

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСТВОРАХ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

© 2005 О.Б. Яценко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 27.09.05

На примере системы “вода-триглицеринсульфат” проведён анализ условий роста кристаллов из водных растворов с использованием представлений об их эвтектическом распаде. Предложено рассматривать с единых позиций эвтектическую “доменизацию” раствора, зарождение, рост кристаллов триглицеринсульфата и условия их доменизации при переходе в сегнетофазу.

Известно [1], что распад твёрдых растворов может происходить по двум различным механизмам: спинодальному и активационно-флуктуационному. Спинодальный распад возможен при отрицательном значении второй производной свободной энергии системы по концентрации компонентов - выпуклый участок кривой зависимости свободной энергии от состава раствора. Активационно- флуктуационный распад происходит при положительном значении второй производной свободной энергии по концентрации, т.е. в области составов с вогнутой кривой зависимости свободной энергии от состава. В области спинодального распада система теряет устойчивость уже по отношению к флуктуациям состава бесконечно малых размеров, т.е. происходит абсолютная потеря устойчивости. Распад осуществляется сразу во всём объёме раствора и при непрерывном изменении состава распадающихся фаз. При этом новая фаза, выделяющаяся из матрицы исходного гомогенного раствора, может распределяться в её объёме пространственно-периодически, упорядоченно. Процесс спинодального распада на определённых стадиях может быть описан с использованием представлений о суперпозиции плоских статических концентрационных волн, а для определения характера пространственно-периодической модуляции состава необходимо учитывать вклад в свободную энергию упругих напряжений, возникающих при образовании и выделении включений новой фазы.

При активационно-флуктуационном распаде система может находиться в метастабильном пересыщенном состоянии с относительным минимумом свободной энергии, будучи устойчивой к флуктуациям состава бесконечно малой величины, но становится неустойчивой по отношению к флуктуациям конечного размера и претерпевает распад при достижении ими размеров критического зародыша. Этот распад возможен лишь в результате флуктуационного преодоления энергетического барьера. При спинодальном распаде энергия активации равна 0.

Считается, что рост крупных, ограниченных кристаллов контролируется в первую очередь именно стадией образования зародышей, а при развитии совершенного монокристалла необходимо строго контролировать условия плоского фронта кристаллизации [2]. При этом важнейшим параметром является градиент пересыщения на фронте кристаллизации. Совершенство кристалла определяется механизмом послойного роста при максимально возможной степени дисперсности исходной среды - истинного гомогенного раствора.

Так как в большинстве случаев формирование твёрдых тел осуществляется путём кристаллизации из жидкой фазы, целесообразно рассмотреть генетическую связь между состояниями и фазовыми превращениями в жидких и твёрдых растворах.

В качестве модельного объекта для этой цели мы выбрали систему “Н₂О-ТГС” (ТГС - триглицеринсульфат (NH₂CH₂COOH)₃ · Н₂SO₄).

Главные аргументы в пользу этого выбора заключаются в том, что крупные, совершенные, хорошо огранённые кристаллы ТГС достаточно легко вырастить из водных растворов при относительно низких температурах (20-60 °С). ТГС является классическим сегнетоэлектриком с точкой Кюри при 49 °С.

Отличительной особенностью сегнетоэлектриков является их разбиение (распад) на домены при переходе из параэлектрической фазы (в точке Кюри) в сегнетоэлектрическую. Считается, что образование ферромагнитных и сегнетоэлектрических доменов происходит во многом аналогично тому, как формируются упругие концентрационные домены при спиновом распаде твёрдых растворов [1]. В обоих случаях процесс контролируется общим снижением свободной энергии системы за счёт уменьшения дальнедействующих полей "деполяризации" - электрических, магнитных, упругих напряжений.

Поляризация ТГС и все характеризующие её параметры, в том числе и формирование доменов, зависят от условий роста кристаллов, т.е. состояния тех водных растворов, из которых они кристаллизуются [3]. Рассмотрим связь между распадом водных растворов в системе "H₂O-ТГС" и поляризацией кристаллов ТГС, выращенных из этих растворов. Ранее, в [4] был установлен эвтектический характер фазовой диаграммы системы "H₂O-ТГС" и определена её точка эвтектики (-4 °С, 11,5 масс % ТГС). Далее, при изучении свойств, в первую очередь, электрических кристаллов ТГС, выращенных при разных температурах, было обнаружено, что все они существенно изменяются при снижении температуры роста от комнатной T=20 °С в область эвтектики - T ≤ 0 °С [5].

Если сопоставить полученные экспериментальные результаты с общепринятыми, современными представлениями об особенностях фазовых превращений в системах эвтектического типа, в частности, водных [6], можно сделать ряд интересных на наш взгляд выводов.

Наиболее крупные и совершенные монокристаллы чистых компонентов, образующих эвтектическую систему, выращивают из растворов, составы и соответствующие

им температуры которых достаточно далеки от эвтектических. В системе "H₂O-ТГС" оптимальный интервал температур для выращивания наиболее крупных и совершенных кристаллов ТГС составляет 20-60 °С. При этих температурах водные растворы ТГС являются истинными, а линии ликвидус, т.е. кривые растворимости компонентов в растворе, находятся далеко друг от друга. Это означает, что пересыщение раствора по одному из компонентов, кристаллы которого мы выращиваем (в нашем случае, ТГС) не зависит от пересыщения системы по второму (H₂O). Рост кристаллов при этом происходит из истинного раствора, т.е. раствора с максимально высокой степенью дисперсности, путём последовательного присоединения отдельных молекул ТГС к растущему кристаллу. Именно такой механизм и обеспечивает совершенство его гранных форм [2]. Учитывая структуру воды и её растворов надо отметить, что исходный раствор в этом случае можно описать как пространственную сетку водородных связей, в узлах которой отдельные молекулы воды замещены молекулами растворённого вещества (ТГС) - истинный жидкий раствор замещения [7]. Причём, при пересыщении такого раствора по ТГС он остаётся далёким от насыщения его водой (линии ликвидус и поля первичной кристаллизации H₂O и ТГС на фазовой диаграмме далеки друг от друга). В таком растворе возможен распад только по активационно-флуктуационному механизму, иначе нельзя создать условия зарождения и роста двумерных однослойных зародышей для формирования совершенных плоских граней кристалла. Захват компонентов исходного раствора растущим кристаллом при этом сведён к минимуму и ограничивается, в основном, равновесной растворимостью отдельных молекул воды в структуре ТГС также по механизму замещения. Таким образом, из истинного жидкого раствора ТГС в воде растут совершенные кристаллы истинных твёрдых растворов воды в ТГС с соотношением концентраций компонентов в твёрдой и жидкой фазах близким к значениям их равновесных коэффициентов распределения.

Известно [7], что при снижении температуры водного раствора механизм растворения изменяется, частицы растворённого вещества занимают преимущественно пустоты в сетке водородных связей воды, происходит переход от растворов замещения к растворам внедрения. Такое превращение в водных растворах хорошо коррелирует с представлениями о микрогетерогенизации исходной гомогенной фазы в системах эвтектического типа при приближении температуры и состава жидкой фазы к эвтектическим значениям [8]. В водных растворах накопление растворённого вещества в пустотах сетки водородной связи ведёт в дальнейшем к превращению истинного раствора в коллоидный [6]. Если растворённое вещество содержит собственные водородные связи, как, например, ТГС, то в области эвтектики это приводит к обособлению систем водородных связей растворителя- воды и растворённого вещества - ТГС, с образованием областей, насыщенных преимущественно одним или другим компонентом. Так происходит эвтектический распад исходного гомогенного истинного раствора ТГС в воде. Его особенностью является то, что (как и для других систем эвтектического типа) пересыщение локального объёма раствора одним компонентом неизбежно вызывает пересыщение соседних локальных областей другим. Пересыщение по одному из компонентов неизбежно сопровождается вытеснением другого в соседние области, что соответствует сближению линий ликвидуса на фазовой диаграмме в области эвтектики и говорит о том, что величины пересыщений системы по обоим компонентам неразрывно связаны. Процесс разделения компонентов по соседним локальным областям объёма исходного раствора охватывает весь объём одновременно, а форма и размеры отдельных областей, на которые распадается гомогенный раствор, оказываются зависимыми друг от друга и характеризуются пространственной периодичностью. Таким образом, можно говорить о том, что механизм эвтектического распада жидких растворов имеет много общего с механизмом спинодально-

го распада твёрдых растворов, описанным выше. Важным же их отличием является то, что в жидких растворах на отдельные области ("блоки") распадается, как растворитель так и растворённое вещество. В твёрдом растворе растворённое вещество выделяется в виде включений 2-й фазы в монолитной матрице растворителя. Поэтому в жидкой фазе возможно выделение растворённого вещества из раствора, близкого по составу к эвтектике, в виде достаточно крупных и огранённых кристаллов, например, ТГС [5], но при этом кристаллы строятся не из отдельных молекул, послойно, а из уже образовавшихся предварительно в растворе блоков, по известным механизмам блочного роста [9]. При этом вода захватывается такими кристаллами тоже в виде отдельных блоков, что и приводит, в результате, к резкому изменению свойств кристаллов ТГС, [см. выше]. Блочный рост сопровождается повышением пористости кристаллов, снижением их плотности, диэлектрической проницаемости и т.д. [9]. Всё это мы наблюдаем и для кристаллов ТГС, выращенных при $T \leq 0$ °С. Детальное исследование этих кристаллов показывает, что существенное изменение претерпевает весь комплекс их физико- химических и электрических свойств: пористость, плотность, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, некоторые параметры решётки, положения полос поглощения в ИК-спектрах, количество воды, поглощаемой при изопиестировании, доменная структура, форма петель сегнетоэлектрического гистерезиса, величина и характер изменения поляризации внешним электрическим полем, величина коэрцитивного поля, и т.д. При этом очень важно, что многие свойства, характерные для низкотемпературных кристаллов, закономерно релаксируют со временем к значениям их параметров, характерных для высокотемпературных кристаллов. Причём, процессом релаксации можно управлять, изменяя, например, температуру кристалла или путём высокочастотной полевой обработки.

Анализ и обобщение всего комплекса полученных экспериментальных результа-

тов и сопоставление их с данными, известными из литературы, приводит нас к выводу о том, что резкое и закономерное изменение всех свойств кристаллов ТГС при снижении температуры их роста в область эвтектики, связано с изменениями состояния воды и её растворов, из которых кристаллы растут и которые образуются в твёрдом состоянии. Разделение исходного гомогенного раствора в области эвтектики на отдельные "блоки", построенные на основе воды и ТГС изменяет и механизм роста кристаллов ТГС и условия захвата воды ими (см. выше) и условия электрической доменизации кристаллов, т.е. их распада на домены при переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. Роль воды во всех этих превращениях состоит в том, что с изменением температуры водного раствора, сначала жидкого, а затем твёрдого, изменяется состояние системы её водородных связей, формирующих пространственную сетку и условия её сопряжения с системой водородных связей в ТГС. При более высоких температурах, от $T \sim 20^\circ\text{C}$ и выше, водородные связи воды и ТГС сопрягаются когерентно, формируя единую молекулярную сетку-структуру замещения как в жидком, так и в твёрдом состояниях. При снижении температуры когерентность сопряжения водородных связей в воде и ТГС нарушается и раствор, жидкий или твёрдый, испытывает распад, основные характеристики которого аналогичны спинодальному.

В [10] установлено, что на процессы "доменизации" жидкой фазы, а затем и кристаллизующейся из неё твёрдой фазы можно влиять целенаправленно путём введения в исходный раствор дополнительно твёрдых тел с заданным состоянием поверхности, например, монокристаллов кремния с разными видами его обработки. В [11] показано, что если в водный раствор вводится гидрофобная поверхность, то она изменяет условия формирования и сопряжения водородных связей в растворе, характеризуемые величиной концентрации центров образования водородных связей- ЦОВС. Этот процесс распространяется в растворе путём формирования гидрофобных ориентационных полей,

способствующих его концентрационной "доменизации". В этом случае гидрофобная поверхность кремния может ускорить переход условий зарождения и роста кристаллов от активационно-флуктуационного, послойно-молекулярного, к "блочному" (см. выше), что мы и наблюдаем при выращивании кристаллов ТГС на поверхности кремния [11].

Всё изложенное выше основывается на представлениях о кристаллической решётке для твёрдого состояния, и сетке водородных связей для жидкого. Фазовые превращения в растворах H_2O -ТГС – твёрдых и жидких – это превращения системы водородных связей в воде, ТГС и между ними. Эти превращения определяют условия роста кристаллов (льда и ТГС), их составов, структуру и свойства. Связь между процессами в жидких и твёрдых фазах в нашем случае (H_2O -ТГС) и вообще в водных системах можно установить, рассмотрев в первую очередь то общее, что объединяет понятие решетки и сетки. При всех различиях в степени упорядоченности, симметрии, энергии связей эти понятия включают в себя важнейший общий элемент-трансляцию. Этот термин [12] имеет несколько значений. В нашем случае он обозначает перемещение частиц раствора по определённым позициям в его структуре, в первую очередь протонов по водородным связям. Такое перемещение неразрывно связано с распределением протонной плотности в растворе, которое должно характеризоваться количественно величиной рН. Причём, с учётом дискретности решетки или сетки, особенно в условиях перераспределения протонов при фазовых превращениях, наряду с интегральной величиной рН, определяющей усреднённую концентрацию протонов в системе- жидкой или твёрдой, необходимо ввести дифференциальную величину рН, характеризующую локальные, флуктуирующие значения плотности распределения протонов. Это особенно важно, так как многие свойства и жидкой и твёрдой фазы зависят от степени упорядочения протонов на водородных связях. В частности, именно упорядочение протонов определяет сегнетоэлектрические свойства кристаллов ТГС и многих других сегнетоэлектриков с водородными связями.

При этом дифференциальные значения рН среды, связанные с ориентацией диполей, образуемых водородными связями, приобретают векторный (тензорный) характер. В русле таких представлений можно также обобщить понятие гидратации- гидрофильной, гидрофобной, как величины, определяемой характером и степенью сопряжения или обособления водородных связей между различными элементами растворов. Наконец, учитывая определённую роль протонов в распределении и переносе зарядов, можно рассматривать их как "квазичастицы"- элементарные возбуждения молекул, в первую очередь воды, трансляционные свойства которых, в совокупности с волновыми, определяют и зонную структуру и фононный спектр водных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов. М.: Наука. 1974. 384 с.
2. Н.В. Белов. Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука. 1977. 234 с.
3. М.С. Цедрик. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Мн.: Наука и техника. 1986. 216 с.
4. О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, А.А. Федорец, Д.Л. Котова, И.А. Попова. Выращивание кристаллов различных хлоридов металлов в водных системах при низких температурах // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 5. С. 617-621.
5. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Попова И.А. Выращивание кристаллов солей и аминокислот из водных растворов при температуре ниже 0°C // Тез. докл. IX Национал. конф. по росту кристаллов. г. Москва. 2000. С. 382.
6. В.М. Залкин. О превращении раствора NaCl в воде при низких температурах в коллоидный раствор. Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 379-382.
7. Г.А. Крестов и В.К. Абросимов. Термодинамическая характеристика связанных с гидратацией ионов структурных изменений воды при различных температурах // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5. № 4. С. 510-516.
8. В.М. Залкин. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Metallurgia. 1987. 152 с.
9. Н.П. Юшкин. Терия микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. АН СССР. Сыктывкар. 1971. 52 с.
10. Ж.Д. Стеханова, О.Б. Яценко, Н.Г. Яценко, Э.А. Долгополова, Л.С. Агунова. Рост и свойства кристаллов ТГС на поверхности кремния // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 6. № 3. С. 276-282.
11. С.В. Зенин, Б.В. Тяглов. Природа гидрофобного взаимодействия. 1. Возникновение ориентационных полей в водных растворах // Журнал физической химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 500-503.
12. Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. М.: Наука. 1971. 400 с.