

УДК 548.5

## ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПОСЛОЙНОГО ЧЕРЕДОВАНИЯ КУБИЧЕСКОЙ И ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА

© 2003 г. Д. В. Калинин, А. И. Плеханов, С. В. Восель, академик Н. В. Соболев

Поступило 19.06.2003 г.

Регулярные структуры природных благородных опалов, состоящие из плотноупакованных монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК), обнаруживают неожиданно большое количество дефектов [1, 2]. Такое же обилие дефектов наблюдается в синтетических благородных опалах [3], что создает большие трудности при их использовании в качестве матриц фотонных кристаллов [4]. Среди дефектов наиболее характерны смена слоев МСЧК с кубической симметрией упаковки (К) на гексагональную (Г) и чередование многослойных пакетов К- и Г-упаковки. Изменение К-симметрии структуры на Г-симметрию геометрически осуществляется всего лишь перемещением слоя МСЧК в диагональном направлении (110). Пакеты и слои создают структурную “штриховку”. Она легко обнаруживается визуально или при небольшом увеличении по чередованию ровных тонких полос цветовой дифракционной игры от структуры минерала и внешне подобна полисинтетическим двойникам плагиоклазов. В [2] высказана гипотеза ростового происхождения этих дефектов и предположение о седиментационном наложении слоев МСЧК с разной симметрией друг на друга.

Теоретически возможно неограниченное количество плотных упаковок периодической структуры в направлении нормали к слоям МСЧК, состоящих из любых последовательностей простейшей трехслойной К- и двухслойной Г-решеток. Однако в реальных кристаллах с сильными связями структурных единиц их число ограничено. Но не в случае благородного опала, что является совершенно неприемлемым для фотонных кристаллов, где все кристаллическое пространство рабочего элемента должно отвечать одной симметрии.

Недавние исследования [5–11] показали, что в суспензиях МСЧК происходит не просто их осаждение, а при достижении высокой концентрации частиц на дне сосудов имеет место надмолекулярная кристаллизация. В качестве структурных единиц (СЕ) надмолекулярных кристаллов (НК) при этом выступают заряженные МСЧК, окруженные двойным диффузным слоем противоположно ионной атмосферой), как единое целое. Ретроспективно моноструктурные блоки благородного опала представляют собой НК. Первоначально НК являются по существу полужидкими. Твердые МСЧК в них разделены жидкими прослойками по толщине около толщины двух ионных атмосфер. Превращение НК в твердые структуры благородного опала в природе и эксперименте связано с удалением жидкости и переходом к структуре с непосредственным коагуляционным контактом поверхностей МСЧК. Результаты исследования процессов надмолекулярной кристаллизации и новые представления о физико-химической механике НК позволяют впервые понять происхождение чередования слоев и пакетов с различной симметрией в структуре опала.

Следующие, экспериментально полученные результаты определяют время и причины появления описываемых дефектов:

1. Микроскопическое исследование НК до начала удаления жидкости не обнаруживает чередования К- и Г-слоев упаковки СЕ (структурной “штриховки”).

2. Исследование кинетики и механизма линейного роста НК [6, 7] не обнаруживает послойного роста. Наблюдается нормальный механизм роста с шероховатой границей фазового раздела. При соединении СЕ к растущему НК происходит в любой точке его поверхности и не требует ступеней роста или винтовых дислокаций. Этот механизм согласуется с термодинамическим анализом процесса кристаллизации и низкой величиной изменения энтропии фазового перехода [5].

3. В экспериментальных сухих образцах благородного опала, полученных с участием седиментации СЕ и нормальным питанием по отношению

*Институт минералогии и петрографии  
Сибирского отделения  
Российской Академии наук, Новосибирск  
Институт автоматки и электротрири  
Сибирского отделения  
Российской Академии наук, Новосибирск*

к поверхности растущего столбчатого агрегата НК, структурная “штриховка” в отдельных НК расположена по отношению к направлению роста под самыми разными углами. Различная ориентация “штрихов” исключает происхождение чередования К- и Г-пакетов в период роста НК.

Эти факты свидетельствуют о том, что чередование слоев и пакетов К- и Г-структуры благородного опала возникает в НК на этапе их перехода от полужидкого состояния к структуре с контактом поверхностей МСЧК в результате сдвига слоев СЕ под действием внешних сил. Появление напряжений сдвига связано прежде всего с движением жидкости (вода, спирт) в НК при испарении с поверхности кристаллического агрегата или фильтрацией через пористый субстрат и имеет гидродинамическую природу. Задача, таким образом, сводится к рассмотрению модели механического поведения НК под действием внешней силы. Рассматриваемые линейные подвижки слоев СЕ в совокупности представляют собой пластическое поведение (пластическое течение), при котором сдвиги слоев происходят при достижении некоторого предельного напряжения сдвига  $\tau^*$ , и далее пластическое течение происходит с постоянной скоростью до формирования пакета структуры и не требует при этом дальнейшего повышения напряжения [12]. При описании механического поведения коллоидных и дисперсных структур обычно используют модель Бингама [12], состоящую в параллельном соединении пластичного (сдвигового) и вязкого поведения (вязкого течения, связанного с перемещением вещества при  $\tau > \tau^*$ ). В случае НК благородного опала это сочетание также имеет место и проявляется в переходах от структурной “штриховки” к плавному изменению параметров решетки, что проявляется в изменении длины волны дифрагированного света.

Ключевое значение имеет оценка величины  $\tau^*$ . В [12–14] при расчете напряжения сдвига модельной структуры из монодисперсных сферических частиц учитывались в соответствии с теорией ДЛФО (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек) [12] только силы молекулярного притяжения масс частиц ( $P_m$ ) и ионно-электростатические силы отталкивания ионных атмосфер СЕ ( $P_i$ ). Однако этого недостаточно. В [5, 8, 9] показано, что надмолекулярная кристаллизация в щелочных суспензиях МСЧК происходит при преобладании  $P_i$  над  $P_m$  и требует в связи с этим ограничения объема и участия гравитационных сил  $P_g$  как эквивалента  $P_m$ . Кроме того, при низких рН суспензии в связи с большой толщиной ионной атмосферы имеет место высокая поляризуемость СЕ и появляется четвертая сила взаимодействия поляризованных СЕ ( $P_d$ ) [10], противодействующая  $P_i$ . Таким образом,

условием образования НК является баланс сил [10]  $P_i = P_m + P_g + P_d$ :

$$\frac{\varepsilon\varphi_0^2 r k \exp(-\kappa H)}{2(1 + \exp(-\kappa H))} = \frac{Ar}{12H^2} + \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)gn + \frac{BQ^2 H}{\kappa r}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая константа дисперсионной среды,  $\varphi_0$  – потенциал поверхности МСЧК,  $r$  – радиус МСЧК,  $\kappa$  – параметр Дебая,  $H$  – расстояние между поверхностями МСЧК,  $A$  – константа Гамакера,  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотность частиц и дисперсионной среды,  $g$  – ускорение силы тяжести,  $n$  – число СЕ в вертикальном столбе сечением в одну СЕ,  $Q$  – заряд МСЧК,  $B$  – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (1) видно, что основным переменным параметром, определяющим соотношение действующих сил, является  $\kappa$ , который зависит от концентрации электролита в суспензии (рН суспензии, наличия и концентрации индифферентных электролитов NaCl, KCl). Вторым параметром является  $r$ . В зависимости от их величин возможны различные сочетания действующих сил. Так, при рН  $\approx 10$  (или при наличии в системе индифферентных электролитов) толщина ионной атмосферы вокруг МСЧК невелика, поляризуемость СЕ можно пренебречь, и баланс сил выглядит как  $P_i = P_m + P_g$ . Величина  $\tau^*$  для этого случая с оценкой по экспериментальным данным из [9] по формуле  $\tau^* = A/(4rH^2)$  [12] равна  $\tau^* = 50 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$  при значении  $A = 10^{-20}$  Дж. Полученное значение величины  $\tau^*$  характерно для легкоподвижных систем, например песка в песочных часах [12].

Таким образом, для сдвига слоев сферических СЕ достаточно ничтожно малого напряжения сдвига. Именно поэтому чередование К- и Г-слоев и пакетов структуры наиболее характерно для области высоких рН или при наличии в суспензии индифферентных солей. Напротив, в деионизированных суспензиях (при рН около 7 и в отсутствии солей) структурная “штриховка” в НК возникает редко. Здесь высокая поляризуемость СЕ ведет к появлению в НК элементов полярной структуры и сил связи между СЕ, которых, вероятно, все же часто достаточно для противодействия возникающим сдвиговым напряжениям.

Теоретическая оценка модуля сдвига в зависимости от направления в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке, выполненная в [14], показала, что величина  $\tau^*$  при сдвиге вдоль плоскости (110) в направлении диагонали грани элементарной ячейки при образовании Г-структуры из К- в два раза меньше, чем при сдвиге вдоль плоскости (100) в направлении ребра куба, который происходит с сохранением К-симметрии. Интересно от-

метить, что это соотношение остается равным 0.5 и при наличии внешнего давления [14]. Это связано с тем, что давление выступает как сила, действующая на частицы центрально-симметричным образом и не меняющая симметрию потенциала межчастичного взаимодействия. Следовательно, образование Г-слоев СЕ и пакетов Г-структуры будет первым ответом НК с кубической решеткой на воздействие внешней силы. Из этого также следует, что ГЦК-решетка является первичной структурой НК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cole S.H., Monroe E.A.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 4. P. 1872–1878.
2. *Monroe E.A., Sass D.B., Cole S.H.* // Acta cryst. 1969. V. 25. P. 578–580.
3. *Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К.* Благородные опалы. Новосибирск: Наука, 1987.
4. *Colvin V.L.* // Bull. Mater. Res. Soc. 2001. V. 26. № 8. P. 637–641.
5. *Восель С.В., Калинин Д.В.* // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. С. 606–614.
6. *Сердобинцева В.В., Калинин Д.В.* // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. С. 188–193.
7. *Сердобинцева В.В., Калинин Д.В.* // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. С. 1298–1305.
8. *Сердобинцева В.В., Калинин Д.В.* // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. С. 1348–1353.
9. *Serdobintseva V.V., Okunev A.G., Kalinin D.V.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 75. P. 69–74.
10. *Кузнецова Я.В., Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Соболев Н.В.* // ДАН. 2003. Т. 388. № 6. С. 792–794.
11. *Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Кузнецова Я.В.* // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. С. 1002–1008.
12. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1992.
13. *Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971.
14. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1963.