



КВАТАРОННЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ОПАЛОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чл.-кор.

А. М. Асхабов

xmin@geo.komisc.ru

Сорок лет назад было сделано сенсационное открытие [1]. Оказалось, что благородный опал состоит из закономерно расположенных сферических частиц кремнезема, размеры которых в диаметре составляют 150÷450 нм (рис. 1). В последующем было установлено, что эти частицы, в свою очередь, сложены еще более мелкими, но также сферическими частицами [2]. Подобное глобулярное внутреннее строение часто обнаруживается для многих других природных аморфных веществ и коллоидных частиц. Однако механизм образования монодисперсных сферических частиц, слагающих опалоподобные материалы до сих пор остается неясным. В данной работе в рамках кватаронной концепции генезиса наночастиц предлагается общий принцип построения аморфных частиц типа опаловых структурных единиц.

Главная идея кватаронной концепции [3, 4] заключается в том, что в пересыщенных растворах образуются и могут существовать специфические нанокластеры — кватароны. Пересыщение раствора $\ln(c/c_0)$ и радиус кватаронов r связаны следующим выражением [3]:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2V_m \gamma_0}{RT} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right) - \frac{V_m (Ze)^2}{16\pi^2 RT \epsilon \epsilon_0 r^4}, \quad (1)$$

где c и c_0 — реальная и равновесная концентрации раствора, V_m — мольный объем, γ_0 — удельная поверхностная

энергия, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, Ze — заряд, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, параметр δ примерно равен диаметру кластерообразующих атомов или структурных единиц. Выражение (1) представляет собой модифицированный, с учетом заряда и зависимости поверхностной энергии от радиуса частицы, вариант известной формулы Гиббса—Томсона. Последняя получается из выражения (1) при $(Ze) = 0$ и $r \rightarrow 0$.

Для электронейтральных частиц зависимость (1) графически представлена на рис. 2. Согласно выражению (1), даже в условиях нулевого пересыщения в растворе существуют частицы (кластеры) определенного размера ($r \approx \delta$). Такие кластеры невозможны в рамках классической теории зародышеобразования. Они были названы кватаронами [3].

Фундаментальное значение для формирования аморфных коллоидных частиц имеет то обстоятельство, что потенциальными центрами кристаллизации являются только кватароны, радиус которых $\geq 4\delta$. Кватароны меньших размеров представляют собой аморфные “квазжидкие” или “квazitвердые” образования сферической формы. При достаточно большой концентрации кватароны могут агрегироваться. Если это происходит, то механизм образования аморфных коллоидных частиц может быть очень простым: в пересыщенном растворе образуются и существуют аморфные

наноразмерные кластеры, которые при определенных условиях агрегируются и формируют аморфные же частицы более крупных размеров.

В принципе образование относительно крупных частиц на основе кватаронов может происходить в результате: 1) плотной их упаковки, 2) слияния, 3) фрактальной агрегации.

Плотная упаковка кватаронов ведет к формированию упорядоченных ГЦК- и ГПУ- структур (надмолекулярных кристаллов) (рис. 3, а) типа тех, что формируют фуллерены углерода в конденсированном состоянии (фуллеритов), что, естественно, исключает образование аморфных сферических частиц. Возможна ситуация, когда кватароны в результате плотной упаковки формируют близкие к сфере икосаэдрические частицы (рис. 3, б). Такие частицы и дальше могут увеличивать-

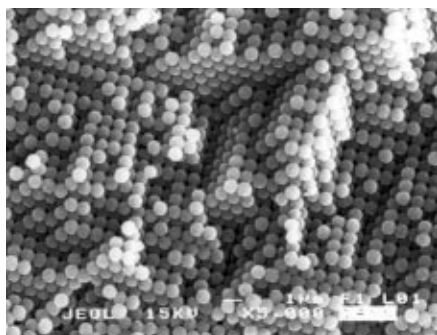


Рис. 1. Монодисперсные сферические частицы кремнезема в искусственном опале

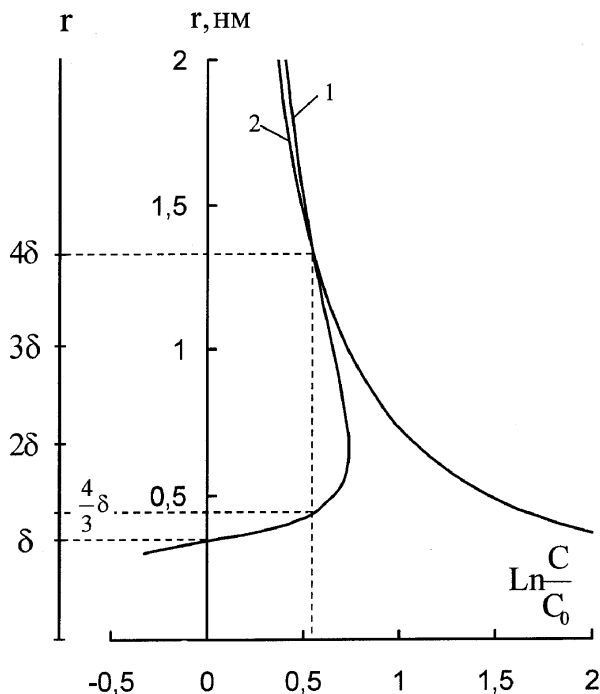


Рис. 2. Зависимость радиуса равновесных кватаронов SiO_2 от пересыщения раствора. Кривая 1 построена по уравнению (1) при $(Ze) = 0$, $V_m = 22.69 \text{ см}^3/\text{г-моль}$, $\gamma_0 = 66.7 \text{ эрг}/\text{см}^2$, $\delta = 0.33 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, $T = 350^\circ \text{ К}$. Кривая 2 построена по формуле Гиббса—Томсона при тех же параметрах, кроме $\gamma = 3/4\gamma_0 = 50 \text{ эрг}/\text{см}^2$

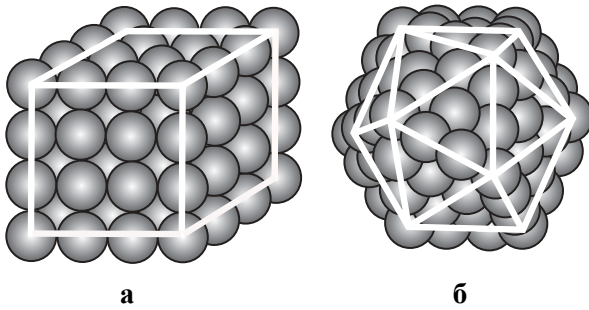


Рис. 3. Плотная упаковка “квазитвердых” кватаронов с формированием кристаллических (а) и некристаллических (б) частиц

ся в своих размерах путем последовательного наращивания наружных оболочек. Однако подобные икосаэдрические частицы среди структурных единиц опалоподобных материалов практически не встречаются. Хотя отдельные аморфные частицы таким способом и могут сформироваться. Пример подобных объектов описан в работе [5], где икосаэдрическая частица образована кластерами В₁₂ в суб-оксиде бора.

Квазижидкий характер кватаронов делает в принципе возможным их слияние, с образованием однородного вторичного кластера более крупного размера. Слияние происходит, когда суммарная поверхностная энергия N объединяющихся кватаронов радиусом r больше или равна поверхностной энергии образующегося кластера радиусом R:

$$N \cdot 4\pi r_0^2 \gamma(r_0) \geq 4\pi R^2 \gamma(R), \quad (2)$$

где $\gamma(r_0)$ и $\gamma(R)$ — удельные поверхностные энергии первичных кватаронов и вторичного большего кластера.

Зависимость удельной поверхностной энергии от радиуса частицы имеет вид [6, 7]:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r} \right), \quad (3)$$

где γ_0 — удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела. Тогда из выражения (2) получим:

$$Nr(r_0 - 2\delta) \geq R(R - 2\delta). \quad (4)$$

Из условия сохранения массы в процессе слияния кватаронов следует, что:

$$N \frac{\rho_0}{\rho} = \left(\frac{R}{r_0} \right)^3, \quad (5)$$

где ρ_0 и ρ — плотности кватаронов и образующейся частицы.

Предполагая, что плотность при слиянии не изме-

няется, из соотношений (4) и (5) находим:

$$r_0 \geq 2\delta \left(1 + \frac{1}{N^{1/3}} \right) \text{ и} \\ R \geq 2\delta \left(1 + N^{1/3} \right). \quad (6)$$

Следовательно, размеры кватаронов, способных к слиянию, находятся в пределах от 2δ до 4δ . Чем меньше радиус кватаронов, тем их требуется больше для слияния. Так, при слиянии 8 кватаронов радиусом $r_0 = 3\delta$ образуется новый кластер (частица) радиусом $R = 6\delta$ (рис. 4). Слияние же кватаронов радиусом $r_0 = 2.5\delta$ становится возможным при $N = 64$. При этом образуется частица радиусом $R = 10\delta$. Согласно формулам (6), в результате слияния кватаронов всегда образуются вторичные частицы, радиус которых $r > 4\delta$. Судьба таких частиц, как указывалось выше, предопределена — они с высокой вероятностью будут кристаллизоваться. Следовательно, роль слияния кватаронов в формировании аморфных структурных единиц опалоподобных материалов незначительна.

При фрактальной агрегации сохраняется индивидуальность агрегирующихся кватаронов и вместо (5) выполняется условие

$$\left(\frac{R}{r_0} \right)^D = N, \quad (7)$$

где N — число кватаронов в сфере радиусом R, полученном в результате агрегации кватаронов радиусом r_0 , D — фрактальная размерность.

Отличительной особенностью фрактальных агрегатов является непрерывное уменьшение плотности по мере увеличения их размеров. Действительно, из сравнения формул (5) и (7) следует, что

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{R}{r_0} \right)^{D-3}. \quad (8)$$

Поскольку $D < 3$, то с увеличением радиуса R плотность ρ уменьшается.

После логарифмирования выражения (8) легко получается формула, связывающая радиус фрактального кластера с радиусом агрегирующихся кватаронов:

$$\ln R = \ln r_0 - \frac{\ln \frac{\rho}{\rho_0}}{3 - D}. \quad (9)$$

Из приведенных выше формул можно получить также и выражения для определения фрактальной размерности кластеров:

$$D = 3 + \frac{\ln \frac{\rho}{\rho_0}}{\ln \frac{R}{r_0}} \text{ и } D = \frac{3 \ln N}{\ln N - \ln \frac{\rho}{\rho_0}}. \quad (10)$$

Согласно этим формулам, D зависит от N и ρ/ρ_0 (рис. 5). Величина ρ/ρ_0 для кластера максимальна, когда вся его поверхность покрыта кватаронами, и минимальна, когда к кластеру прилипает лишь один кватарон. К примеру, при агрегации кватаронов радиусом $r_0 = \delta$, в первом случае имеем $\rho/\rho_0 = 0.89$, а во втором — $\rho/\rho_0 = 0.333$. Соответственно число атомов N в сфере радиусом $R = 3/2\delta$ в первом случае составит 24, а во втором — 9. Тогда фрактальные размерности, согласно формулам (10), равны 2.89 и 2.0. Среднее значение D составляет 2.445, что совпадает с характерным для DLA-модели формирования фрактального кластера значением, равным 2.46 ± 0.05 [8].

Далее, полагая что $D \approx 2.5$ и $\rho/\rho_0 = 0.37$ (до этого значения в свободно-дисперсной системе сохраняется целостность агрегата [9]), из формулы (10) получим формулу для определения радиуса вторичных частиц:

$$\ln R = \ln r_0 + 2. \quad (11)$$

Сформировавшиеся таким образом вторичные частицы могут по той же схеме построить агрегаты следующего иерархического уровня и т. д. Соответственно для радиуса частицы n-го уровня имеем:

$$\ln R_n = \ln R_{n-1} + 2. \quad (12)$$

Ниже (см. таблицу) приводятся результаты модельных расчетов значений радиусов фрактальных кластеров, полученных в предположении агрегации кватаронов различных размеров. В расчетах величина δ полагается равной 0.3 нм (диаметр

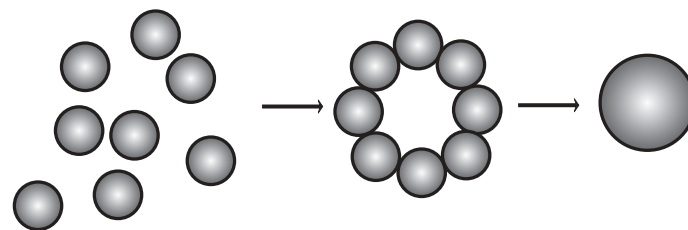


Рис. 4. Слияние “квазижидких” кватаронов с формированием более крупной частицы



кватарообразующих структурных единиц или молекул).

Согласно приведенным в таблице данным, характерные размеры структурных единиц опалоподобных материалов гарантированно достигаются на 3-м уровне фрактальной агрегации кватаронов даже при наименьших размерах первичных кватаронов ($r = \delta$). В некоторых случаях (при $r_0 > 2\delta$) это происходит уже на 2-м уровне.

Как отмечалось выше, радиусы первичных частиц (кватаронов), фрактальная агрегация которых возможна, находятся в интервале от δ до 2δ или близки к 4δ . Фрактальная

агрегация же кватаронов радиусом от 2δ до 4δ может происходить, если это квазитвердые объекты с заполненными внутренними оболочками, способные сохранять свою индивидуальность при агрегации. Частицы радиусом $r > 4\delta$ формируют аморфные структуры при условии, если они по какой-либо причине не могут кристаллизоваться. К примеру, это имеет место, когда они представляют собой объекты некристаллографической симметрии (икосаэдрические кластеры).

Кватароны имеют радиус 2δ при пересыщениях, близких к предельным (максимум на кривой 1 на рис. 2). Однако реально получить и поддерживать такие пересыщения из-за возможных эффектов гелеобразования чрезвычайно трудно. Выпадение кристаллической фазы из раствора начинается при меньших пересыщениях (пунктирная линия на рис. 2), когда радиус кватаронов достигает значений 4δ . Поэтому наиболее вероятные размеры исходных кватаронов, формирующих фрактальные кластеры, по-видимому, находятся вблизи $4/3\delta$. Это со-

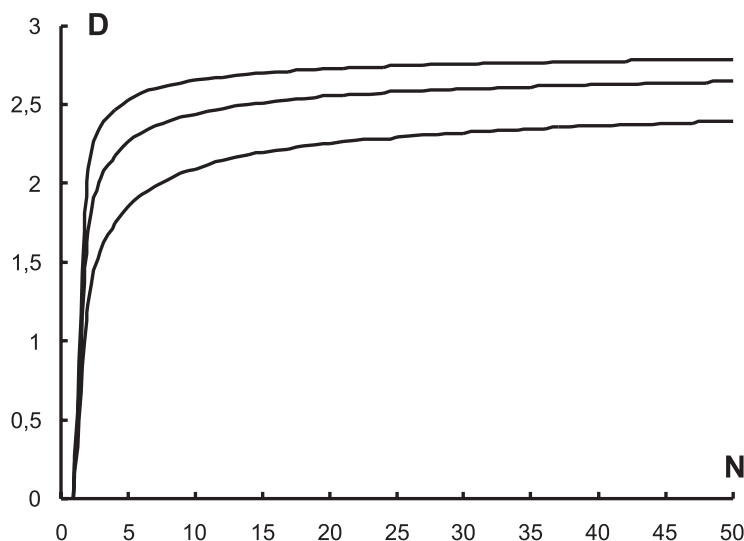


Рис. 5. Зависимость фрактальной размерности D от числа частиц N при $\rho/\rho_0 = 0.74$ (1), $\rho/\rho_0 = 0.59$ (2), $\rho/\rho_0 = 0.37$ (3)

гласуется также с тем, что соответствующий радиус частицы первого иерархического уровня агрегации (~ 3 нм) весьма близок к тому, что получается на основе различных оценок и экспериментальных наблюдений. В частности, примерно такого размера частицы предполагаются первичными при формировании коллоидных частиц кремнезема [10].

Предложенная модель образования аморфных наночастиц объясняет ряд труднообъяснимых фактов. Так, установленная в экспериментах по синтезу монодисперсных сферических частиц кремнезема дискретность в их размерах [11] связана как с разными иерархическими уровнями агрегации частиц кластеров, так и с различиями в размерах исходных кватаронов. Частое присутствие кристаллической фазы в опалоподобных материалах является следствием участия в формировании составляющих их структурных единиц кватаронов с близкими к 4δ радиусами, которые кристаллизуются.

В заключение отметим, что в процессе фрактальной агрегации возмож-

на ситуация, когда свободное пространство между агрегирующимися кластерами данного иерархического уровня заполняется кластерами предыдущего уровня или первичными кватаронами. Тогда мы будем иметь дело с фрактальными агрегатами, находящимися внутри матрицы. Такой механизм образования аморфных частиц сферической формы не имеет внутренних размер-

ных ограничений. В результате могут формироваться достаточно крупные макроскопические частицы. Но эти частицы не имеют прямого отношения к генезису опалоподобных материалов, хотя и представляют очевидный минералогический интерес.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-05-64688) и Программы фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pense J.* // Zeitsch. Deutsch. Ges. Edelsteinkunde. 1964. № 50. P. 25. 2. *Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К.* Благородные опалы (природные и синтетические). Новосибирск: Наука, 1987. 183 с. 3. *Асхабов А. М., Рязанов М. А.* // ДАН. 1998. Т. 362, № 5. С. 630—633. 4. *Асхабов А. М.* Кватаронная концепция кластерной самоорганизации вещества на наноуровне в решении задач кристаллографии, минералогии и смежных наук. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 15 с. 5. *Hubert H., Devouard B., Laurence A.J. et al.* // Nature. 1998. V. 391. P. 376—379. 6. *Reiss H., Frish H. L., Hefland E., Lebowitz J. L.* // J. Chem Phys. 1960. V. 32. № 1. P. 119—124. 7. *Ванин А. И., Асхабов А. М.* // ЖФХ. 2003. Т. 77, № 11. С. 2003—2005. 8. *Смирнов Б. М.* // УФН. 1993. Т. 63, № 7. С. 51—61. 9. *Волошин В. Н., Медведев Н. Н., Фенелонов В. Б., Пармон В. Н.* // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40, № 4. С. 681—691. 10. *Восель С. В., Калинин Д. В., Рудина Н. А., Пуртов П. А.* // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 6. С. 926—929. 11. *Камашев Д. Н.* Влияние условий синтеза на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема: Автореф. дис... канд. г.-м. наук. Сыктывкар, 2003. 14 с.

Радиусы фрактальных кластеров разного иерархического уровня

Радиусы r_0 первичных частиц	Радиусы кластеров разного уровня, в нм		
	1-й уровень	2-й уровень	3-й уровень
δ	2.2	16.3	120.4
$4/3\delta$	3.0	21.8	161.4
2δ	4.4	32.8	242.1
3δ	6.7	49.1	363.1
4δ	8.9	65.5	434.1
6δ	13.3	98.3	726.2