

УДК 548.5

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СУСПЕНЗИЯХ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА

© 2004 г. Д. В. Калинин, В. В. Сердобинцева, А. Ф. Данилюк, академик Н. В. Соболев

Поступило 26.04.2004 г.

Регулярные структуры благородного опала образуются в результате надмолекулярной кристаллизации концентрированных суспензий структурных единиц (СЕ), представляющих собой заряженные монодисперсные сферические частицы кремнезема (МСЧК), окруженные двойным диффузным облаком противоионов [1–4]. В природных условиях это водные щелочные суспензии, а противоионы представлены K^+ и Na^+ . В экспериментальной практике обычно используются спиртовые суспензии МСЧК, стабилизированные аммиаком.

Рост надмолекулярных кристаллов (НК) в эксперименте происходит в нижней части концентрированного слоя СЕ, возникающего при седиментации [1, 2, 5] с участием сил гравитационного сжатия расположенного выше столба СЕ [2, 5, 6]. При кристаллизации действуют силы электростатического отталкивания ионных атмосфер СЕ (P_i), силы молекулярного притяжения масс МСЧК (P_m) и гравитационные силы (P_g), выступающие в качестве эквивалента сил молекулярного притяжения [7]. При деионизации суспензии начинает действовать и постепенно увеличивается еще одна четвертая сила (P_d) взаимодействия поляризованных СЕ [6].

В обобщенном виде уравнение баланса действующих сил для момента преодоления активационного барьера представлено ранее [6] и имеет вид $P_g + P_m + P_d = P_i$:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)gn + \frac{Ar}{12H} + \frac{\Phi_0}{kr}H = \frac{\epsilon\Phi_0^2 r k e^{-\kappa H}}{2(1 + e^{-\kappa H})}, \quad (1)$$

где ρ и ρ_0 – плотность МСЧК и дисперсной среды, g – ускорение силы тяжести, n – число СЕ в вертикальном столбе частиц сечением в одну СЕ, A – постоянная Гамакера, r – радиус МСЧК, H – расстояние между поверхностями двух взаимодейст-

вующих МСЧК, κ – параметр Дебая, равный $\sqrt{\frac{8\pi e^2 z^2 n}{\epsilon kT}}$ (здесь z – валентность противоионов, e – заряд электрона, n – концентрация ионов, ϵ – диэлектрическая константа дисперсной среды).

Уравнение (1) позволяет оценить изменение соотношения действующих сил с изменением значения κr и массы частиц. При образовании благородного опала величина P_g заметно меньше P_i (r имеет значения от 75 до 150 нм). Однако при дальнейшем увеличении размера и массы МСЧК величина P_g становится сопоставимой с P_i . Анализ процесса формирования регулярной структуры с МСЧК субмикронного размера еще никем не выполнялся. Возникает вопрос, является ли регулярная структура из тяжелых МСЧК субмикронного размера результатом надмолекулярной кристаллизации или это, начиная с какого-то значения массы МСЧК, результат гравитационной укладки. Решение этого вопроса имеет большое значение для получения качественных фотонных кристаллов, активных в околоинфракрасном диапазоне длин волн.

В предлагаемом сообщении впервые изложены результаты расчета баланса действующих сил для частиц субмикронного размера и обсуждение закономерностей процесса кристаллизации суспензий с такими частицами.

Таблица 1. Расчетные значения основных действующих сил (P_i , P_m , P_g) при парном взаимодействии СЕ в регулярной структуре

$R \cdot 10^6$, м	$P_i \cdot 10^{14}$, Н	$P_m \cdot 10^{14}$, Н	$P_g \cdot 10^{14}$, Н
0.25	12.05	0.39	0.7
0.5	24.10	0.78	5.6
0.75	36.16	1.17	19.5
1.0	48.21	1.56	45.3

Примечание. В расчете использованы следующие значения: $\kappa = 3.2 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$; $A = 1.0 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; $\Phi_0 = 100 \text{ мВ}$; $\epsilon = 25$; $\rho = 2.2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\rho_0 = 0.8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $g = 9.81 \text{ м/с}^2$.

Институт минералогии и петрографии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

В табл. 1 приведен расчет трех основных сил P_i , P_m и P_g , действующих при взаимодействии МСЧК с размерами больше, чем у частиц благородного опала. Синтез таких МСЧК возможен только при повышенных концентрациях электролита, когда величина P_d имеет небольшое значение и может не учитываться.

При определении значения P_g (в соответствии с учетом только парного взаимодействия частиц) принималось во внимание давление одной вышележащей МСЧК. Расчет показал, что для частиц субмикронного размера силы электростатического отталкивания ионных атмосфер СЕ заметно превышают P_m и P_g , как и в случае благородного опала. При среднем значении рН равном 8.0 ($\kappa = 3.2 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$) компенсация P_i массой одной МСЧК для достижения равновесия сил возможна только при r МСЧК около 1 мкм. Эти значения рН и r фиксируют момент перехода от закономерностей надмолекулярной кристаллизации, определяемых действием нескольких сил с преобладанием электростатического отталкивания СЕ, к ситуации, определяемой преобладанием седиментации. Однако при больших значениях рН в связи с ростом значения P_i для компенсации P_i требуется уже несколько частиц.

Получение качественных бездефектных кристаллов возможно только при действии противоположно направленных сил и достижении их равновесия. Переход в область, где P_g преобладает над силами электростатического отталкивания, является нежелательным, поскольку нет механизма спонтанного увеличения P_i и достижения равновесия. Согласно расчетам этот переход возможен только для МСЧК с $r = 1\text{--}1.5$ мкм при резком снижении концентрации электролита (например, с помощью деионизации суспензии ионообменными смолами) и уменьшении значения P_i . Таким образом, и при кристаллизации суспензий частиц субмикронного размера достижение баланса действующих сил требует массы, по крайней мере, нескольких частиц, т.е. формирования концентрированного слоя СЕ.

Тем не менее возрастание роли гравитационных сил требует их учета в процессе образования зародышей монокристаллических блоков, число которых должно быть как можно меньше, а отдельные кристаллические индивиды как можно крупнее. Зародышеобразование здесь происходит в соответствии с общим законом [8]:

$$J = J_0 e^{-E/kT}, \quad (2)$$

где J – частота образования зародышей, E – потенциал Гиббса образования зародышей, J_0 – предэкспоненциальный множитель, определяемый механизмом преодоления энергетического барьера E . Термодинамическая величина E , означающая высоту этого барьера (работу зародышеобразования),

оценивается по известному уравнению Гиббса–Фольмера:

$$E = \frac{16\pi\sigma^3(V_n^0)^2}{3\Delta C^2}, \quad (3)$$

где V_n^0 – мольный объем новой фазы, σ – поверхностная энергия зародыша, ΔC – глубина внедрения в метастабильную область (пересыщение, переохлаждение). В данном случае ΔC определяется числом частиц, превышающим расчетное число, необходимое для баланса действующих сил. Но поскольку кристаллизация происходит при достижении равновесия сил, ΔC имеет минимальное значение.

Важно то, что в суспензии лиофобных стабилизированных МСЧК СЕ вместе с ионной атмосферой включают в себя жидкую фазу – дисперсную среду, в которой существует ионная атмосфера вокруг твердых заряженных частиц. Размытая граница этой жидкой оболочки вокруг частиц и представляет собой “поверхность” СЕ, а в регулярной структуре зародыша – его поверхность. Такие частицы являются лиофильноподобными [8], и для них σ имеет очень малое значение. Переменной величиной в уравнении (2) является V_n^0 , зависящая от объема СЕ, определяемая концентрацией электролита. Из всего этого следует, что высота энергетического барьера надмолекулярной кристаллизации в данном случае имеет незначительную величину и не является определяющей в процессе зародышеобразования. Более важное и определяющее значение имеет величина J_0 .

Высота концентрированного слоя СЕ в процессе роста НК остается постоянной и частота пристраивания новых СЕ к поверхности зародыша из концентрированного слоя равна частоте пополнения слоя структурными единицами из суспензии за счет седиментации. Поэтому величина J_0 определяется главным образом значением скорости седиментации СЕ и имеет вид

$$J_0 = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0) S n_0}{9\eta} e^{-E_a/kT}, \quad (4)$$

где n_0 – концентрация СЕ в суспензии, η – вязкость дисперсной среды, S – площадь поверхности зародышеобразования, E_a – энергия активации диффузии СЕ на границе поверхности зародыша и концентрированного слоя СЕ. Уравнение (4) показывает сильную зависимость величины J_0 от скорости седиментации СЕ, которая для достижения желаемого результата при заданном размере МСЧК может регулироваться изменением значения η и n_0 в суспензии. Величина E_a уравнения (4) также определяется вязкостью дисперсной среды η [9].

Питание реально растущих НК через концентрированный слой при определенном соотношении параметров уравнений (3) и (4) приводит к ди-

намическому равенству скорости кристаллизации и скорости седиментации. Это является причиной еще существующего мнения о том, что образование регулярных структур благородного опала или матриц фотонных кристаллов является только результатом седиментационной укладки частиц. Это не соответствует действительности, не только при образовании опала, но и в случае образования регулярных структур с субмикронным размером частиц.

В экспериментальных условиях имеется возможность влиять на частоту зародышеобразования не через увеличение значения E , а через изменение величины J_0 путем увеличения вязкости дисперсной среды непосредственно перед началом седиментации.

Поскольку центры кристаллизации образуются в самом начале процесса в плоскости нижней части концентрированного слоя, число зародышей равно произведению площади поверхности образования зародышей S на частоту их возникновения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сердобинцева В.В., Калинин Д.В. // Геология и геофизика. 2001. Т. 41. С. 1348–1353.
2. Сердобинцева В.В., Калинин Д.В. // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. С. 1002–1008.
3. Kalinin D.V., Kuznetsova J.V., Serdobintseva V.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 78. № 2. P. 291–297.
4. Сердобинцева В.В., Калинин Д.В. // Коллоид журн. 2001. Т. 63. С. 686–689.
5. Serdobintseva V.V., Okunev A.G., Kalinin D.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 75. № 1. P. 69–74.
6. Кузнецова Я.В., Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Соболев Н.В. // ДАН. 2003. Т. 388. № 6. С. 792–794.
7. Hamaker H.C. // Trans. Faraday Soc. 1940. № 36. P. 186–192.
8. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1992.
9. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.