

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СИСТЕМ $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$ И $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$

А.В. Фокин, А.Н. Брызгалов, П.В. Волков

Экспериментально исследованы закономерности формирования кристаллов систем $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$. Выявлен переход кристаллов дендритной формы к ограненной путем замещения ионов $(\text{NH}_4)^+$ на Cu^{2+} .

Ключевые слова: кристалл, фрактал, кластер, мономер, размерности евклидовой и фрактальная.

Введение

Среди множества кристаллов разной формы встречаются дендритные, обладающие высокой чувствительностью к воздействию среды. В данном случае рассматриваются кристаллы хлористого аммония с разветвленной дендритной формой при введении примесей двухвалентных ионов системы железа. По вопросу механизмов формирования указанных кристаллов имеются неоднозначные мнения. Для решения данного вопроса в кристаллы дендритной формы вводятся ионы двухвалентной меди Cu^{2+} , посредством которой изменяется структура и их физические свойства.

Из кристаллов дендритной формы следует выделить фрактальные кристаллические структуры. Теория фрактальной геометрии создана Бенуа Мандельбротом [1], в основу которой положены уравнения с параметрами фрактальной и евклидовой геометрии.

Термодинамический закон формирования ограненных кристаллов определяется уравнением Кюри-Вульфа

$$\sum \sigma_i S_i = \min,$$

где σ_i - удельная поверхностная энергия, S_i - площадь i -й грани.

В процессе роста кристалл ограняется плоскостями с минимальной поверхностной энергией, а при достижении равновесия относительно среды определяется уравнением

$$\sum \sigma_i S_i = 0.$$

Дендритные кристаллы фрактальной формы составлены из элементов подобных себе и формируются из кластера. По мере роста они разветвляются, суммарная площадь поверхности и энергия увеличиваются, а плотность уменьшается (рис. 1):

$$\rho(r) : R_0^{-D} r^{D-E}, \quad (1)$$

где $\rho(r)$ - плотность кластера, R_0 - радиус мономера, r - радиус кластера, E , D - евклидовая и фрактальная размерности соответственно. Параметр E для ограненных кристаллов определяется целым числом, а D - для фрактальных кристаллов дробным числом.

В данной работе возможность перехода фрактального кристалла в ограненный представлена экспериментально.

Эксперимент

Кристаллы системы $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) получены из раствора путем испарения [2]. Ветви кристаллов в капле раствора распространяются от края к центру в направлении градиента концентрации. Имеются основные ветви с боковыми побегам.

На рис. 3 представлена элементарная ячейка кристалла NH_4Cl кубической симметрии. В центре располагается ион NH_4^+ , в четырех вершинах ионы хлора [3]. Ионы хлора соединяются с ионами азота через водородные связи. В направлении больших диагоналей куба распространяются

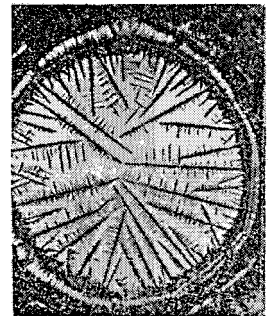


Рис. 1. Завершение кристаллизации NH_4Cl

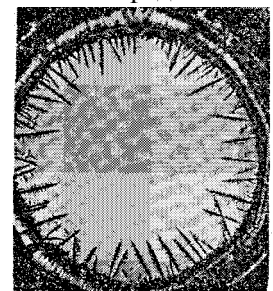


Рис. 2. Начало кристаллизации NH_4Cl

основные ветви кристалла с боковыми поверхностями под углом 89° . Для определения фрактального параметра D использовался клеточный метод: от центрального кластера проводились дуги с возрастающим радиусом до конца кристалла. В выделенных участках определялась плотность элементов кристалла. Плотность ветвей с удалением от центра уменьшалась в зависимости от концентрации примеси CuSO_4 . Для кристалла без примесей $D: 1,52 \pm 0,18$. Согласно дробному значению параметра D , полученный дендрит является фрактальным, к которому можно применить формулы фрактальной геометрии.

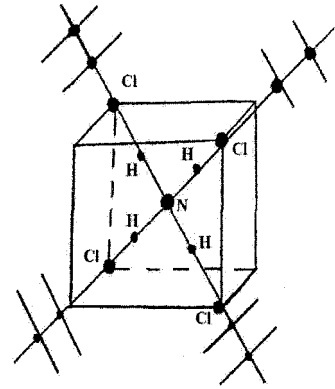
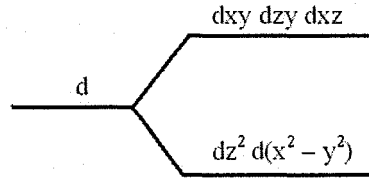


Рис. 3. Элементарная ячейка кристалла NH_4Cl кубической симметрии

Формирование кристаллов в системе $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Ион NH_4Cl имеет тетраэдрическую координацию согласно sp^3 -гибридизации электронных оболочек, что определяет положение окружающих его ионов Cl (рис. 3). В растворе CuSO_4 разделяется на ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} . Ионы Cu^{2+} замещают ионы NH_4^+ в тетраэдрической координации при расщеплении d-уровней иона Cu^{2+} в кристаллическом поле по схеме:



При этом несколько изменяются положения ионов O и ветвей дендритов в ячейке.

Результаты эксперимента

1. Изменения параметра D с концентрацией примесей ионов CuSO_4 (см. таблицу) рассчитываются по формуле (2), полученной из формулы (1):

$$D = E + \frac{r\Delta\rho}{\Delta r\rho} \tag{2}$$

Зависимость фрактального параметра от концентрации CuSO_4

$C_{\text{CuSO}_4}, \text{ г/см}^3$	D
0,000	$1,52 \pm 0,18$
0,080	$1,89 \pm 0,02$
0,100	$1,97 \pm 0,05$

По мере увеличения концентрации раствора возрастает параметр D и приближается к E , который равен 2.

2. С повышением концентрации изменяется угол α между основными и боковыми ветвями дендрита от 89° до 71° (участок от 0 до 0,08). На рис. 4 представлен график зависимости $\sin \alpha$ от концентрации примесей C .

В дальнейшем происходит увеличение плотности ρ , и при $0,1 \text{ г/см}^3$ наблюдается плотную скелетную структуру дендрита (рис. 5), затем - мономеры (рис. 6).

На участке от 0,15 до 2 проявляется переход к ограненным кристаллам одной из кубической сингонии (рис. 7).

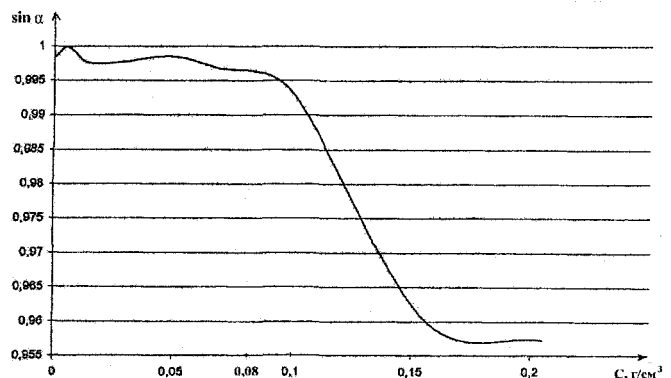


Рис. 4. Зависимость синуса угла между ветвями дендрита от концентрации примеси CuSO_4

Системы $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ представляют собой твердый раствор примеси Cu^{2+} в NH_4Cl



Рис. 5. Скелетная структура хлористого аммония, концентрация примеси 0,1 г/см³

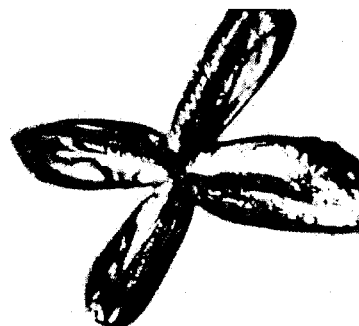


Рис. 6. Мономер хлористого аммония при концентрации примеси 0,15 г/см³

Выводы

1. Рассмотрена структура и закономерности формирования дендритных кристаллов в системе $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что дендритные кристаллы этой системы относятся к фрактальным.

2. Экспериментально показано, что в системе $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ происходит замещение центрального иона NH_4^+ на ион Cu^{2+} .

3. По мере увеличения концентрации Cu^{2+} в полученном твердом растворе меняется решетка кристалла, начиная с углов между дендритами, увеличивается плотность дендритов и постепенно фрактальный параметр D из дробного приближается к целому евклидовому E .

4. Согласно уравнению Мандельброта и экспериментальным результатам, представленным на графике (рис. 4), наблюдаем последовательное преобразование дендритного кристалла в ограниченный.



Рис. 7. Кристалл хлористого аммония при концентрации примеси 0,2 г/см³

Литература

1. Mandelbrot, B. The Fractal Geometry of Nature / B. Mandelbrot. - N.-Y.: 1980. - 237 p.
2. Vassell, M. Electro-Optic Effect in NH_4Cl / M. Vassell, E. Conwell // Phys. Rev. - 1965. - V. 140. - A2110.
3. Зарипов, М.М. Изменение ближайшего окружения ионов Cu^{2+} от концентрации в NH_4Cl / М.М. Зарипов, Г.К. Чиркин, Л.А. Щербакова // Кристаллография. - 1966. - Москва. - С. 457-459.

Поступила в редакцию 2 марта 2010 г.

THE FORMATION OF CRYSTAL OF SYSTEMS
 $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$ AND $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$

The regularities of formation of crystal of systems $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ are experimentally researched. The transition of the crystals of dendritic shape to bounded one crystals by means of replacement of ions $(\text{NH}_4)^+$ by Cu^{2+} is revealed.

Keywords: crystal, fractal, cluster, monomer, euclidian dimension and fractal dimension.

Fokin Andrey Vladimirovich is Head of the Experimental Physics Department of the lycee № 31.

Фокин Андрей Владимирович - заведующий кафедрой экспериментальной физики лицея №31.

Bryzgalov Alexandr Nikolaevich is Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Брызгалов Александр Николаевич - доктор физико-математических наук, профессор, кафедры общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Volkov Petr Vyacheslavovich is a post-graduate student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Волков Петр Вячеславович - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: peter-007@mail.ru