаграммы, в частности, ряд ненасыщенных углеводородов может стать более выгодным по энергии, чем смесь конденсированных фаз метана и углерода. В результате достаточно сложные полимеризованные фазы в системах легких элементов могут возникать при сжатии не только как промежуточные по энергии состояния при трансформации неравновесных молекулярных фаз, но и как основные модификации, наиболее устойчивые при высоком давлении. В частности, при определенных давлениях становится выгодным образование высших углеводородов, что очень важно для абиогенного синтеза нефтей (все нефти при нормальном давлении состоят, конечно, из метастабильных фаз углеводородов) [11, 22].

В случае соединений возможна также ситуация, когда стабильная при низких давлениях и температурах молекулярная фаза при сжатии становится метастабильной относительно смеси фаз другого состава, т.е. на рис. 2 зона при низких  $P$ ,  $T$ -параметрах является истинно равновесной, а переход в зону неравновесности связан не с уменьшением барьера перехода, а с изменением типа стабильной фазы. Кроме того, если система при высоких давлениях в определенной степени "открыта" для летучих компонентов, то фазовые равновесия в ней могут существенно измениться [23].

В итоге все  $P$ ,  $T$ -диаграммы молекулярных соединений легких элементов могут быть условно разделены на три зоны (рис. 4). Зона I соответствует умеренным температурам и давлениям ( $< 1–10$  ГПа, 10–1000 К), при которых свободная энергия Гиббса фаз почти полностью определяется энергией связи атомов в молекулах. Большинство молекулярных веществ в этой зоне находятся в метастабильном состоянии.

Зона II расположена в области сверхвысоких давлений ( $> 20–50$  ГПа), где свободная энергия Гиббса большинства фаз в значительной степени определяется членом  $PV$ . Вещества в этой зоне находятся, как правило, в стабильном состоянии и представляют собой смесь простых плотных равновесных модификаций (алмаз, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и т.д.). В частности, при давлениях мегабарного диапазона  $P > 20–50$  ГПа при умеренных температурах  $PV$ -вклад в свободную энергию Гиббса способствует переходу всех ненасыщенных углеводородов в твердый раствор водорода в алмазе, а при высоких температурах — к образованию смеси алмаза и водорода. Как отмечалось выше,



**Рис. 4.** Обобщенная  $P$ ,  $T$ -диаграмма превращений молекулярных фаз. Для большинства молекулярных соединений легких элементов переходы из зоны I в зону II и из зоны II в зону III являются необратимыми кинетическими превращениями.

для многих углеводородов при сверхвысоких давлениях, действительно, наблюдалось образование аморфного алмазоподобного углерода, насыщенного водородом  $\alpha$ -C:H [13, 14, 16, 17].

Зона II соответствует промежуточным давлениям  $P \sim 1-20$  ГПа и температурам (200–1500 К). В этой зоне возможно образование большого числа как "кинетических", так и равновесных при данном давлении полимеризованных фаз. Вклады в свободную энергию Гиббса от внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий и  $PV$ -вклада для этих фаз сравнимы друг с другом по величине. Следует лишь помнить, что данные модификации, как правило, не являются фазами высокого давления молекулярных веществ, поскольку большинство молекулярных веществ при нормальном давлении сами метастабильны. Эксперименты при сверхвысоких давлениях в данном случае дают нам подсказку, какие промежуточные по энергии полимерные фазы вещества могут существовать. Очевидно, что многие из этих необычных поли-

мерных фаз можно синтезировать "химическими" методами при нормальном давлении.

Автор выражает признательность А.Г. Ляпину, С.В. Поповой, Н.А. Бенделиани, С.М. Стишову, Ю.Е. Лозовику и В.Н. Рыжову за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (05-02-16596 и 04-02-16308), Программы Президиума РАН по сильно сжатому веществу и Фонда содействия отечественной науки.

## Список литературы

1. Гиббс Дж В *Термодинамика. Статистическая механика* (М.: Наука, 1982)
2. *Физическая энциклопедия* Т. 5 (Гл. ред. А М Прохоров) (М.: Большая Российская энциклопедия, 1998)
3. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Физматлит, 1995)
4. *Химическая энциклопедия* Т. 5 (Гл. ред. Н С Зефирова) (М.: Большая Российская энциклопедия, 1998)
5. Пригожин И, Кондепуди Д *Современная термодинамика (от тепловых двигателей диссипативных структур)* (М.: Мир, 2002)
6. Findlay A *The Phase Rule and Its Applications* 9th ed. (New York: Dover Publ. 1951)
7. "Our changing nature" *Nature Mater.* **1** 1 (2002)
8. Brazhkin V V, Lyapin A G *Nature Mater.* **3** 497 (2004)
9. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* Т. I, кн. 1–2 (Под ред. В П Глушко и др.) (М.: Наука, 1978)
10. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* Т. II, кн. 1–2 (Под ред. В П Глушко и др.) (М.: Наука, 1979)
11. Kenney J F et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 10976 (2002)
12. Ciabini L et al. *Phys. Rev. B* **72** 094108 (2005)
13. Ceppatelli M et al. *J. Chem. Phys.* **113** 5991 (2000)
14. Sakashita M, Yamawaki H, Aoki K *J. Phys. Chem.* **100** 9943 (1996)
15. Nicol M, Johnson M L, Holmes N C *Physica B + C* **139–140** 582 (1986)
16. Ciabini L et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2928 (2002)
17. Ciabini L et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 085505 (2002)
18. Katz A I, Schiferl D, Mills R L *J. Phys. Chem.* **88** 3176 (1984)
19. Lipp M J et al. *Nature Mater.* **4** 211 (2005)
20. Bernard S et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 2092 (1998)
21. Yang N-L et al. *J. Polym. Sci.* **16** 1909 (1978)
22. Scott H P et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 14023 (2004)
23. Бражкин В В и др. *УФН* **173** 1359 (2003)

## Metastable phases, phase transformations and phase diagrams in physics and chemistry

V.V. Brazhkin

*Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,  
142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation*

*Tel. (7-495) 334-00 11. Fax (7-495) 334-00 12. E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru*

Aspects of the concepts of phase and phase transition are discussed for stable and metastable states of matter. While condensed matter physics primarily considers equilibrium states and treats metastable phases as exceptions, organic chemistry overwhelmingly deals with metastable states. It is emphasized that many simple light-element compounds — including most hydrocarbons; nitrogen oxides, hydrides, and carbides; carbon monoxide; alcohols and glycerin — are also metastable at normal pressure in the sense that their structure does not minimize Gibbs' free energy for a given chemical composition. At moderate temperature and pressure, phase transitions for these metastable phases are reversible and thermodynamically equilibrium over the entire time range accessible. At sufficiently high pressures ( $> 1-10$  GPa), most of metastable molecular phases irreversibly transform to lower-energy polymer phases, stable or metastable. These transitions do not conserve Gibbs' free energy and so are not first order in the 'classical' sense. At normal pressure the resulting polymer phases can exist at temperatures above the melting point of the original metastable molecular phase, as the examples of polyethylene and polymerized CO dramatically illustrate. As pressure is increased further to 20–50 GPa, the  $PV$  contribution to Gibbs' free energy gives rise to stable, high-density atomic phases. Many of the intermediate-energy polymer phases are likely to be synthesizable 'classically' at normal pressure.

PACS numbers: 05.70.Fh, 05.70.Lh, **64.60.**–i

Bibliography — 23 references

*Received 12 December 2005, revised 28 April 2006*