

## ПЛОТНОСТЬ И СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

О. Б. Яценко, И. Г. Чудотворцев, Ж. Д. Стеханова, С. Д. Миловидова, О. В. Рогазинская

*Воронежский государственный университет*

Исследованы свойства кристаллов триглицинсульфата, выращенных при температурах, близких к 0 °С, и при температурах 20—30 °С. Установлено различие в плотности и содержании воды в этих кристаллах. Предложены различные механизмы формирования кристаллов из водной среды, преобладающие при разных температурах. Приведены данные об электрических свойствах кристаллов, подтверждающие эти механизмы.

### ВВЕДЕНИЕ

Триглицинсульфат — известный сегнетоэлектрик, который находит широкое применение в электронике и других отраслях техники.

Строение кристаллов триглицинсульфата и его свойства изучены в настоящее время достаточно хорошо. В то же время следует отметить, что в большинстве исследований не уделяется внимания той роли, которую играет в свойствах триглицинсульфата вода.

Между тем механизм возникновения спонтанной поляризации в ТГС связан с упорядочением протонов водородных связей [1]. Поэтому вода в формировании самих кристаллов ТГС и их свойств, в первую очередь электрических, должна иметь первостепенное значение.

Следует отметить, что присутствие воды значительно влияет на физические и химические свойства хорошо известных веществ. При полном отсутствии воды многие свойства веществ значительно меняются. В [2] описаны опыты английского химика Бейкера, поместившего 11 химических веществ в запаянные ампулы, в которых также находился осушитель — оксид фосфора (V). Соприкосновение осушителя и вещества при этом исключалось. Ампулы выдерживались в течение 9 лет. В результате было обнаружено, что у многих веществ при полном отсутствии воды резко меняются свойства, например — увеличивается температура плавления. Так, температура плавления бензола увеличилась на 26 °С, брома — на 60 °С, и почти на 100 °С увеличилась температура плавления ртути.

Сообщалось также об изменениях химических свойств многих веществ при полном отсутствии воды. Например, гремучий газ в таких условиях не взрывался, а монооксид углерода не горел на воздухе.

Роль воды во многих физических и химических процессах не до конца изучена в настоящее время.

Тем более актуальной представляется задача изучения влияния воды на кристаллы, имеющие в своей структуре сетку водородных связей. Наибольший интерес среди них вызывают кристаллы, обладающие свойствами, чувствительными к незначительным внешним изменениям. К таким кристаллам относятся, в частности, сегнетоэлектрики.

Триглицинсульфат (ТГС) состоит из трех молекул глицина и одной молекулы серной кислоты.

В соответствии со своей амфотерной природой молекулы аминокислот в зависимости от кислотности среды могут иметь разную ионную форму. В кислых растворах глицин представляет собой положительно заряженные ионы  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$  (ионы глициния), в щелочных растворах — отрицательно заряженные ионы  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ , в нейтральной среде — биполярные цвиттерионы  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ . В структуре триглицинсульфата присутствуют два катиона глициния и один цвиттер-ион, так что в итоге можно записать:



Карбоксильные группы, аминогруппы и сульфат-ионы соединены между собой в кристалле сложной сеткой водородных связей. Возникновение доменной структуры обусловлено упорядочиванием аминогрупп  $-\text{NH}_3^+$  в пределах одного домена [2].

В предыдущих работах нами было обнаружено различие в сегнетоэлектрических свойствах кристаллов ТГС, выращенных при  $t \approx 20\text{—}30$  °С и при температуре вблизи 0 °С [3—7]. Далее эти кристаллы будем условно называть высоко- и низкотемпературными соответственно.

В [4—8] нами было сделано предположение, что содержание воды и ее способ включения в кристалл

сегнетоэлектрика при низкой и высокой температуре различаются. С целью подтвердить это предположение проводились эксперименты по определению количества воды, содержащейся в ТГС, а также по определению плотности кристаллов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В первой серии экспериментов содержание воды определяли по разнице массы до и после выдерживания кристаллов при температуре 100 °С. В этих условиях кристаллы теряют от 0,5 до 1,0 масс.% воды. Однако уже при 100 °С в кристаллах начинают происходить необратимые изменения, кристаллы разрушаются и теряют свои свойства (несмотря на то, что температура разложения ТГС — 220 °С). Поэтому такие «прямые» эксперименты не позволяют точно установить содержание воды.

По этой причине для оценки содержания воды нами использовалась косвенная методика — расчет по методу «материального баланса», когда сравнивали общую массу выращенных кристаллов и оставшегося в растворе ТГС с массой исходного порошка.

Таким образом было установлено, что в кристаллах ТГС, выращенных при  $t \approx 20\text{—}30$  °С, содержится около 9 масс.% воды. Эта вода не является гидратной, поскольку в данной системе кристаллогидраты отсутствуют. Нами было обнаружено, что содержание воды при низкой температуре заметно возрастает, достигая почти 19 масс.%. Усредненные данные по содержанию воды в кристаллах, а также по плотности, определенной пикнометрически, приведены на гистограмме (рис. 1).



Рис. 1. Плотность и содержание воды в кристаллах триглицинсульфата, выращенных при различной температуре, и в исходном порошке

Можно отметить, что наблюдается четкая корреляция между данными по плотности и по содержанию воды в кристаллах.

Плотность исходного порошка ТГС составляла 1,69 г/см<sup>3</sup>, плотность кристаллов, выращенных при высокой температуре, — 1,61 г/см<sup>3</sup>, а плотность кристаллов, выращенных при низкой температуре, — 1,55 г/см<sup>3</sup>. Если, основываясь на этой плотности, рассчитать содержание воды (исходя из линейной зависимости плотности от содержания воды), то можно получить для низкотемпературных кристаллов 18%, то есть величину, очень близкую к той, что получается методом материального баланса.

Следует отметить, что при этом изменяется не только общее количество воды в кристалле, но и способ ее распределения. При низкой температуре большая часть воды должна находиться внутри кристалла в виде микрогетерогенных включений, при более высокой температуре — в виде твердого раствора [8].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование кристаллов при низкой температуре и при температуре вблизи комнатной осуществляется, по-видимому, по несколько различным механизмам [8, 9].

При комнатной температуре кристалл формируется из раствора, насыщенного по триглицинсульфату, но не насыщенного по воде. При этом реализуется механизм, близкий к классическому механизму послыонного роста. Вода входит в кристалл в виде отдельных молекул, связанных с сульфат-ионами или ионами глициния. При этом состояние воды в кристалле близко к состоянию твердого раствора.

При низкой температуре формирование кристаллов происходит в растворе, состав, структура и свойства которого близки к эвтектическому [8, 9]. В этих растворах кристаллы зарождаются и растут в условиях, когда состояние растворителя — воды приближается к насыщенному. Локальные пересыщения раствора по ТГС в условиях роста кристаллов при  $T \leq 0$  °С приводят к одновременному локальному пересыщению раствора водой в соседних с пересыщенными по ТГС областях раствора. Поэтому из эвтектического раствора и кристаллизуются одновременно лед и растворенное вещество.

В этих условиях кристаллы ТГС зарождаются и растут по «блочному» механизму, то есть не путем присоединения отдельных молекул и ионов к зародышу новой фазы, а путем соединения между собой отдельных «блоков», уже состоящих из оп-

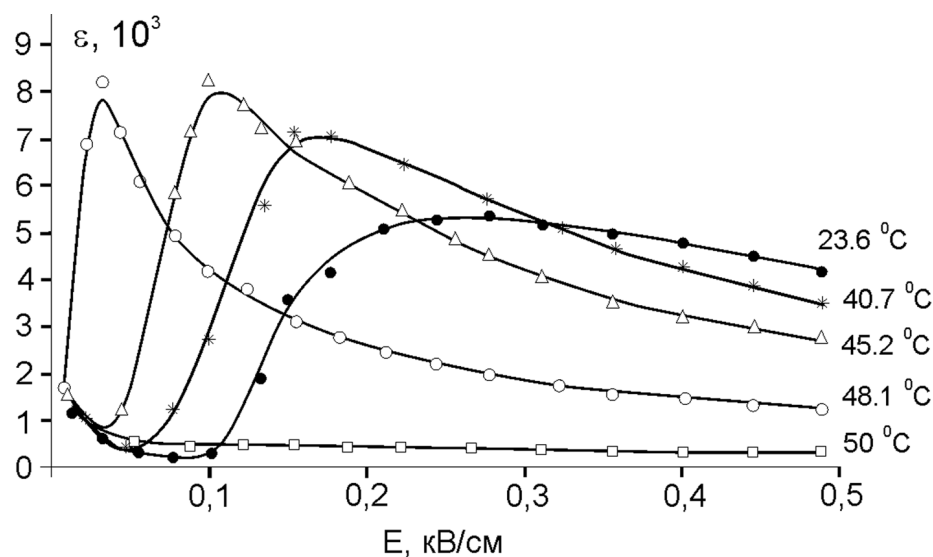


Рис. 2. Зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды переменного электрического поля для образца низкотемпературного кристалла при разных температурах измерения

ределенного числа частиц ионно-молекулярного размера. Формирование таких блоков происходит в результате процессов предварительной микросегрегации в исходном гомогенном растворе в области температур  $\leq 0^\circ\text{C}$ , даже если состав раствора достаточно далек от эвтектического.

Данные представления находятся в соответствии с работами, согласно которым многие истинные растворы в области, прилегающей к эвтектике, превращаются в коллоидные [10]. При этом система из гомогенной становится микрогетерогенной, а начальное формирование кристалла, вопреки классическим представлениям, осуществляется

уже в области над линией ликвидуса. В этом случае вода захватывается растущим кристаллом преимущественно не в виде отдельных молекул, входящих в кристаллическую структуру его основной фазы, ТГС, а в виде отдельных блоков, агрегатов, формирующих включения 2-й фазы.

В пользу «блочного» механизма роста кристаллов в данном случае говорят низкая плотность и низкая по сравнению с обычными кристаллами диэлектрическая проницаемость. Именно эти отличия наблюдаются в случае, когда протекает заведомо блочный рост кристаллов, например — в микрогетерогенных системах [11].

Блочная структура кристаллов ТГС резко изменяет условия его поляризации, как спонтанной, так и под действием внешних электрических полей.

В работах [4—7] нами сообщалось об уменьшении величины спонтанной поляризации низкотемпературных кристаллов. При этом для насыщения петель гистерезиса требуются большие значения внешнего поля, а при малых полях петли гистерезиса не разворачиваются вообще. Как отмечалось в [4—8], это связано с более жесткой доменной структурой кристалла, когда для ориентации доменов в определенном направлении требуется большая энергия.

Не менее интересную информацию об условиях поляризации кристаллов можно получить, исследуя зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды электрического поля на разных его частотах и при разных температурах [12]. На рис. 2—4 представлены такие зависимости для высоко- и низкотемпературных кристаллов.

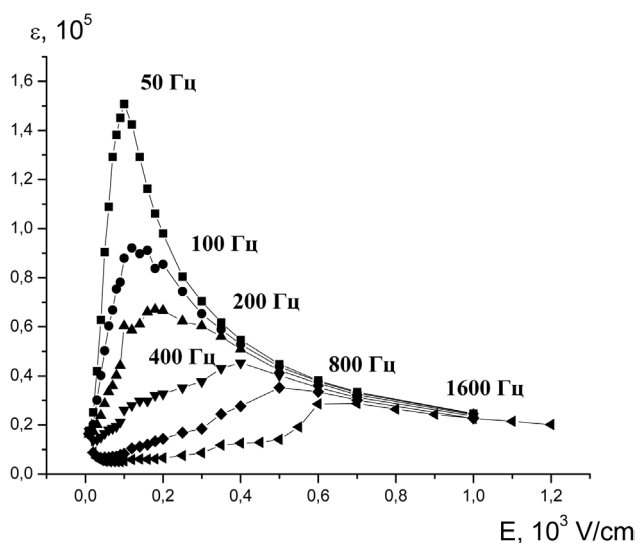


Рис. 3. Зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды переменного электрического поля для образца высокотемпературного кристалла ТГС при разных частотах ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

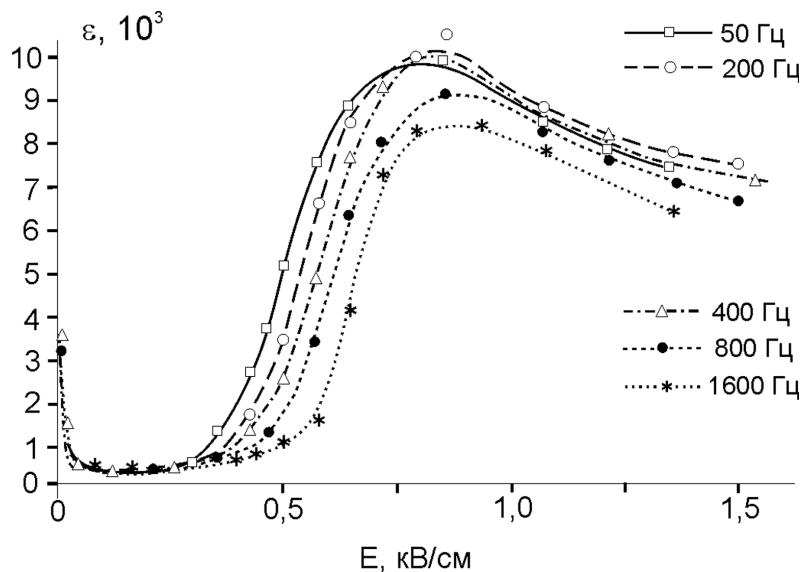


Рис. 4. Зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды переменного электрического поля для образца низкотемпературного кристалла ТГС при разных частотах ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )

Из рис. 2 видно, что для низкотемпературного кристалла зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды переменного электрического поля существенно различается для разных температур и носит немонотонный характер.

В области малых полей при низких температурах эффективная диэлектрическая проницаемость проходит через минимум, а затем, с ростом амплитуды поля, нарастает, проходя через максимум. С увеличением температуры измерения максимум резко возрастает и смещается в область малых полей. Минимум, наоборот, становится выражен слабее и при  $48,1\text{ }^\circ\text{C}$  перестает наблюдаться. Динамика зависимости при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$  значительно отличается от остальных, поскольку триглицинсульфат переходит из сегнетофазы в парафазу.

Можно сказать, что в этих зависимостях содержатся элементы, характерные для чистых высокотемпературных кристаллов ТГС — классических (максимумы кривых при повышении температуры растут и сдвигаются влево), и кристаллов, легированных специально, например атомами хрома (существуют минимумы).

Для легированных кристаллов ТГС, содержащих много дефектов, созданных примесями либо облучением, характерно наличие минимума в области малых полей, поляризующих кристалл [13]. Дефекты затрудняют подвижность диполей, ориентирующихся внешним полем, вклад этого эффекта в поляризацию мал, эффективная диэлектрическая проницаемость низка, и для ее роста требуется более высокая энергия поляризующего поля (амплитуда напряженности).

Подобным образом ведут себя и исследованные нами низкотемпературные кристаллы. Характерно, что с ростом температуры измерения минимум в области малых полей сужается, полностью исчезая вблизи точки Кюри. Это говорит о том, что с увеличением амплитуды поля и температуры измерения подвижность диполей резко нарастает, структура все лучше подчиняется внешнему воздействию — полемому и термическому, что и проявляется, с одной стороны, в росте  $\epsilon_{\text{эфф}}$ , с другой — в разупорядочивающем действии температуры. При малых полях и температурах кристалл слишком «жесток» для внешних воздействий, с ростом поля и температуры эти воздействия раскачивают диполи и одновременно делают их достаточно подвижными для выстраивания по полю. (Можно говорить о проницаемостях как диэлектрической, так и термической, которые определяют чувствительность структуры кристалла к этим воздействиям — электрическому и тепловому.) Для низкотемпературного кристалла это объясняет его блочное строение, т.к. границы блоков и включения 2-й фазы на этих границах резко снижают их способность к восприятию внешних воздействий, тепловых и электрических, блокирующих их [12].

Подтверждением этого являются данные по частотным зависимостям эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды электрического поля, представленные на рисунках 3, 4.

Для высокотемпературных образцов максимумы на этих зависимостях заметно уменьшаются — вплоть до частоты 1600 Гц. Для низкотемпературных образцов при низких частотах 50—400 Гц

кривые почти не меняются, и только от 800 до 1600 Гц максимум смещается в сторону больших амплитуд.

Для низкотемпературных кристаллов максимум наблюдается вблизи 0,8—0,9 кВ/см, в то время как для высокотемпературных при большинстве частот он лежит в пределах 0,1—0,4 кВ/см. Для низкотемпературных кристаллов в этой области амплитуд при всех частотах зависимости имеют минимум. Наблюдаемые отличия хорошо согласуются с представленной выше моделью. Сдвиг максимума в область больших амплитуд для низкотемпературных кристаллов связан с меньшей подвижностью диполей, которая, в свою очередь, обусловлена их ростом по блочному механизму.

Интересно отметить, что при длительном хранении низкотемпературных кристаллов при  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также при их обработке полем высокой частоты происходит релаксация их электрических свойств [12]. Ход кривых постепенно возвращается к «высокотемпературному» состоянию.

Это, по-видимому, связано с изменением состояния воды при повышении температуры кристаллов. При длительном воздействии высоких температур или под воздействием поля возрастает доля воды, находящейся в кристалле в виде твердого раствора. Источником этой воды может быть вода, находящаяся в кристалле в виде микрогетерогенных включений. При дальнейшем увеличении температуры, по-видимому, вся вода переходит в твердый раствор, который так прочно связывает молекулы и ионы триглицинсульфата, что легче разрушить кристалл как единое целое при его нагревании до температуры  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше, чем разделить его компоненты, удалив из него только воду.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе установлена взаимосвязь между содержанием воды в кристаллах триглицинсульфата и их плотностью. Установлено, что для кристаллов, выращенных при температуре вблизи  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , плотность ниже, а содержание воды выше, чем для кристаллов, выращенных при  $t = 20\text{—}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Наблюдается взаимосвязь между данными по плотности кристаллов и их электрическими свойствами — такими, как диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация, коэрцитивное поле.

Предложена модель, описывающая два способа вхождения воды в кристаллы ТГС, реализующиеся при температуре вблизи  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и при температуре  $20\text{—}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Данная модель подтверждается различием электрических свойств кристаллов, в том

числе разным ходом зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды переменного электрического поля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Глас. — М.: Мир, 1981.
2. Епифанов Г.И. Физика твердого тела / Г.И. Епифанов. — М.: Высшая школа, 1977. С. 33—34.
3. Яценко О.Б. Выращивание кристаллов различных хлоридов металлов в водных системах при низких температурах / О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, А.А. Федорец, Д.Л. Котова, И.А. Попова // Неорганические материалы, 2001. — Т.37, №5. — С. 617—621.
4. Чудотворцев И.Г. Кристаллизация компонентов водных растворов хлоридов и сульфатов металлов, мочевины, тиомочевины и триглицинсульфата при температурах ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Дис...канд. хим. наук. Воронеж, 2003. — 138 с.
5. Ж.Д. Стеханова, О.Б. Яценко, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская, А.Н. Юрьев. Диэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата, выращенных из водных растворов при температурах ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. — Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2004. — №2. — С. 46—49.
6. Яценко О.Б. Влияние температуры и содержания воды на свойства кристаллов триглицинсульфата / О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, Ж.Д. Стеханова // Четвертый Международный симпозиум «Фракталы и прикладная синергетика». — Москва, 2005. — С. 181.
7. Стеханова Ж.Д. Свойства кристаллов триглицинсульфата, выращенных из водных растворов / Ж.Д. Стеханова, О.Б. Яценко, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская // Журнал прикладной химии. — 2005. — Т. 78. Вып. 1. С. 45—51.
8. Яценко О.Б. Роль воды в молекулярных кристаллах с водородными связями / О.Б. Яценко // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. — Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2006. — №1. — С. 80—84.
9. Яценко О.Б. Особенности кристаллизации и плавления компонентов в водных растворах / О.Б. Яценко, Д.Л. Котова, А.А. Федорец, И.Г. Чудотворцев // Конденсированные среды и границы. — 1999. — Т. 1, №4. — С. 328—333.
10. Залкин В.М. О превращении раствора NaCl в воде при низких температурах в коллоидный раствор / В. М. Залкин // Журнал физической химии. — 1995. — Т. 62. № 2. — С. 373—382.
11. Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах / Н.П. Юшкин. — Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1974. — 52 с.
12. Ж.Д. Стеханова. Рост кристаллов триглицинсульфата из водных растворов и их свойства. Дис...канд. хим. наук. — Воронеж, 2006. — 167 с.
13. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов триглицинсульфата / М.С. Цедрик. — Мн.: Наука и техника, 1986. — 216 с.