

РОЛЬ ВОДЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

О.Б. Яценко

Воронежский государственный университет

Предложена модель поведения воды в различных водных системах, основанная на представлении о ее возбужденных состояниях как о «квазичастицах». Они связаны с перераспределением протонов по водородным связям. На примере аминокислот и их соединений показано влияние этих состояний на состав, структуру и свойства молекулярных кристаллов с водородными связями.

Кристаллические твёрдые тела представляют собой системы, состоящие из огромного числа связанных между собой частиц: атомов, молекул, ионов, электронов и т.д. Химические связи между отдельными структурными элементами кристалла образуются в строго определённой последовательности и направленности, формируя трёхмерно-периодически ближний и дальний порядок. Каждый новый атом присоединяется к уже соединившимся в строгой зависимости от того как они соединились друг с другом. В этом состоит фундаментальное отличие кристаллов от газов. Все состояния кристаллов всегда являются функциями устройства кристалла и того пути, по которому это устройство сформировано. Химические связи, выстраивая атомы в кристалле в определённой последовательности в пространстве, одновременно выстраивают в соответствующей последовательности и направленности в пространстве и времени и те состояния, в которых они и всё твёрдое тело в целом находятся. В результате все состояния твёрдого тела образуют взаимно-обусловленную генетическую связь, а состав, структура и свойства кристалла несут в себе всю информацию о той среде, в которой формировался кристалл, и тех воздействиях, которые на него оказывались с момента его зарождения и на всём пути его развития. Генетическая связь между состояниями предопределяет индивидуально неповторимую историю каждого кристалла. При этом, те закономерности, которые существуют между условиями синтеза, составом, структурой и свойствами кристалла, являются, с одной стороны, фундаментальной основой технологии синтеза материалов с заданными свойствами, но с другой стороны, огромное многообразие этих связей создаёт основные трудности воспроизводимой реализации этих технологий.

Так как учёт всех связей и взаимодействий между частицами твёрдого тела невозможен, прибегают к различным упрощениям и приближениям, которые носят модельный характер. Одной из наиболее плодотворных является модель «квазичастиц», которая заменяет рассмотрение взаимодействий большого числа связанных частиц на рассмотрение возбуждённых состояний всей системы в целом. Причём, при определённых условиях, эти возбуждённые состояния можно рассматривать как совокупность свободных частиц, но с параметрами, существенно отличными от аналогичных параметров действительно свободных и независимых частиц.

Такие возбуждённые состояния называют «квазичастицами». Наиболее широко известными из них являются фононы- возбуждённые состояния системы связанных между собой атомов, совершающих сложные тепловые колебания вблизи узлов кристаллической решётки, и электроны и «дырки» проводимости, например, в полупроводниках, представляющие собой возбуждённые состояния системы связанных между собой валентных электронов кристалла.

Наиболее развита модель квазичастиц- электронов и дырок проводимости для кристаллов, построенных из отдельных атомов. Электроны и дырки определяют не только электрические свойства кристаллов, они участвуют как компоненты квазихимических реакций практически во всех химических превращениях в твёрдых телах: образовании дефектов, взаимодействии дефектов и примесей и т.д., т.е. практически везде, где происходит перераспределение электронной плотности в твёрдом теле.

В тоже время существует очень важный и обширный класс кристаллов, в которых валентные

электроны локализованы, в основном, внутри отдельных структурных элементов, например молекул и молекулярных ионов в молекулярных кристаллах, а их взаимодействие между этими элементами не существенно. К таким кристаллам относятся и молекулярные кристаллы с водородными связями. В них обобществлённые, определённым образом делокализованные протоны выполняют, в сущности, те же функции, что и валентные электроны в атомных кристаллах. Классическим примером таких кристаллов является обычный гексагональный лёд, построенный из молекул воды, связанных водородными связями. В соответствии с [1], для возбуждения валентных электронов с образованием электронно-дырочных пар в кристаллах льда необходима энергия $\sim 7,3$ эв, для образования парных ионных дефектов $\text{OH}^- - \text{H}_3\text{O}^+$, т.е. переброса протона от одной молекулы H_2O к другой необходима энергия 0,98 эв. Поэтому лёд является протонным полупроводником, электрические свойства которого - электропроводность и диэлектрическая проницаемость определяются парными ионами- OH^- и H_3O^+ и парными ориентационными (по Бьерруму) D и L дефектами, тесно связанными друг с другом. Образование и взаимодействие этих дефектов, обусловленное перераспределением протонов по водородным связям, определяет также и другие свойства льда, например, взаимодействие с примесями, отклонение от стехиометрии и т.д. В этом примере очень важно подчеркнуть 2 обстоятельства. Первое состоит в том, что находясь на позициях модели “квазичастиц”, по аналогии с атомными кристаллами, парные дефекты- ионные и ориентационные, связанные с перебросом протона от одной молекулы H_2O к другой, либо вдоль одной связи- $\text{OH}^- - \text{H}_3\text{O}^+$, либо со связи на связь (D -2 протона на одной связи, L -ни одного протона на связи), можно рассматривать также, как и парные электронные- электрон и “дырка” проводимости, т.е. как “квазичастицы”, возбуждённые состояния системы связанных между собой молекул воды.

Второе обстоятельство состоит в том, что такие возбуждённые состояния связанных молекул воды могут выполнять роль “квазичастиц” не только в кристаллах льда, но и в других молекулярных кристаллах, в которых вода может содержаться либо в явном виде, за счёт захвата из окружающей среды, либо в неявном, фрагментарно в различных функциональных группах, входящих в состав молекул кристалла: гидроксильных, карбоксильных, аминогруппах и т.д. В этом случае классическим

примером являются кристаллы аминокислот. Дополнительным обоснованием такого подхода является то, что ионные и молекулярные формы аминокислот в их водных растворах и кристаллах определяются характером взаимодействия с молекулами и ионами воды. Оно количественно выражается различным ионно- молекулярным составом при различных рН среды. В [2] мы предложили наряду с интегральными значениями рН рассматривать дифференциальные значения, определяемые локальным распределением протонов по водородным связям. При таком подходе очень важным является не только абсолютное значение протонной плотности в кристалле или растворе, но и характер пространственного распределения протонов по водородным связям, который можно очень строго количественно контролировать по электрическим, в частности, сегнетоэлектрическим, свойствам кристаллов, таких как, например, сегнетова соль, дигидрофосфат калия, ТГС и др. Их электрические свойства определяются состоянием водородных связей: концентрацией и пространственным распределением (типа порядок-беспорядок) протонов по водородным связям. В этом случае рН среды- раствора или кристалла на локальном, микроскопическом уровне становится векторной (тензорной) величиной, связывающей между собой представление о параметрах кристаллической решётки и сетки водородных связей в воде и её растворах и определяющей, например, такие их важнейшие характеристики, как отклонение от стехиометрии, легирующие и гидратационные свойства.

Для того, чтобы правильно оценить характер взаимодействия аминокислот с водой в жидком и твёрдом состояниях, необходимо рассмотреть его с самых общих позиций, выражаемых представлениями о фазовых диаграммах соответствующих систем: “Н, О-аминокислота”. Такие оценки были впервые сделаны в [3] для систем ”Н, О- глицин” и ”Н, О- триглицинсульфат”. Был установлен эвтектический характер фазовых диаграмм, описывающих эти системы и предпринята попытка связать условия зарождения и роста кристаллов аминокислот и их соединений в водных растворах с количеством и состоянием воды в их кристаллах. Количество и состояние воды в этих кристаллах, выращенных при разных температурах в интервале от -5° до $+40^\circ\text{C}$ оценивалась по изменению плотности кристаллов при дегидратации, изменению электрических свойств кристаллов, характера их ИК- спектров, дифрактограмм и т.д.[4]. Ана-

лиз всей совокупности полученных при этом результатов привёл нас к выводу о том, что при росте кристаллов в области температур исходного раствора $+20^{\circ} - +40^{\circ}\text{C}$ вода входит в состав растущего кристалла в основном в виде твёрдого раствора замещения, а при низких температурах - вблизи точки эвтектики ($-5^{\circ} - 0^{\circ}\text{C}$) вода захватывается в пустоты растущего кристалла в виде отдельных блоков. При нагреве таких кристаллов до 20°C вода перераспределяется в объёме кристалла, в значительной степени растворяясь в решётке кристалла в виде твёрдого раствора замещения, который образуется за счёт когерентного сопряжения водородных связей в молекулах аминокислоты и воды. При снижении температуры вода вновь конденсируется в пустотах кристалла в виде микрогетерогенных включений 2-й фазы - блоков. Такие превращения состояний воды в кристаллах при изменении их температуры хорошо коррелируют с изменением всего комплекса их свойств, в первую очередь, электрических, которые мы наблюдаем в своих экспериментах [4]. Характер когерентного (или некогерентного) сопряжения систем водородных связей молекул воды и аминокислот, которые мы предлагаем описывать количественно с помощью дифференциальных значений рН (см. выше) проявляется при этом в исследуемых свойствах кристаллов, определяя те механические, химические, и электрические напряжения, которые формируются во всём кристалле в целом и в его отдельных областях за счёт перераспределения в них протонной плотности при изменении температуры кристалла или полей внешних воздействий, в первую очередь электрических, которые на него оказываются.

Пытаясь оценить область и температурную зависимость растворимости воды в кристаллах аминокислот (ТГС в 1-ю очередь), мы приходим к выводу о том, что полученные нами данные и основанные на них представления не укладываются в общепринятую картину, которая определяется фазовыми диаграммами систем эвтектического типа. При традиционном подходе считается, что области твёрдых растворов вблизи чистых компонентов должны иметь максимальную протяжённость при эвтектической температуре, уменьшаясь как в область более высоких температур, вплоть до $T_{пл}$ чистого компонента, так и при снижении температуры ниже $T_{эвт}$. Построение сопряжённых линий ликвидус и солидус от $T_{эвт}$ до $T_{пл}$ чистого компонента предполагает при этом образование истинных растворов как в жидкой так и

твёрдой фазах, находящихся в равновесии, т.е. растворов с максимально высокой степенью дисперсности - атомно-молекулярного уровня.

В то же время современные представления об эвтектических системах [5] указывают на то, что вблизи эвтектики раствор не является истинным, происходит его микрогетерогенизация, это приводит и к совершенно иному, чем из истинного раствора условиям формирования кристалла, и другим механизмам захвата компонентов раствора растущим кристаллом (см. [2]).

Что касается водных растворов, то известно [6], что снижение температуры раствора приводит к изменению условий и механизмов взаимодействий воды и растворённого в ней вещества за счёт изменения, в первую очередь состояния сетки водородных связей в растворе. Так, например, частицы растворённого вещества (молекулы, ионы), которые при более высоких температурах замещали молекулы воды в 3-х мерной сетке водородных связей, по мере снижения температуры переходят преимущественно в пустоты этой сетки по типу раствора внедрения. В дальнейшем, снижение температуры способствует слиянию внедрённых в сетку частиц в микрогетерогенные включения 2-й фазы, при этом сама вода, освобождаясь от растворённых в ней частиц, замыкает свои освободившиеся водородные связи образуя гидрофобные области чистой воды. Происходит эвтектический распад жидкого раствора, во многом сходный со спинодальным распадом твёрдых растворов [7]. Из таких жидких растворов формируются, соответственно и кристаллы, захватывающие компоненты растворов в виде отдельных блоков, а истинная растворимость, с образованием твёрдых растворов замещения при этом уменьшается. Именно такую модель поведения воды в кристаллах аминокислот мы и предполагаем на основе наших результатов. Основная идея этой модели состоит в том, из истинных жидких растворов замещения аминокислоты в воде (при $T \geq 20^{\circ}\text{C}$) растут истинные твёрдые растворы замещения воды в аминокислоте. Из микрогетерогенных, коллоидно-дисперсных водных растворов аминокислот (при $T \leq 0^{\circ}\text{C}$) формируются кристаллы аминокислот, содержащие воду в основном в виде микрогетерогенных включений 2-й фазы. Такие кристаллы можно рассматривать как коллоидно-дисперсные, имея в виду коллоидно-дисперсное состояние воды в кристаллической матрице аминокислоты. При этом роль воды в состоянии и свойствах кристаллов аминокислот, как и в их водных растворах, определяется условиями её диссоциации. Сдвиг этого про-

цесса в сторону уменьшения концентрации OH^- -ионов увеличивает концентрацию аминокислоты в катионной форме и, наоборот, увеличение концентрации OH^- -ионов, увеличивает концентрацию аминокислоты в анионной форме. Учитывая, что сдвиг процесса в сторону образования анионной формы аминокислоты сопровождается образованием нейтральных молекул воды, можно считать, что вхождение воды в решётку кристалла с образованием твёрдого раствора замещения при повышении температуры должно вести к преобладанию катионных форм аминокислот, а выход воды из решётки кристалла в её пустоты должен смещать ионизацию молекул аминокислот в сторону их анионных форм. С точки зрения физико-химии кристаллов можно считать, что повышение температуры увеличивает протонную плотность и насыщаемость протонами водородных связей, а снижение температуры уменьшает эти параметры. В соответствии с [1] известно, что диэлектрическая проницаемость кристаллов льда определяется концентрацией D-дефектов, содержащих по 2 протона на водородной связи. Снижение протонной плотности в кристалле при снижении температуры должно по этой модели уменьшать концентрацию D-дефектов в кристаллах, содержащих молекулы, связанные между собой водородными связями и, соответственно, уменьшать величину их диэлектрической проницаемости. Именно это мы и наблюдаем в кристаллах ТГС, выращенных при $T < 0^\circ\text{C}$. В них диэлектрическая проницаемость падает более чем на порядок по сравнению в кристаллами, выращенными при $T \geq 20^\circ\text{C}$. В рамках этой же модели может найти своё объяснение и другой экспериментальный факт, установленный нами [4], - снижение температуры роста кристаллов ТГС в область $T < 0^\circ\text{C}$ повышает в них точку Кюри, т.е. температуру перехода из сегнетофазы в параэлектрическую фазу. Считается [8], что в ТГС этот переход происходит за счёт разупорядочения протонов на водородных связях. В низкотемпературных кристаллах с меньшей концентрацией D-дефектов и, соответственно, большей концентрацией L-дефектов (вакансии протонов на водородных связях) существует большая возможность взаимной корреляции в расположении протонов и необходимо большее повышение тепловой энергии для её разрушения, что и приводит к наблюдаемому нами повышению точки Кюри.

Известно [8], что в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа “порядок-беспорядок”, таких как например ТГС, величина dT_c/dp -барический коэффициент температуры Кюри- T_c являет-

ся величиной положительной. Это означает, что с ростом внешнего давления T_c смещается в область более высоких температур. Так как повышение внешнего давления должно увеличивать плотность кристаллов, то можно было бы ожидать, что снижение температуры роста кристаллов должно, увеличивая плотность кристаллов повышать и T_c . В наших экспериментах T_c для низкотемпературных кристаллов увеличивается, но при этом плотность, определённая нами пикнометрически, для кристаллов ТГС, выращенных при низких температурах, ниже, чем для высокотемпературных. Мы считаем, что такие результаты можно объяснить, исходя из нашей модели захвата воды кристаллами ТГС и её поведения в этих кристаллах.

Кристаллы ТГС при росте из низкотемпературных водных растворов строятся из блоков ТГС и воды. Они фактически 2-х фазны, микрогетерогенны. Захват воды в виде блоков при низких температурах снижает плотность “слитков” ТГС, которую мы измеряем. Эта суммарная плотность определяется вкладом блоков воды, снижающим общую плотность слитков ТГС, и блоков ТГС, представляющих собой твёрдые растворы воды в ТГС. С уменьшением температуры роста по нашим представлениям концентрация воды в твёрдых растворах на основе ТГС падает, плотность блоков ТГС растёт. Именно свойства блоков ТГС, в том числе сегнетоэлектрические и определяют температуру точки Кюри, повышая её с ростом собственной плотности.

Фундаментальным условием формирования кристаллов является вхождение в них компонентов исходной среды, из которой они формируются. Поэтому вода в том или ином виде обязательно присутствует в молекулярных кристаллах с водородными связями.

Рассматривая воду одновременно и как модель для описания молекулярных структур с водородными связями и как реагент для превращения аминокислот в их различные ионные формы, можно выделить то наиболее общее, что определяет свойства и самой воды и молекулярных систем, в построении которых она участвует.

Все состояния воды- в газовой, жидкой и твёрдой фазах определяются взаимным расположением атомов кислорода и водорода. В газовой фазе, в отдельных молекулах, которые движутся хаотически, взаимное расположение этих атомов в каждой молекуле жёстко фиксировано длиной связей О-Н и углами между ними. В кристаллах льда жёстко фиксированы позиции атомов кислорода, а

атомы водорода могут занимать, в соответствии с [1], огромное количество разных позиций между атомами кислорода. В жидкости велико разнообразие возможных позиций и тех и других атомов, но существует преимущественная, тетраэдрическая координация в пределах ближнего порядка. Используя изложенное как исходное положение, можно проанализировать возможности изменения этого положения путём направленного насыщения или обеднения системы или её локальных объёмов атомами водорода, ведущим к соответствующим изменениям соотношения концентраций атомов водорода и кислорода и, следовательно, ионно-молекулярного состава системы.

Изменение протонной плотности можно осуществлять путём термообработки кристаллов в парах воды при различных температурах и давлениях (изопиестирование, легирование водой). При этом, необходимо иметь в виду, что протонная плотность и активность ионов водорода имеют разное значение. Концентрация протонов на водородных связях, определяет степень заполнения этих связей протонами, её рост снижает концентрацию \mathcal{L} дефектов и повышает концентрацию \mathcal{D} дефектов (они связаны между собой законом действующих масс). Но рост концентрации \mathcal{D} дефектов, т.е. связей, несущих на себе сразу 2 протона (“пересыщенная связь”) и снижение концентрации \mathcal{L} дефектов- “пустых” связей уменьшают эффективность переброса протонов вдоль связей, т.е. образование ионных дефектов (H_3O^+ и OH^-). В результате, те свойства системы, которые определяются концентрацией этих ионов, H_3O^+ , например, проявляются менее эффективно, что фактически равнозначно соответствующему изменению рН среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Н. Мазно*. “Наука о льде” М. “Мир” 1988. 229с.
2. *О.Б. Яценко* “Особенности фазовых превращений в растворах и рост кристаллов”. “Конденсированные среды и межфазные границы”.
3. *Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Попова И.А.* Выращивание кристаллов солей и аминокислот из водных растворов при температуре ниже 0°C // Тез. докл. Национал. конф. по росту кристаллов. М., 2000. С. 382.
4. *Ж.Д. Стеханова, О.Б. Яценко, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Розазинская, А.Н. Юрьев* “Диэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата, выращенных из водных растворов при температурах ниже 0°C ”. Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2004. №2. с.46-49.
5. *В.М. Залкин* “Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления”. Москва, “Металлургия” 1987, 152с.
6. *Г.А. Крестов и В.К. Абросимов* “Термодинамическая характеристика связанных с гидратацией ионов структурных изменений воды при различных температурах”. Журнал структурной химии. Том 5, №4, 1964. с.510-516.
7. *А.Г. Хачатурян*. “Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов”, “Наука” Москва 1974, 384с.
8. *М.С. Цедрик* “Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания)” Мн.:Наука и техника, 1986.-216 с.