

ВОДА И ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ. СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2008 г. О. Б. Яценко, А. В. Зубанова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 2.05.2008 г.

Аннотация. Показаны особенности воды и водных систем, используемые при направленном синтезе материалов с заданными свойствами. Вода выполняет одновременно роль исходной среды, «строительного материала» и «инструмента» в этом синтезе. Обсуждаются условия направленной кристаллизации и плавления льда, как основы для управления физико-химическими превращениями компонентов в водных системах. Рассматриваются новые методы исследования и использования водных систем — метод «плавающего реактора» и метод, основанный на использовании эффектов Пельтье и Зеебека.

Ключевые слова: вода, водные системы, лед, кристаллизация, плавление

ВВЕДЕНИЕ

Тетраэдрическая модель молекулы воды [1] основана на представлениях об sp^3 -гибридизации электронных орбиталей валентных электронов атома кислорода, взаимодействующего с двумя атомами водорода. В результате этого взаимодействия образуется тетраэдр, в центре которого находится атом кислорода, 2 вершины заняты атомами водорода, связанными с атомом кислорода прочными, направленными ионно-ковалентными связями, а две другие вершины в изолированной молекуле воды атомами не заняты, к ним направлена электронная плотность неподеленных валентных электронов атома кислорода. Высокая электроотрицательность кислорода приводит к тому, что обобществленные по ковалентному механизму валентные электроны кислорода и водорода в значительной степени смещают свою плотность в сторону кислорода, внося существенную долю ионности в эти связи. В результате своего уникального строения атомы водорода, потеряв значительную долю своей электронной плотности, «протонируются» и превращаются в исключительно реакционноспособные реагенты. Они, будучи связаны с «собственным» атомом кислорода прочными, направленными ионно-ковалентными связями, стремятся насытить свою реакционную способность, обусловленную высокой плотностью нескомпенсированного положительного заряда, в первую очередь, за счет взаимодействия с избыточной электронной плот-

ностью неподеленных валентных электронов атомов кислорода соседних молекул воды. Таким образом, каждая молекула воды получает потенциальную возможность образовать 4 водородные связи: две за счет собственных «протонизированных» атомов водорода — протонов, две за счет собственных, неподеленных внутри молекулы валентных электронов атома кислорода, с двумя протонами соседних молекул. Эти четыре возможных центра образования водородных связей — ЦОВС — по классификации [2], 2 донорных — (отдающих протоны) и 2 акцепторных — (получающих протоны) и определяют в значительной степени реакционную способность молекулы воды в её взаимодействиях с другими молекулами. Этот механизм обобществления протонов (перераспределения протонной плотности) — [3], неразрывно связан с перераспределением электронной плотности валентных электронов внутри молекулы воды, инициируется им и, в свою очередь, влияет на него. Такое взаимное влияние зарядов находит своё отражение, во-первых, в сложной картине распределения электрических моментов (диполей) внутри молекулы воды. Пытаясь сконструировать суммарный электрический момент этой молекулы разные авторы [1,3] рассматривают различные позиции центров тяжести электрических зарядов внутри неё, разные расстояния и углы между ними и разные направления отдельных векторов (диполей), соединяющих эти заряды. Не обсуждая каж-

дую конкретную электрическую модель, можно лишь отметить, что даже не учитывая сложные внутримолекулярные движения атомов и центров тяжести электрических зарядов, нельзя представлять молекулу воды как некий элементарный диполь, как это делается очень часто, например, при описании процессов формирования различных гидратных и других ассоциированных структур в различных водных системах. Современные представления о воде основываются, в первую очередь, на моделях, описывающих сложную трёхмерную, динамическую сетку водородных связей, охватывающую значительные объёмы системы и постоянно трансформирующуюся под действием теплового движения частиц и их химического взаимодействия. Эти трансформации осуществляются в конечном счете путем постоянного перераспределения неразрывно взаимно связанных между собой внутримолекулярной электронной и межмолекулярной протонной плотностей. Они носят сложный, коллективный, самоорганизующий характер [3]. Распределение электронной плотности внутри молекулы происходит в строго определенных направлениях, задающих несимметричную конструкцию тетраэдра. В результате химическая активность каждого такого тетраэдра, то есть способность образовывать межмолекулярную водородную связь, либо взаимодействовать по «электрическому» механизму, например, «ион-дипольному» или «диполь-дипольному», строго зависит от его взаимной ориентации, в первую очередь, с такими же тетраэдрами самой воды. Различаются два важнейших, принципиально разных варианта взаимодействий водных тетраэдров между собой, которые определяют, в первую очередь, структуру самой воды, размеры и форму ассоциатов, агрегатов (кластеров) из её собственных молекул.

Первый задается таким взаимодействием тетраэдров, при котором происходит «размножение» потенциальных ЦОВС [2] — определяет гидрофильность системы. Второй определяет гидрофобность — стремление к взаимному замыканию ЦОВС, их взаимному насыщению. В первом случае в воде формируются разветвляющиеся фрагменты трехмерной сетки связей, во втором — замкнутые, циклические структуры. Динамическое равновесие между ними определяется энергией теплового движения — kT , рост которой способствует разрушению циклов (разрыву связей), и характером химического взаимодействия между молекулами (ионами) как самой воды, так и растворенных в ней веществ (образование связей). Таким образом, и

сам характер взаимодействия молекул воды и растворенных в ней веществ — способность к растворению, гидратации, pH среды и так далее — определяются распределением протонов по сетке водородных связей. Кооперативный (коллективный) характер водородных связей определяется взаимной зависимостью внутри- и межмолекулярного характера распределения электронной и протонной плотностей. Две молекулы воды, образовавшие водородную связь, то есть ориентированные друг к другу определенным образом и зафиксировавшие эту ориентацию на какое-то время, уже представляют собой «критический зародыш» для формирования более крупного агрегата за счет присоединения других молекул, так как инициируют новые ЦОВС (см. выше) и транслируют эту возможность путём формирования и развития новых связей. Подобная инициация может быть эффективна и для участия во взаимодействии частиц других веществ, входящих в данную водную систему. Склонность к ассоциации, агрегатированию развивается по мере снижения температуры и при определенных условиях «гомогенные флуктуации», зародыши докритического размера [4] начинают гетерогенизироваться, обособляясь от исходной среды поверхностями раздела, что ведет в итоге к процессам кристаллизации. При этом резко меняется характер взаимодействия всех частиц, входящих в систему. Молекулы воды упрочняют, упорядочивают трехмерную сетку водородных связей, характерную для жидкой фазы, трансформируя её в кристаллическую решетку — лед. Её особенность состоит в том, что лёд не образует практически твердых растворов замещения, то есть замещения отдельных молекул воды в узлах кристаллической решетки молекулами (атомами, ионами) других веществ. Однако, даже совершенные монокристаллы льда могут активно захватывать примесь в пустоты решетки, и тем более эффективен этот захват в его поликристаллах. В [5] показано, как реализация этих двух факторов формирует сложную, периодическую структуру слитков льда, закристаллизованного из водных растворов различных веществ. Для «расшифровки» этой структуры и использования полученных результатов мы разработали способ фракционного плавления таких слитков льда [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Водный раствор исследуемого вещества заданного объема и концентрации охлаждается до температуры, гарантирующей превращение всей воды в растворе в лёд. Сформировавшийся слиток затем

выдерживают при температуре окружающей среды ~ 300K и по мере образования расплава его отбирают определенными порциями (фракциями), фиксируя при этом объём фракции и время её образования. После установления во всех фракциях расплава комнатной температуры в каждой из них определяют концентрацию растворенного в воде вещества. Для этого используют различные аналитические методы — рефрактометрии, потенциометрии и другие. По полученным данным строятся графики зависимости объёма образовавшегося расплава от времени нахождения слитка при комнатной температуре, и концентрации растворенного вещества во фракции от объёма образовавшегося расплава для исходных водных растворов разной концентрации. Характер кривых на этих графиках позволяет определить тип фазовой диаграммы соответствующей бинарной водной системы и условия разделения и выделения компонентов из раствора. По полученным данным можно также установить условия выращивания кристаллов этих компонентов с заданными свойствами [6]. Более того, методика фракционного плавления может быть использована для выращивания кристаллов растворенного в воде вещества непосредственно в процессе плавления слитка льда. Для этого исходный раствор, например, соли, фазовая диаграмма бинарной системы которой («соль-вода») носит эвтектический характер, должен отвечать определенному составу из заэвтектической области этой системы. То есть его концентрация в исходном растворе должна превышать эвтектическую. Такой раствор охлаждается до температуры ниже эвтектической, а затем сформированный слиток подвергается фракционному плавлению по методике, описанной выше. В процессе отбора фракций расплава оставшаяся еще не расплавленной часть слитка обогащается солью, так как отбираемые фракции расплава в начале плавления имеют концентрацию соли близкую к ее эвтектическому значению, то есть ниже исходной, заэвтектической концентрации. При определенном режиме формирования и отбора фракций расплава кристаллы соли начинают расти внутри еще не расплавленного слитка. При этом сам слиток выполняет одновременно роли «контейнера», «термостата» и исходного материала для роста кристаллов. В то же время внутреннее устройство слитка льда определяет условия роста кристаллов соли, их форму, состав, структуру. Причем, сам процесс плавления слитка неразрывно связан с процессом кристаллизации внутри него. Для того, чтобы осознанно

управлять описанными выше процессами кристаллизации и плавления и использовать их для синтеза материалов с заданными свойствами, необходимо, в первую очередь, контролировать и целенаправленно задавать температурно-временные параметры этих процессов: скорость охлаждения, нагрева, а также соответствующие изменения характера распределения концентрации компонентов в системе. С этой целью мы разработали комплекс методов, основанных на использовании эффектов Пельтье и Зеебека, а также метод «плавающего реактора» — метод физико-химических превращений в условиях гидростатирования.

Традиционные способы охлаждения основываются чаще всего на использовании фреоновой техники. При этом охлаждается определенный объем, в который помещается исходный раствор. Отвод тепла от него осуществляется с поверхностей, ограничивающих этот раствор. С этих поверхностей начинается кристаллизация льда, а растворенные в воде вещества вытесняются им в центр объема раствора. Такой характер кристаллизации льда в растворе снижает эффективность разделения компонентов и затрудняет контроль процессов, протекающих в системе. Мы разработали метод контролируемого охлаждения растворов с использованием хладопроводов, вводимых в заданную область объема раствора. Поток тепла через хладопровод задается и контролируется полупроводниковыми термоэлектрическими модулями, работающими с использованием эффектов Пельтье и Зеебека [7].

Принципиальным отличием этого способа является то, что кристаллизация льда в растворе начинается не с его поверхности, а с некоторого заданного объема, который определяется формой, размерами, материалом хладопровода. Интенсивность кристаллизации, структура льда при этом зависят от величины рабочего тока, протекающего через термоэлектрические модули. Изменяя направление тока, можно изменить направление потока тепла между модулями и раствором и тем самым в едином технологическом цикле комбинировать направленные процессы кристаллизации и плавления. Более того, так как термоэлектрические модули работают на эффектах Пельтье и Зеебека, хладопровод (теплопровод), соединяющий их с раствором (реакционным объемом), выполняет одновременно функции рабочего органа, передающего тепло, и датчика температуры. При фазовых превращениях, которые контролируются потоками тепла через хладопровод, например, при кристал-

лизации и плавлении льда (или иных компонентов раствора), выделяется либо поглощается тепло и соответствующие изменения температуры, фиксируемые хладопроводом в виде изменения потока тепла через него, влияют на электрические параметры работы полупроводниковых термоэлектрических модулей и питающего их источника. В нашем конкретном устройстве это влияние четко фиксируется скачком напряжения соответствующего знака на блоке питания, поддерживающего заданную величину рабочего тока через модуль. Причем, чувствительность устройства к фазовым превращениям столь высока, что позволяет контролировать их в объеме раствора менее 1 мл, например, при нанесении всего лишь одной капли раствора на поверхность хладопровода. Это позволяет изучать фазовые превращения очень эффективно сочетая точную фиксацию температуры превращения с визуальным контролем процесса.

Использование термоэлектрических устройств (модулей) для осуществления и контроля различных физико-химических превращений позволяет существенно повысить эффективность процессов разделения и выделения компонентов в растворах, направленного синтеза материалов, например, выращивания кристаллов с заданными свойствами [8]. Так, например, мы существенно модифицировали описанный выше метод фракционного плавления льда. Причем, модификация его осуществлялась в двух направлениях. Первое направление — разработка метода «плавающего реактора» или метода физико-химических превращений в условиях гидростатирования. Часто для контроля процессов, протекающих в растворах, необходим оперативный контроль характера распределения компонентов в объеме системы. Причем, иногда важнее контролировать динамику (кинетику) изменения, например, концентрации компонентов во времени и в пространстве, нежели абсолютные ее значения. Способ такого контроля был разработан нами в первую очередь для изучения характера распределения компонентов в процессе фракционного плавления слитков льда, сформированных в водных растворах с разной исходной концентрацией компонентов. Суть его состоит в том, что сосуд со слитком льда, после его извлечения из холодильной камеры, опускается в другой сосуд с жидкостью, дистиллированной водой в нашем случае, так что сосуд со льдом — «плавающий реактор» — свободно плавает в этой жидкости, а конструкция обоих сосудов позволяет, во-первых, фиксировать одновременно уровни жидкости в них, а во-вторых,

целенаправленно изменять массу веществ, находящихся в сосудах. При фракционном плавлении льда отбор каждой фракции расплава из внутреннего сосуда (см. выше) сопровождается фиксацией уровня жидкости во внешнем сосуде. Соотношение объемов отобранных фракций и соответствующих изменений уровня жидкости во внешнем сосуде позволяет определять плотность каждой фракции, а, следовательно, концентрацию растворенного вещества в ней и строить графически зависимость концентрации компонентов от времени в процессе плавления. Эти исследования, естественно, требуют соблюдения ряда условий. Необходимы контроль температуры, давления, а также предварительная градуировка системы по растворам с известной концентрацией и плотностью.

Область применения этого способа можно существенно расширить, например, для изучения процессов, связанных с испарением компонентов, адсорбцией, ионным обменом и др. Его можно также эффективно использовать в сочетании с описанным ранее способом физико-химических превращений, контролируемых термоэлектрическими модулями. Если ввести хладопровод в объем раствора в «плавающем реакторе», можно непосредственно в процессе кристаллизации или плавления контролировать концентрацию компонентов в тех фазах, которые испытывают соответствующие превращения, а изменение положения реактора относительно хладопровода, задаваемые изменением уровня жидкости во внешнем сосуде — для направленной кристаллизации или плавления компонентов раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлена типичная картина распределения концентрации растворенного в воде вещества (в данном случае NaCl) по фракциям расплава при фракционном плавлении слитков льда, сформированных из растворов NaCl с разной исходной концентрацией.

Для исходных составов из доэвтектической области (более разбавленных) системы «H₂O–NaCl» первые фракции расплава обогащены солью по сравнению с исходной концентрацией. По мере увеличения исходной концентрации (приближения ее к эвтектической), степень обогащения снижается, а при исходной концентрации равной эвтектической распределение по фракциям расплава становится практически равномерным. Превышение эвтектической концентрации в исходном растворе приводит к принципиальному изменению характе-

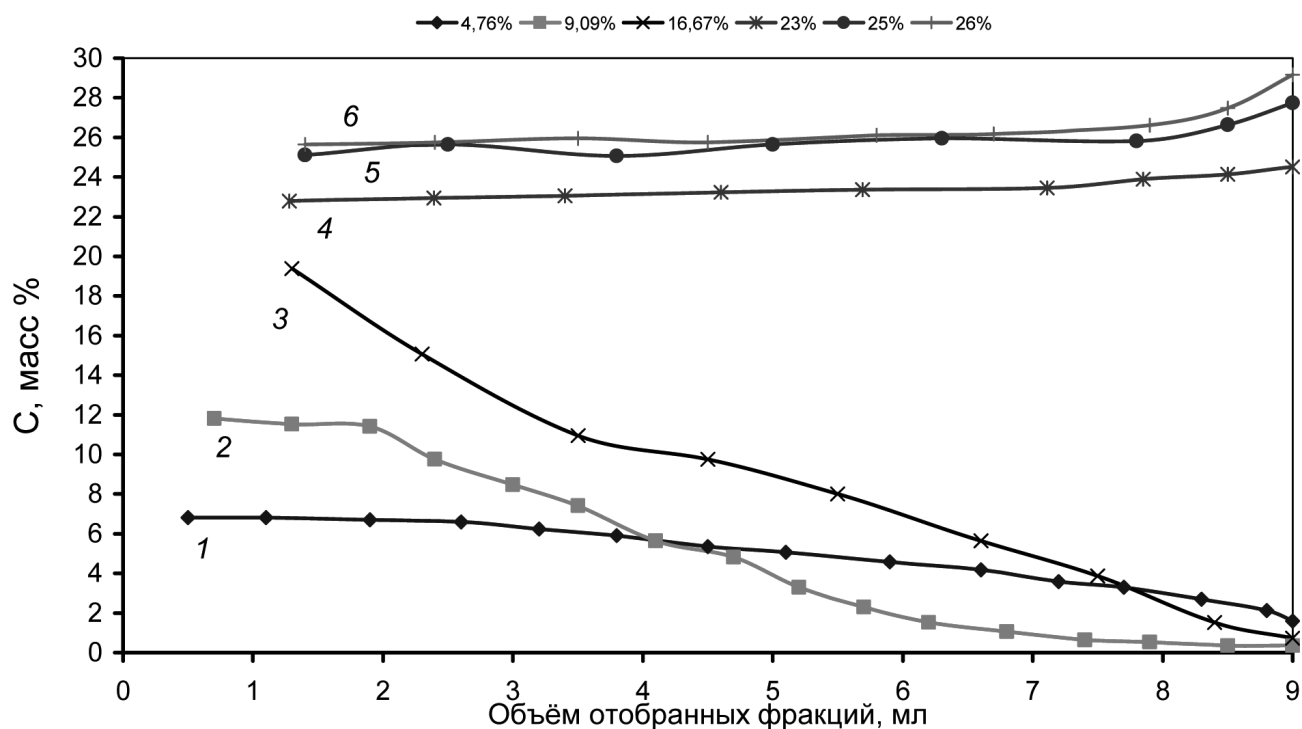


Рис. 1. Распределение концентрации NaCl по фракциям расплава для исходных растворов разной концентрации.

ра распределения соли по фракциям расплава. Наблюдается обогащение солью последних фракций. В [6, 8] показано, что такая картина распределения концентрации растворенного в воде вещества по фракциям расплава при фракционном плавлении характерна для всех исследованных нами веществ, фазовые диаграммы которых являются эвтектическими. Нами установлено, что к ним относятся не только водно-солевые системы, но и ряд систем «вода-аминокислота», «вода-глюкоза» и др.

Исследование водных растворов в системе «H₂O–NaCl» по методу фракционного плавления в «плавающем реакторе» не выявило каких-либо существенных отличий в распределении концентрации соли по фракциям расплава по сравнению с классическим его вариантом (то есть в стационарном сосуде). В то же время определение плотности фракций расплава в процессе фракционного плавления в «плавающем реакторе» по методике, описанной выше (см. рис. 2), показало довольно сложную картину изменения плотности раствора у следующих друг за другом фракций. Интересно, что «прямое» определение плотности фракций путем их взвешивания на аналитических весах повторило эту картину с той лишь разницей, что абсолютные значения плотности в этом случае оказались несколько отличными от таковых для метода «плавающего реактора».

На рис. 3 представлены аналогичные результаты для системы «H₂O–фруктоза».

По поводу сложного характера распределения плотности расплава по фракциям (рис. 2, 3) можно отметить следующее:

1. Периодическое изменение плотности не является исключительно результатом ошибок и погрешностей эксперимента, хотя они, естественно, не исключаются. Эти изменения отражают, в первую очередь, объективную картину;

2. Объективность результатов подтверждается хорошей корреляцией между зависимостями, которые получены двумя разными способами — методом «плавающего реактора» и «прямым» взвешиванием на весах;

3. Периодичность изменения плотности следующих друг за другом фракций расплава определяется периодической картиной распределения компонентов в слитке льда, формируемой при его кристаллизации;

4. Плотность расплава зависит от температуры. Результаты, которые получаются в методе «плавающего реактора», отражают максимальное соответствие температуре плавящегося слитка. Процесс взвешивания отобранных фракций вносит в это соответствие неизбежные изменения. Поэтому, результаты, повторяясь качественно, несколько отличаются по абсолютным значениям полученных

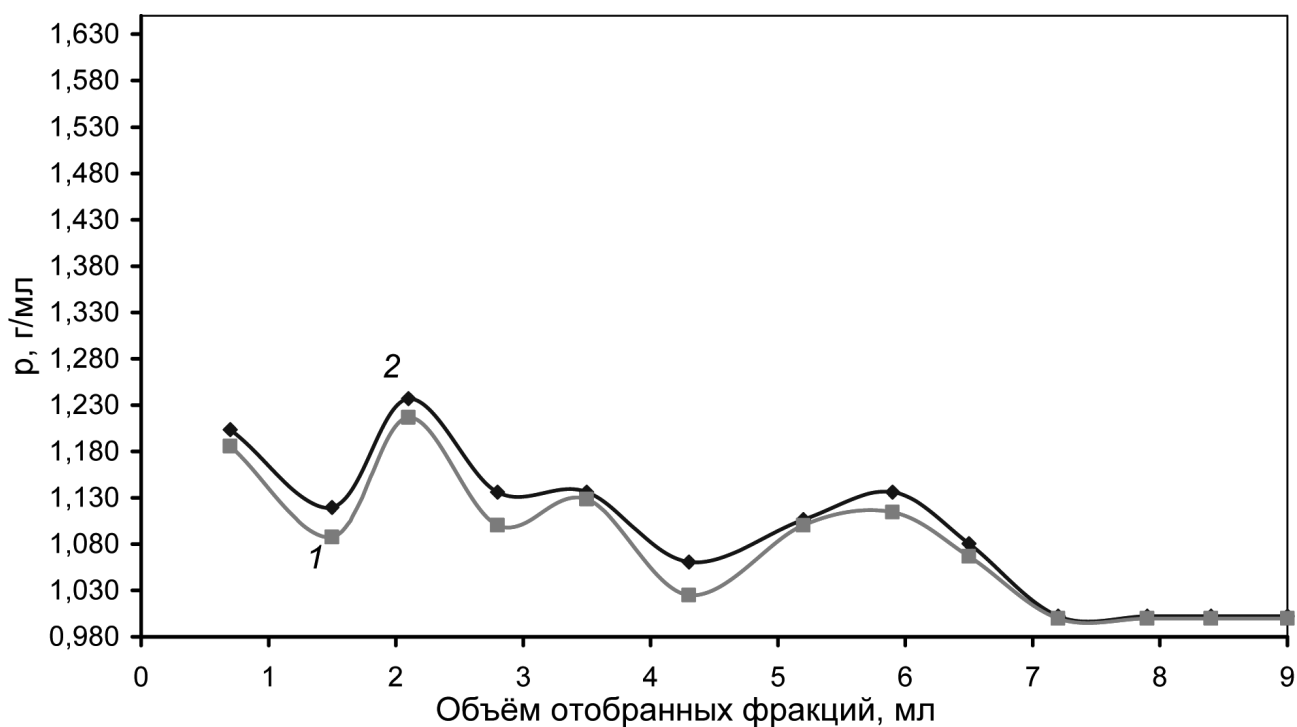


Рис. 2. Плотность различных фракций расплава для исходного раствора 10% NaCl: 1 — пикнометрическое определение плотности; 2 — определение плотности методом «плавающего реактора».

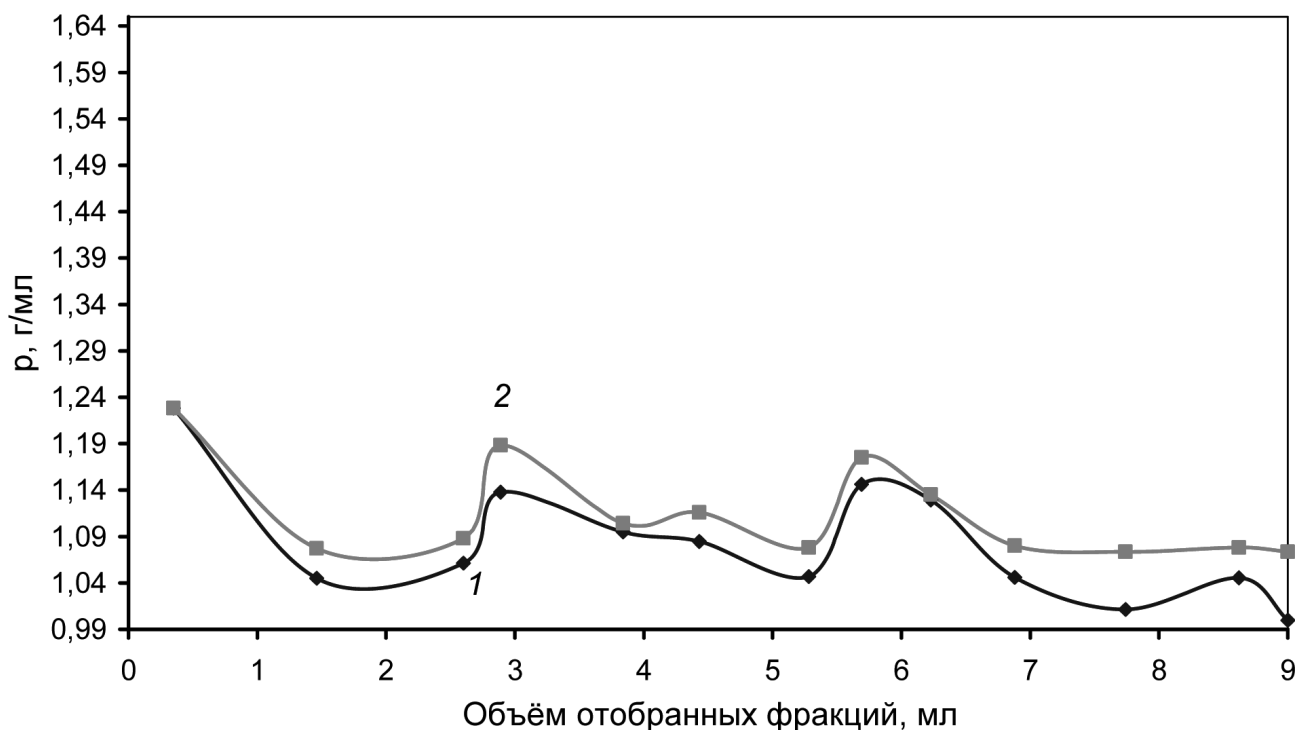


Рис. 3. Плотность различных фракций расплава для исходного раствора 20% фруктозы: 1 — пикнометрическое определение плотности; 2 — определение плотности методом «плавающего реактора».

величин. Можно сказать, что расплав, отделенный от слитка, теряет «связь» с ним, которая существует в самом процессе плавления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Направленный синтез, то есть синтез материалов с заданными свойствами, требует управления процессами распределения компонентов в заданном объеме — распределения их массы, плотности, концентрации. В водных средах главным «инструментом» управления является состояние воды, которое, в первую очередь, определяется температурой. Изменение температуры изменяет структуру воды, характер взаимодействия её молекул друг с другом и частицами других веществ. Очень показательными с этой точки зрения являются превращения в системах, описываемых фазовыми диаграммами эвтектического типа, например, «соль–вода». В [9] достаточно убедительно, на основе многих экспериментальных результатов и теоретических рассуждений показано, что хорошо всем известные растворы «NaCl–H₂O» превращаются в коллоидные при снижении температуры до 0 °C и ниже — до точки эвтектики. Мы считаем, что такое явление не уникально, оно характеризует многие системы эвтектического типа, в чем нас убеждают, например, результаты наших собственных экспериментов по исследованию состава, структуры и свойств кристаллов глицина и триглицинсульфата — ТГС, выращенных из водных растворов при разных температурах [10]. Сравнивая комплекс физико-химических свойств этих кристаллов, выращенных в диапазоне температур вблизи комнатной и вблизи 0 °C (и ниже), мы пришли к выводу, что существенные и закономерные изменения этих свойств при снижении температуры роста обусловлены, в первую очередь, изменением состояния воды в тех водных растворах, в которых этот рост осуществлялся, а также состоянием воды в самих кристаллах в процессе и после их выращивания. По современным представлениям даже чистая вода — это микрогетерогенная система, построенная из агрегатов различного состава и структуры. Размеры этих агрегатов колеблются от молекулярных до коллоидно-дисперсных [3]. При снижении температуры доля и роль коллоидно-дисперсных состояний в воде нарастают. Такая же тенденция характерна и для водных растворов различных веществ. При комнатной и более высоких температурах их устройство вполне отвечает условиям существования истинных растворов, то есть растворов, в которых степень дис-

персности носит ионно-молекулярный характер, а отдельные ионы или молекулы растворенных веществ замещают отдельные молекулы воды в трехмерной сетке её водородных связей. Раствор максимально гомогенен. При снижении температуры в первую очередь сама вода гетерогенизируется, теряет свойства гидрофильности — стремление образовывать единую разветвленную сеть водородных связей. Происходит её гидрофобизация — стремление к самозамыканию водородных связей, образованию разобщенных агрегатов, которые, даже будучи тесно скомпонованными друг с другом, не создают между собой водородных связей. В такой структуре превалирует выталкивание частиц растворенных веществ из узлов трехмерной сетки в её пустоты, что способствует их объединению друг с другом в собственные агрегаты. Это и есть механизм образования коллоидно-дисперсных фаз, обособленных друг от друга — воды и ранее растворенных в ней веществ. Такой процесс развивается в интервале температур от комнатной до 0 °C и ниже, до точки эвтектики. Если сравнить условия кристаллизации самой воды и растворенного в ней вещества, то есть в до- и за-эвтектической областях системы, можно выделить два принципиально разных механизма зарождения и роста кристаллов [4], которые определяются как раз различием в структуре воды и водных растворов в этих областях.

В интересующих нас процессах кристаллизации эту разницу необходимо связывать в первую очередь с понятиями «насыщения» и «пересыщения» раствора, которые определяют условия зарождения, роста кристаллов, их состав, структуру, свойства. Графически, на языке фазовых диаграмм, эти состояния связываются с расположением линий «ликвидус». На фазовой диаграмме эвтектического типа они соединяют точку эвтектики с точками, соответствующими температурам плавления чистых компонентов, составляющих систему. Сама линия «ликвидус» определяет состояние насыщения раствора одним из компонентов при соответствующих его концентрациях и температурах. Состояние же второго компонента при этом — именно для систем эвтектического типа — закономерно изменяется вдоль этих линий, в прилегающих к ним областях, от далекого от насыщения, при более высоких температурах, до насыщенного вблизи эвтектики. Здесь перекрываются области насыщения и пересыщения системы по обоим ее компонентам. Если вдали от эвтектики состояния насыщения и пересыщения системы по каждому из её

компонентов не связаны друг с другом и независимы друг от друга, линии «ликвидуса» идут вдалеке друг от друга, то в эвтектической области они сближаются, пересекаясь (и заканчиваясь) в точке эвтектики, а области насыщения по обоим компонентам перекрываются, накладываются друг на друга, «интерферируют».

В этих областях, где раствор одновременно насыщается по обоим компонентам, резко, принципиально изменяются условия зарождения и роста кристаллов, их состав, структура, свойства. Рассмотрим, в первую очередь, поведение компонентов в ограниченных, локальных областях раствора как в эвтектической области температур и составов, так и вдали от неё. Как указывалось выше, при более высоких температурах (вдали от эвтектики) раствор является «истинным», то есть состоит из отдельных ионов и молекул, а образование агрегатов из них затруднено тепловым движением. При насыщении и пересыщении системы одним из компонентов, что необходимо для зарождения и роста его кристаллов, раствор остается далеким от насыщения вторым компонентом, по отношению к которому он по-прежнему строится как «истинный». В этом случае наиболее важным для построения кристалла является известный механизм послойного роста [4], при котором строительный материал присоединяется к кристаллу «поштучно», преимущественно в виде отдельных молекул или ионов, роль агрегатов, предварительно сформировавшихся в растворе при этом, как правило, незначительна. В результате создаются условия для роста крупных, совершенных, плоскогранных монокристаллов. Захват компонентов раствора при этом растущим кристаллом сведен к минимуму (что, кстати, соответствует минимальной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, характерной для таких систем).

В области состояний, прилегающих к эвтектике, то есть при снижении температуры, раствор начинает насыщаться сразу по обоим компонентам (линии «ликвидус» сближаются). При этом, как уже указывалось выше, раствор начинает распадаться (микрогетерогенизироваться) на отдельные микрообласти, построенные преимущественно из молекул воды или молекул (ионов) растворенного вещества. Эти области, в тоже время, связаны друг с другом. Каждая из них, «пересыщена» одним из компонентов. Этот компонент, стремясь сформировать сначала в виде некоего «прообраза» будущего кристалла собственную структуру, «фазу», выталкивает из этой области молекулы второго

компонента, так как в твердом состоянии они практически не растворимы друг в друге.

При этом области, соседние с данной, обогащаются, пересыщаются этим самым вторым компонентом, выталкиваемым из неё. Такой процесс при соответствующих условиях начинает развиваться лавинообразно, как цепная реакция, охватывая всё новые области системы. В этом и проявляется взаимная связь состояний (областей) пересыщенных сразу по обоим компонентам. Происходит распад «истинного», гомогенного раствора, который можно назвать эвтектическим распадом. Естественно, что условия для зарождения и преимущественного роста кристаллов одного из компонентов в этой области будут принципиально иными, чем при более высоких температурах, рассмотренных выше.

При некотором отклонении состава раствора от эвтектического, например, в заэвтектическую область, можно вырастить кристаллы вещества, растворенного в воде, но строиться они будут не из отдельных молекул или ионов, а из уже сформировавшихся агрегатов (при эвтектическом распаде раствора) по так называемому «блочному» механизму [11]. Их состав, структура и свойства будут существенно отличаться от тех, которые формируются при послойном росте. В качестве примера можно привести разницу в сегнетоэлектрических свойствах кристаллов ТГС, выращенных нами целенаправленно по обоим описанным механизмам [10].

Следует отметить также, что механизм «эвтектического» распада водных растворов по своей сути очень близок, по нашему мнению, к спиновальному распаду [12], характерному, в основном, для твердых растворов, но также наблюдаемому и в жидких фазах [13]. На возможность распада растворов эвтектического состава по спиновальному типу мы указывали ранее в [14].

В соответствии с нашими представлениями о спиновальном распаде эвтектических растворов можно произвести теоретическую оценку концентрации и температуры в точке эвтектики, то есть предсказать её в том случае, если она неизвестна в данной системе из других источников, и, соответственно, заранее смоделировать условия роста кристаллов и синтеза материалов с заданными свойствами. Для такой оценки необходимо сопоставить концентрации, плотности растворов и плотности их индивидуальных компонентов при разных температурах. На основании полученных результатов можно оценить объемы областей раствора, в кото-

рых могут одновременно, то есть по описанному механизму эвтектического, спинодального распада, сформироваться пересыщенные состояния системы по обоим компонентам.

Экспериментальной базой для таких оценок для нас в первую очередь являются результаты направленной кристаллизации и последующего фракционного плавления льда в исследуемых водных системах с использованием разработанных нами методов, описанных выше.

Считаем необходимым сделать некоторые замечания по поводу существующих представлений о состояниях «насыщения» и «пересыщения» системы. Как правило, они связаны с отклонением температуры и концентрации компонентов в системе от неких равновесных значений, которые соединяются между собой, например, линиями «ликвидус» или «солидус» на фазовых диаграммах этих систем. Понимая эти представления как чисто термодинамические, связанные с избытком свободной энергии системы над её равновесными, то есть минимальными значениями, обычно упускают из виду химический характер этих представлений, их кристаллохимический аспект, трактуемый в широком смысле, как аспект структуры. Приближение состояния системы к «насыщенному» и «пересыщенному» принципиально изменяет характер взаимодействия между собой частиц, составляющих её. Важнейшим фактором этого изменения является стремление частиц к «агрегатированию», «конденсации». Такое изменение зависит как от внутреннего устройства системы, так и от параметров внешнего воздействия на неё. При этом ключевыми в этом воздействии являются градиенты (то есть движущие силы) тех параметров, которые на систему воздействуют, и характер их распределения и изменения в пространстве и времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны два новых метода исследования фазовых превращений в воде и водных системах: метод «плавающего реактора» и метод, основанный на использовании эффектов Пельтье и Зеебека. Они позволяют контролировать распределение компонентов при направленной кристаллизации и плавлении льда и использовать эти процессы для синтеза материалов с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. Москва, «Наука» 2003, 404 с.
2. С.В. Зенин, Б.В. Тяглов. Природа гидрофобного взаимодействия. 1. Возникновение ориентационных полей в водных растворах // Журнал физической химии, 1994, Т. 68. №3. 500—503.
3. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. Основы физики воды. — Киев, «Наукова думка». 1991, 668 с.
4. Н.В. Белов. Процессы реального кристаллообразования. — М.: Наука. 1977. 234 с.
5. О.Б. Яценко, Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев, Я.А. Угай, А.А. Федорец. Особенности кристаллизации и плавления льда в водно-солевых системах // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1, №1. С. 87—91.
6. 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.
7. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Лебедев Ю.П., Селеменев В.Ф., Рошупкин О.А., Кучумов Е.М. Фазовые превращения в воде и водных растворах, контролируемые термоэлектрическими преобразователями // Третья Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2006». Т. 2. Воронеж 2006. С. 953—954.
8. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Попова И.А. Выращивание кристаллов солей и аминокислот из водных растворов при температуре ниже 0 °С // Тез. докл. Национал. конф. по росту кристаллов. М., 2000. С. 382.
9. 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.
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. 2004. Т. 6. №3. С. 276—282.
11. Н.П. Юшкин. «Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах». АН СССР. Сыктывкар, 1971. 52 с.
12. А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов. — М.: Наука. 1974, 384 с.
13. В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. Спинодальный распад // УФН. 1979. Т. 128. вып. 2. С. 193—231.
14. О.Б. Яценко. Особенности фазовых превращений в растворах и рост кристаллов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. №4. С. 467—471.