

# Супрамолекулярные ансамбли в эвтектических сплавах

В.С.Первов, И.Д.Михейкин, Е.В.Махонина, В.Д.Буцкий

Московский государственный университет инженерной экологии

105066 Москва, ул. Ст. Басманная, 21/4, факс (095)261–4961

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–2062

Проанализированы основные положения теории эвтектик, и дан обзор наиболее существенных результатов, полученных при исследовании эвтектических сплавов неорганических веществ. Представлены свидетельства в пользу супрамолекулярной концепции эвтектик, учитывающей взаимодействие несоразмерных субструктур и раскрывающей механизмы образования супрамолекулярных эвтектических ансамблей в пограничных слоях («неавтономных фазах»). С использованием одномерной статической модели Френкеля–Конторовой для конечных систем показано, что рассмотрение этих механизмов с позиций супрамолекулярной химии упрощает анализ поведения неорганических эвтектических систем при кристаллизации как в близких к равновесным, так и в далеких от равновесия условиях, в том числе при закалке и внешних воздействиях. Предлагаемая концепция сближает понятия «соединение», «эвтектика» и «раствор» в физико-химическом анализе. Библиография — 83 ссылки.

## Оглавление

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Основные положения и современное состояние теории эвтектик           | 852 |
| II. Основные положения и объекты супрамолекулярной неорганической химии | 856 |
| III. Статическая модель Френкеля–Конторовой для конечных систем         | 857 |
| IV. Супрамолекулярная концепция в теории эвтектик                       | 859 |
| V. Заключение                                                           | 861 |

## I. Основные положения и современное состояние теории эвтектик

Теоретические представления о природе эвтектических сплавов сформировались более 80 лет назад и с тех пор получили широкое признание. Однако авторы ряда статей и монографий (см., например, работы <sup>1,2</sup>) высказывали обоснованное

мнение, что теория эвтектик не соответствует современному уровню знаний. Так, она не объясняет легкоплавкость эвтектик, оставляет «за бортом» механизм начальной стадии плавления, не дает ясного ответа на вопрос, почему «смесь» кристаллов двух веществ плавится и кристаллизуется при одной и той же температуре.<sup>2</sup> Резкое увеличение взаимной растворимости компонентов при переходе эвтектической температуры за линию ликвидуса не согласуется с известными данными о малом изменении межатомных расстояний при плавлении (для многих металлов и солей межатомные расстояния при плавлении даже уменьшаются<sup>3</sup>).

Исследованию эвтектик посвящено очень большое число работ. Их можно разделить на три основные группы. Первая группа объединяет данные о структуре и морфологии эвтектик (включая попытки их классификации), вторая — теоретические исследования возможных механизмов затвердевания эвтектических образований различного типа; третья — относительно новые работы, в которых представлены результаты изучения межфазных и межзеренных границ и строения расплавов. Наибольшее число работ, посвященных микроморфологическим особенностям строения эвтектических образований («эвтектических зерен» или «колоний»<sup>4–6</sup>), было опубликовано в 1920–1980-е годы.

Существуют различные классификации эвтектических структур, они приведены во многих обзорах (см., например, работы <sup>1,4,5</sup>). Однако попытки свести эти классификации в единую систему не привели к успеху, так как все известные обзорные работы основывались на феноменологическом материале, как правило, не учитывающем многих важных факторов: химической природы и строения индивидуальных

**В.С.Первов.** Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и физической химии МГУИЭ.

Телефон: (095)267–1947, e-mail: pervov@igic.ras.ru

Область научных интересов: супраструктуры, несоразмерные элементы, интеркалаты — теория, синтез, свойства, электронное строение, фазовая устойчивость.

**И.Д.Михейкин.** Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики МГУИЭ. Телефон: (095)267–1960.

Область научных интересов: квантовая химия, поверхностные явления, адсорбция, катализ.

**Е.В.Махонина.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОНХ РАН. Телефон: (095)952–2062, e-mail: evma@igic.ras.ru

Область научных интересов: супраструктуры, неорганические соединения, интеркалаты — синтез, свойства, теория, электронное строение, электрохимическое интеркалирование.

**В.Д.Буцкий.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОНХ РАН. Телефон: (095)952–2062.

Область научных интересов: неорганические соединения, супраструктуры — синтез, свойства, фазовая устойчивость.

Дата поступления 23 октября 2002 г.

веществ, степени их химического взаимодействия, температурных и концентрационных параметров, условий кристаллизации и охлаждения. Этим можно объяснить то, что в последние десятилетия основное внимание стали уделять исследованию конкретных объектов. Тем не менее ранние работы позволили выявить несколько общих формальных тенденций. Так, показано,<sup>4</sup> что в органических системах, затвердевающих при относительно малом переохлаждении, происходит раздельное зарождение кристаллов эвтектических фаз: «...оба кристалла растут как будто совершенно независимо друг от друга, и процесс идет, пока не исчезнет вся жидкость».<sup>4</sup> Образуется так называемый «грубый конгломерат фаз». Второй вариант роста, характерный для неорганических систем, заключается в том, что зародыши возникают на контактной поверхности обеих фаз. При этом базовая фаза формирует совместный рост колоний на бикристаллитном основании. По мнению автора работы<sup>1</sup>, эта идея несет в себе «зародыш верного понимания» всего процесса образования эвтектической колонии: колония является продуктом формирования кристаллов, осуществляемого в контакте, т.е. совместного роста кристаллов двух эвтектических фаз.

Наиболее известны классификации Брэди,<sup>7</sup> Портвэна,<sup>8</sup> Шайля,<sup>9</sup> Ханта и Джексона.<sup>10</sup> Широкое распространение получила классификация Шайля, при разработке которой сделана попытка учесть как морфологические особенности, так и предполагаемые различия в механизме кристаллизации эвтектических сплавов. Все структуры подразделяются на три класса: нормальные, вырожденные (или разделенные) и аномальные. К нормальным относятся все эвтектики, характеризующиеся упорядоченным расположением фаз, — пластинчатые, стерженьковые, глобулярные. Они обладают колониальными структурами, и в них всегда можно провести границы между отдельными колониями. Упорядоченность возникает вследствие сопряженного роста фаз. Класс эвтектик зависит от скорости охлаждения. При очень медленном охлаждении может наблюдаться «вырождение сопряженного роста» и эвтектические фазы кристаллизуются раздельно. Таким образом формируются вырожденные, или разделенные, структуры. Наконец, существуют системы, в которых сопряженный рост вообще невозможен (аномальные эвтектики).<sup>9</sup>

В последние годы при описании морфологии эвтектик все чаще пользуются терминологией, введенной Брэди,<sup>7</sup> который за основной классификационный критерий принял поверхностное натяжение компонентов. Брэди разделил эвтектики на глобулярные (когда оба компонента имеют высокое, но неодинаковое поверхностное натяжение), пластинчатые (значения поверхностного натяжения обоих компонентов высокие и примерно равные), полигональные (один из компонентов обладает значительно большим поверхностным натяжением, чем другой) и кристаллические (оба компонента имеют низкое поверхностное натяжение). Обсуждая морфологические особенности и строение эвтектических сплавов, приведем выводы, сделанные автором работы<sup>1</sup> после подробного анализа существующих классификаций и обширного фактического материала. Они касаются не только строения эвтектических колоний, но и механизмов их формирования для взаимодействующих систем.

1. Колония может представлять собой мелкокристаллическую смесь двух фаз (т.е. «механическую смесь фаз»).

2. Колония может состоять из матрицы, построенной из базовой фазы, и вкраплений многочисленных кристалликов второй фазы. Базовая фаза характеризуется высокой энтропией плавления и, соответственно, высоким поверхностным натяжением на границе с расплавом. При развитии колонии происходит совместный рост диспергированных кристаллов и матрицы.

3. Колония представляет собой два проросших друг в друга разветвленных кристалла эвтектических фаз. Центр колонии — место первичного контакта зародившихся кристаллов. Формирование колоний осуществляется посредством их парного роста.

Как отмечалось выше, особенности строения закристаллизовавшихся эвтектических сплавов зависят от условий кристаллизации системы. Известно, что классическая теория кристаллизации основана на работах Гиббса и Фольмера,<sup>11–13</sup> которые ввели представление о метастабильных системах и построили аппарат термодинамики межфазных границ. В рамках настоящего обзора мы не будем рассматривать эту теорию, она изложена во множестве учебников и монографий. Отметим лишь, что теория Гиббса — Фольмера не позволяет предсказывать строение кристаллизующихся многокомпонентных сплавов и определять морфологию совместно кристаллизующихся фаз. Она не нашла должного применения в теории эвтектик, хотя, казалось бы, рассмотрение эвтектического сплава как механической смеси фаз и представления о раздельном росте кристаллов каждой фазы при кристаллизации полностью соответствуют заложенной в этой теории модели. По нашему мнению, причина этого заключается в том, что реальные условия кристаллизации очень редко соответствуют требованиям термодинамической модели.

В настоящее время авторы многих работ (в том числе посвященных механизмам кристаллизации эвтектических сплавов) используют менее известную концепцию фазового поля. Эта концепция возникла примерно тогда же, когда появилась классическая теория межфазных границ Гиббса — Фольмера. В основе ее лежит идея о том, что гетерофазные границы можно определить как постепенное изменение экстенсивных свойств («непрерывный континуум»<sup>14,15</sup>). Для того чтобы в любой момент можно было различить твердую и жидкую фазы в системе, вводятся так называемые параметры порядка, описывающие «фазовое поле». Концепция фазового поля разработана для моделирования процессов затвердевания двухкомпонентных систем. В соответствии с такими моделями свободная энергия системы зависит от температуры, фазового поля и концентрации каждого компонента (т.е. от диаграммы состояния). Компьютерное моделирование кристаллизации эвтектических сплавов, имеющих различную морфологию (дендритные,<sup>16</sup> пластинчатые<sup>17–21</sup> и др.<sup>18,21</sup>), показало, что теоретическая модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Недостатками указанных работ являются весьма поверхностное рассмотрение морфологии и отсутствие информации о структуре межфазных границ. Кроме того, эта модель не дает четкого объяснения равенства температур плавления и затвердевания эвтектики, и в нее не входят параметры, позволяющие описывать особые свойства эвтектических составов.

Разумеется, теории межфазных границ и фазового поля, включающие в число исходных параметров термодинамические потенциалы, могут быть использованы, только когда рассматриваемая система близка к термодинамическому равновесию. В связи с тем что затвердевание сплава может происходить в условиях, далеких от равновесных (закалка), появились физические схемы, связывающие морфологические особенности сплава с диффузионными процессами. Рассмотрение проводится в рамках стационарной и нестационарной задач диффузии. Согласно Чалмерсу и Вайнгарду (рис. 1),<sup>22,23</sup> возникновение периодических структур эвтектик (пластинчатой или стерженьковой) определяется расстояниями между поверхностью раздела фаз ОА и двумя поверхностями раздела твердое тело — жидкость ОВ и ОС в окрестности точки О. Ширина пластинок зависит от скорости их роста и воздействия двух противоположных тенденций.

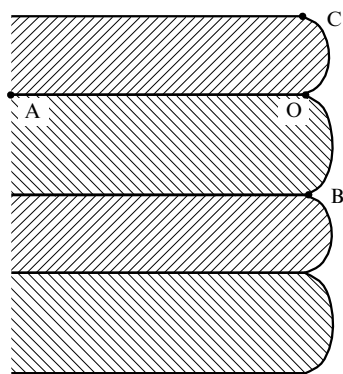


Рис. 1. Механизм формирования пластинчатых эвтектик по Чалмерсу – Вайнгарду.<sup>22, 23</sup>

Одна из них заключается в том, что чем толще пластина ОВ, тем больше расстояние, на которое должны перемещаться диффундирующие в поперечном направлении структурные компоненты фазы ОС, и, соответственно, тем больше движущая сила диффузии, равная  $\Delta G^T(\text{melt}) - \Delta G^T(\text{cr})$ , где  $\Delta G^T(\text{melt})$  и  $\Delta G^T(\text{cr})$  — свободная энергия Гиббса в расплаве и кристалле соответственно. Вместе с тем сопротивление этой силе (определяемое контактной поверхностью ОА) становится тем больше, чем тоньше пластина. Таким образом, процессу диффузии благоприятствует небольшая толщина пластин, тогда как принцип минимизации энергии поверхности раздела фаз, напротив, способствует утолщению пластин. Легко сделать вывод, что при изменении скорости охлаждения механизм кристаллизации также изменится из-за различия в скорости диффузии. Очевидно, что приведенный механизм согласуется с классификацией Брэди – Шайля (см. выше) и выводами авторов работ<sup>11, 12</sup>.

В последнее время получила признание теория образования периодических структур при кристаллизации эвтектик Джексона и Ханта.<sup>24, 25</sup> Эта теория учитывает параметры фазовой диаграммы, поверхностного натяжения и скорости перемещения межфазной границы. Развитию модели Джексона – Ханта посвящены многие исследования (см., например, работу<sup>26</sup>). Среди них уместно выделить работы по применению этой теории для расчета конкретных систем.<sup>27</sup> В ряде сообщений учтены различия в плотности фаз,<sup>28</sup> наличие внешнего давления,<sup>15</sup> температурный градиент,<sup>29</sup> воздействие электромагнитных полей<sup>30</sup> и различия в теплопроводности обоих компонентов.<sup>31</sup>

Аналогичный подход был использован при исследовании механизмов кристаллизации эвтектик стерженькового или дендритного строения.<sup>32</sup>

В нескольких работах изучены эффекты быстрого охлаждения (диффузионного торможения) при кристаллизации эвтектик.<sup>20, 32, 33</sup>

Несмотря на то что результаты расчетов с использованием описанных выше моделей, выполненных для конкретных эвтектических структур, достаточно корректно соответствуют экспериментальным данным, можно утверждать, что имеющиеся подходы обладают существенным недостатком: они плохо описывают взаимодействие компонентов на границах между фазами. Так, в обзоре<sup>2</sup> отмечается, что именно наличием поверхности раздела и межфазными взаимодействиями объясняются особые свойства эвтектических сплавов: «В жидком эвтектическом сплаве "структурное соответствие" между дисперсионной средой и дисперсной фазой (размерное соответствие в расположении атомов у поверхности раздела) лучше, чем в затвердевшем сплаве». И далее: «Эвтектическому составу соответствует такое

самоустанавливающееся в расплаве соотношение фаз, при котором дисперсионная среда (расплав) находится в состоянии сольватных оболочек дисперсных частиц. Такая особая природа эвтектик обуславливает их плавление и кристаллизацию при определенной и постоянной температуре... Происходящее при кристаллизации ухудшение размерного соответствия в расположении атомов обуславливает упругую деформацию сопрягающихся кристаллических решеток, повышенную упругую энергию межфазной поверхности».<sup>2</sup>

Эти выводы подтверждает и ряд теоретических положений, высказанных в разное время различными авторами. Комментируя работы Бочвара,<sup>4</sup> автор монографии<sup>1</sup> подчеркивает, что «основополагающей идеей является положение о необходимости контакта двух разноименных кристаллов». Основываясь на результатах анализа структур множества эвтектических сплавов, он делает предположение, что в случае «кристаллохимического различия фаз, характерного для громадного большинства эвтектик,... представляется обоснованным выделение одной из фаз в качестве базовой».<sup>1</sup> Она должна обладать «...более сложной кристаллохимической природой... Поверхностное натяжение на границе такой фазы с расплавом велико, что и определяет возможность зарождения и роста... второй фазы...».<sup>1</sup> Для определения такой базовой фазы применима теорема минимума производства энтропии в неравновесных процессах. Подтверждена ее пригодность и для ряда простых эвтектических структур, например пластинчатых.<sup>34</sup> Однако в некоторых работах доказывается недостаточность данного критерия. Так, авторы работы<sup>35</sup> считают, что это обусловлено тем, что рассматриваются характеристики «чистых» фаз и не принимается во внимание присутствие второго компонента, в частности, не учитывается энтропия смешения, зависящая от взаимодействия молекул компонентов. Для характеристики такого взаимодействия вводятся новые параметры, например «параметр шероховатости поверхности».<sup>35</sup>

Отметим, что процессы, сопровождающие плавление кристаллов различного типа (ионных, молекулярных, имеющих разные структуры и т.д.), подробно изучены и описаны.<sup>36</sup> Сложность этих процессов в период предплавления — например, позиционное и ориентационное разупорядочение, зависимость от формы элементарной решетки исходного кристалла и его дефектности — дает основание предполагать, что, когда мы имеем дело со смесью взаимодействующих фаз, ситуация может резко усложниться. По нашему мнению, все эти изменения должны в первую очередь касаться модели позиционного разупорядочения, так как наряду с разупорядочением при плавлении взаимодействующие структурные единицы могут самоорганизовываться, образуя ассоциаты или какое-то подобие соединений.<sup>36</sup>

Существуют многочисленные прямые экспериментальные подтверждения концепции «взаимодействующих фаз». Например, имеются работы, посвященные исследованию межатомных взаимодействий на поверхности раздела фаз в закристаллизованных эвтектиках. Анализ рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров эвтектических сплавов в системах Al–Ge, Ag–Si, Ag–Ge,<sup>37</sup> Fe (Co, Ni)–Ge (см.<sup>38</sup>) показал, что энергетическое состояние атомов в граничных слоях эвтектических фаз существенно отличается от состояния атомов в объеме этих фаз и в соответствующих отдельных кристаллах. Такое особое состояние пограничных атомов названо «химически активным».<sup>36</sup> Подобные выводы сделаны при исследовании тонких слоев эвтектических сплавов на подложках.<sup>39</sup>

Обсудим отдельно весьма примечательный и надежно установленный экспериментальный факт — ориентационную структурную предпочтительность при кристаллизации пластинчатых эвтектик (ее обнаружение было целью многих исследований). В частности, доказано,<sup>40</sup> что в эвтектике

$\text{Al-CuAl}_2$  в процессе роста пластинчатого монокристалла при очень медленном охлаждении предпочтителен контакт фаз по двум кристаллографическим плоскостям:  $(111)\text{Al}-(211)\text{CuAl}_2$  и  $(101)\text{Al}-(120)\text{CuAl}_2$ .

Последствия взаимодействия компонентов эвтектик в расплавленном состоянии тоже достаточно хорошо изучены. Так, доказано,<sup>41–47</sup> что расплавы эвтектических систем в некотором интервале температур над линией ликвидуса имеют «динамическую неоднородность» — в них образуются упорядоченные микрообласти, близкие по составу и строению к эвтектическим колониям, которые организуют структуру сплава в твердом состоянии. Такие упорядоченные области называют кластерами, микрогруппировками, сиботаксисами, ассоциациями, динамическими короткоживущими комплексами, гетерофазными комплексами атомов (или молекул), квазимолекулами, фрагментами.<sup>2</sup> В дальнейшем для их обозначения мы будем пользоваться термином «неавтономная фаза».

Для многих жидких сплавов эвтектического состава выполнены диффракционные исследования, подтверждающие наличие таких неавтономных образований. При исследовании эвтектических систем с промежуточной фазой обнаружены микрогруппировки атомов, близкие по составу и строению к химическому соединению, существующему в твердом состоянии (в системах  $\text{Tl-Te}$ ,<sup>42</sup>  $\text{Mg-Bi}$ ,<sup>43</sup>  $\text{Fe-Si}$ ,<sup>44</sup>  $\text{In-Sb}$ <sup>45</sup> и др.). Для некоторых бинарных амальгамных систем сделан и обоснован вывод о сохранении в расплаве упорядоченных структур, похожих на химические соединения.<sup>47</sup> По данным нескольких работ, в простых эвтектических сплавах при закалке расплавов зафиксирован непрерывный ряд твердых растворов или метастабильные промежуточные фазы.<sup>2</sup> Эти результаты совпадают с выводами, например, авторов работы<sup>48</sup> о трудностях расстекловывания эвтектических расплавов и с данными<sup>49,50</sup> о возможности существования метастабильных твердых растворов или соединений после механохимической активации эвтектических сплавов.

В то же время известно, что самоорганизующиеся в расплаве микрообласти (неавтономные фазы) могут разрушаться в результате внешних воздействий. Например, сообщалось об изменении концентрации в эвтектическом расплаве при действии центробежных сил.<sup>2</sup>

Обсуждая современное состояние теории эвтектик, нельзя не упомянуть об установлении аналогий между эвтектиками и химическими соединениями. Так, авторы монографии<sup>51</sup> анализируют две, по их мнению, самые значимые точки зрения. Первая и наиболее доказанная заключается в том, что по своей природе эвтектики близки к химическим соединениям. Главный аргумент — большинство эвтектик подчиняется закону кратных соотношений. Составы эвтектик в расплавах некоторых солей приведены в табл. 1.<sup>51</sup>

Правда, авторы работы<sup>51</sup> делают оговорку, что в ряде случаев наблюдаются и более сложные соотношения (например,  $\text{NaCl} \cdot 14 \text{NaNO}_3$ ,  $2 \text{NaF} \cdot 9 \text{NaI}$ ,  $\text{NaCl} \cdot 6 \text{LiNO}_3$  и др.), которые могли бы считаться искусственно подобранными. Они ссылаются на данные Гевелинга, подсчитавшего, что среди галогенидов калия, образующих эвтектики с другими солями, из 22 случаев 12 точно отвечают кратным мольным соотношениям, в трех случаях расхождение составляет несколько десятых мольного процента, остальные не описываются простыми формулами. Авторы работы<sup>51</sup> отмечают, что «это не является основанием для отрицания определенных стехиометрических соотношений, но может свидетельствовать об их сложности», и полагают, что при нагревании механической смеси веществ, образующих эвтектику, жидкая фаза, соответствующая ее составу, появляется при определенной температуре только в том случае, когда в месте контакта существуют некие конкретные соотношения и условия соприкосновения кристаллографических плоскостей

Таблица 1. Состав эвтектик в расплавленных солях.<sup>51</sup>

| Система                     | Химическая формула эвтектики        | Содержание второго компонента, мол. % |        |
|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------|
|                             |                                     | эксперимент                           | расчет |
| $\text{NaF-NaCl}$           | $\text{NaF} \cdot 2 \text{NaCl}$    | 66.6                                  | 66.6   |
| $\text{NaF-SrF}_2$          | $2 \text{NaF} \cdot \text{SrF}_2$   | 33.3                                  | 33.3   |
| $\text{SrCl}_2\text{-NaCl}$ | $\text{SrCl}_2 \cdot \text{NaCl}$   | 50.0                                  | 50.0   |
| $\text{LiCl-BaCl}_2$        | $3 \text{LiCl} \cdot \text{BaCl}_2$ | 25.0                                  | 25.0   |
| $\text{KF-KI}$              | $\text{KF} \cdot 2 \text{KI}$       | 66.0                                  | 66.0   |
| $\text{NaF-KF}$             | $2 \text{NaF} \cdot 3 \text{KF}$    | 60.0                                  | 60.0   |
| $\text{NaF-LiF}$            | $2 \text{NaF} \cdot 3 \text{LiF}$   | 61.0                                  | 60.0   |
| $\text{KCl-KPO}_3$          | $3 \text{KCl} \cdot \text{KPO}_3$   | 20.0                                  | 20.0   |
| $\text{KBr-KOH}$            | $\text{KBr} \cdot 3 \text{KOH}$     | 75.0                                  | 75.0   |

обеих субструктур. Они делают заключение, что, в отличие от химических соединений, которые характеризуются самой плотной упаковкой, эвтектику можно рассматривать «как наиболее слабо упакованные сочетания составляющих ее ионов или атомов», и поэтому внешние воздействия, в частности давление, «могут изменить упаковку на более плотную, т.е. в пределе создать особую структуру химического соединения».<sup>51</sup> Кроме того, цитируются работы, авторы которых, изменяя условия кристаллизации, получали диаграмму состояния либо эвтектики, либо соединения. На рис. 2 проиллюстрировано исчезновение химического соединения и появление эвтектики в системе 2-хлорнафталин — трихлорид сурьмы в определенных условиях эксперимента.<sup>51</sup>

В недавних работах<sup>52,53</sup> исследован состав пара над расплавом эвтектики. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии достаточно надежно установлено присутствие в паре комплексных молекул типа  $\text{MLnCl}_4$  и  $\text{M}_2\text{LnCl}_5$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Эти результаты указывают на то, что взаимодействие в расплаве эвтектического состава, соответствующего простому кратному соотношению компонентов 1:1, может быть настолько сильным, что становится возможным конгруэнтное испарение соединения, отвечающего составу эвтектики. Таким образом, данные перечисленных выше работ можно считать важным экспериментальным доказательством предлагаемой концепции.

Другая точка зрения, заключающаяся в том, что эвтектики представляют собой гетерогенные смеси, по мнению авторов работы<sup>51</sup> опирается на два обстоятельства. Первое — зависимость состава эвтектики от внешнего воздей-

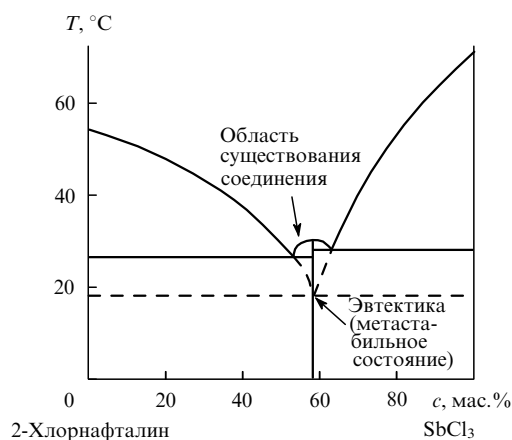


Рис. 2. Диаграмма состояния в системе 2-хлорнафталин — трихлорид сурьмы при равновесной и неравновесной кристаллизации ( $c$  — содержание  $\text{SbCl}_3$ ).<sup>51</sup>

вия, например от давления, — может быть объяснено «слабой упаковкой». Второе — сильное влияние состава примесей на свойства эвтектических сплавов — в рамках концепции, изложенной в работе<sup>51</sup>, не находит объяснения. Однако заметим, что влияние примесей на свойства эвтектик было детально рассмотрено Ребиндером,<sup>54</sup> который для объяснения этого влияния использовал классические постулаты Гиббса — Фольмера и положения коллоидной химии.

В заключение данного раздела приведем одно из последних определений феномена эвтектик: «Эвтектика — особый сплав (раствор), компоненты которого ограниченно смешиваются в твердом и в жидком состояниях и самопроизвольно образуют при соответствующих температурах термодинамически равновесную лиофильную дисперсную систему. Она характеризуется значительным межфазным взаимодействием и сольватацией, а также седиментационной устойчивостью. Состав эвтектики определяется таким самоустанавливающимся в расплаве соотношением эвтектических фаз, при котором вся дисперсионная среда находится в состоянии сольватных оболочек дисперсных частиц».<sup>2</sup> Можно видеть, что для описания специфики формирования неавтономных фаз в эвтектических сплавах привлекается понятие о лиофильных системах, характеризующихся наличием взаимодействия между дисперсными частицами. Терминология коллоидной химии может устранить некоторые противоречия в существующей теории эвтектик, но она не дает четкого понимания механизмов процессов, происходящих при плавлении и кристаллизации эвтектических сплавов. По нашему мнению, для определения природы эвтектических сплавов и процессов, протекающих при их формировании, логичнее использовать положения супрамолекулярной химии. Формальные возможности такого подхода рассмотрены в следующем разделе. Недостатки существующих представлений можно в значительной степени устранить, если, во-первых, учесть взаимодействие несоразмерных субструктур и, во-вторых, разработать модель, раскрывающую механизмы этого взаимодействия, в которой возможные деформации и дефекты при самоорганизации неавтономных фаз должны рассматриваться как продукт этих взаимодействий.

## II. Основные положения и объекты супрамолекулярной неорганической химии

Ж.-М.Лен определил супрамолекулярную химию как «следующий шаг в направлении усложнения изучаемых систем — от молекул к супрамолекулам и организованным супрамолекулярным системам, удерживаемым вместе нековалентными взаимодействиями».<sup>55</sup> Это — химия супрамолекулярных ансамблей и межмолекулярных взаимодействий. К последним Лен относит образование координационных связей с ионами металлов, электростатические, водородные, ван-дер-ваальсовы и донорно-акцепторные взаимодействия.<sup>55</sup> Основным свойством самоорганизующихся супрамолекулярных объектов является их способность к молекулярному распознаванию. Распознавание компонентов предполагает «комплементарность», т.е. взаимное соответствие участников ансамбля (субстрата и рецептора) — как геометрическое, так и на уровне образования межмолекулярных связей. Хотя супрамолекулярная химия уходит корнями в органический синтез, координационную химию, исследования биоорганических и сложных металлоорганических комплексов, Лен особо выделил некоторые объекты неорганической супрамолекулярной химии, признав при этом, что наблюдаемая для них картина довольно неоднородна. В работе<sup>55</sup> подчеркивается, что интеркалаты, клатраты и структуры типа «гость–хозяин» существуют только в твердом состоянии. Эти структуры в строгом смысле слова не являются дискретными супрамолекулами, а относятся к твердым супрамоле-

кулярным ансамблям. Особое место занимают протяженные супрамолекулярные ансамбли («гости» в протяженных<sup>†</sup> структурах «хозяина») и дискретные супрамолекулы.

Более подробная классификация объектов супрамолекулярной неорганической химии дана в обзоре<sup>56</sup>. К ним отнесены интеркалаты с «гостями» различного размера в решетке «хозяина», клатраты, силикаты с каркасными структурами, сложные фосфаты молибдена и ванадия. Из-за недостатка общепринятых определений и понятий круг этих объектов очерчен весьма приблизительно.

В настоящем обзоре обсуждение объектов неорганической супрамолекулярной химии ограничено соединениями типа «гость–хозяин». Они дают возможность исследовать супрамолекулярные ансамбли, в которых молекулы «гостя» образуют достаточно сильные связи с протяженными структурами, факторы, влияющие на их комплементарность (в частности, на геометрическое и топологическое соответствие компонентов), а также особенности самоорганизации. Протяженные ансамбли позволяют рассмотреть последствия возможных нарушений принципа комплементарности и структурные особенности ансамблей, вытекающие из этих нарушений. Как будет показано ниже, изучение данных объектов может пролить свет на невыясненные механизмы образования эвтектических сплавов.

Известно, что при образовании неорганических супрамолекулярных ансамблей возможно нарушение принципа геометрической и топологической комплементарности. Как типичные объекты неорганической супрамолекулярной химии типа «гость–хозяин» в работе<sup>56</sup> особо выделены слоистые интеркалаты (в слоистой дихалькогенидной матрице, графите, глинах). Во всех перечисленных случаях слои в решетке хозяина связаны за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. При вхождении «гостя» слои раздвигаются. Известно,<sup>57</sup> что изменение межслоевого расстояния является признаком образования интеркалата. Величина этого изменения зависит от размеров «гостя» и может в 3–5 раз превышать исходный кристаллографический параметр решетки «хозяина». Но предельная стехиометрия интеркалата обусловлена не только соотношением размеров «гостя» и пустот в решетке «хозяина». Показано,<sup>58,59</sup> что предельная стехиометрия интеркалатов  $A_nMX_2$  ( $A$  — металл,  $MX_2$  — слоистая дихалькогенидная матрица) определяется условиями заполнения зоны проводимости матрицы электронами донора  $A$  (т.е. электронной стабилизацией всей структуры  $A_nMX_2$ ). Геометрические факторы уходят на второй план — это однозначно доказывают малые размеры атомов  $M$  в системах  $A_nMX_2$ , отсутствие изменений межслоевых расстояний, небольшое предельное значение  $n$  и зависимость значения  $n$  от валентных состояний  $A$  и  $M$ .

Предложенные в работе<sup>56</sup> схемы синтеза супраструктур заключаются в следующем: структуру «хозяина» нужно сконструировать так, чтобы ее можно было приспособить к структуре «гостя». Авторы работы<sup>60</sup> приводят удачные примеры подобного «ретро-синтеза». Однако совсем недавно было открыто существование так называемых «матричных кристаллов»,<sup>60</sup> которые представляют собой неорганические супрамолекулярные ансамбли нового типа. Выращены монокристаллы синтетического опала с пустотами определенного размера, образующими регулярную кубическую подрешетку. Эти пустоты заполняли (из расплава под давлением) кристаллическим и аморфным селеном, а также хлоридом натрия. Доказано, что во всех случаях «гость» формирует квазирешетку с необычно большими параметрами. Таким образом, геометрическая несоразмерность подрешеток ком-

<sup>†</sup> Под «протяженными» структурами подразумеваются одно-, двух- или трехмерные бесконечные или полубесконечные кристаллические образования с ионным или ковалентным характером связи.

пенсирруется деформацией одной из них, в данном случае — «гостя». Другой пример несоизмерности «гостя» и «хозяина» — разновидность интеркалатов в слоистой дихалькогенидной матрице — мисфитные соединения, которые также могут быть отнесены к объектам супрамолекулярной химии. Это сложные халькогениды общей формулы  $(AX)_{1+x}(MX_2)_y$  ( $A = \text{Sn, Pb, Bi, Sb, Ln}$ ;  $M = \text{Ti, V, Nb, Ta, Cr}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ;  $x = 0.08 - 0.28$ ;  $y = 1, 2, 3, \dots$ ), состоящие из слоев двух субструктур —  $AX$  («гостя») и  $MX_2$  («хозяина»). Слой «гостя» (Q-слой) образует псевдокубическую решетку типа NaCl, а слой «хозяина» (H-слой) представляет собой сэндвич из гексагональных сеток атомов  $X$ , в котором атомы металла  $M$  имеют тригонально-призматическое (Nb, Ta) или октаэдрическое (Ti, V, Cr) окружение из атомов  $X$ . Q-Слой и H-слой несоизмерны в одном кристаллографическом направлении (вдоль одной из осей плоскости слоев), причем эта несоизмерность определяется предельным значением  $x$  (при  $y = 1$ ). Имеющиеся в литературе сведения о мисфитных соединениях обобщены в обзоре<sup>61</sup>, в котором отмечено, что высокая термодинамическая стабильность таких соединений заставляет пересмотреть существующие представления о топохимических законах конструирования супрамолекулярных структур.<sup>‡</sup> Кроме того, сделано предположение, что в процессе организации супрамолекулярных ансамблей с несоизмерными элементами силы, ответственные за сохранение субструктур (и их молекулярное распознавание) конкурируют с силами, которые их связывают.<sup>61</sup> Это может приводить к морфологическим нарушениям кристалла и к возникновению различных структурных дефектов. В работе<sup>63</sup> опровергнуто довольно распространенное мнение об аддитивности свойств мисфитных соединений по отношению к свойствам составляющих их субструктур. В результате измерения теплоемкости зарегистрированы многочисленные фазовые переходы, причиной которых, по мнению авторов работы<sup>63</sup>, являются зависящие от температуры и несоизмерности дефекты супраструктуры.

Теоретический анализ<sup>64,65</sup> подтверждает возможность самоорганизации супраструктур из структур, несоизмерных в одном кристаллографическом направлении. Предложены механизмы такой самоорганизации.<sup>64,65</sup> Результаты этих работ кратко изложены в следующем разделе. Здесь следует отметить, что (как будет показано ниже) рассмотрение эвтектических композиций, в предельном случае несоизмерных по всем трем кристаллографическим направлениям, в терминах супрамолекулярной химии позволяет получить ответы на многие вопросы и устранить неясности, упомянутые нами при обсуждении существующих концепций эвтектик.

### III. Статическая модель Френкеля – Конторовой для конечных систем

Взаимодействие субструктур в случае их одномерной несоизмерности (мисфитные соединения) предложено рассматривать как поведение упругой и менее прочной цепочки конечной длины («гостя») в поле жесткой подложки («хозяина»), создающей периодический потенциал ( $U$ )<sup>64,65</sup> для элементов цепочки (рис. 3). Этот подход является статическим вариантом известной модели Френкеля – Конторовой.<sup>66</sup>

‡ Отметим, что термин «мисфит» достаточно широко используется в литературе. В частности, в металлургии под ним обычно понимают несоответствие периодов кристаллических решеток компонентов сплавов. Так, в работе<sup>62</sup> исследованы мисфитные характеристики при разработке составов никелевых жаропрочных сплавов и изучено их влияние на процессы упорядочения и ликвации в зависимости от морфологических особенностей структуры.

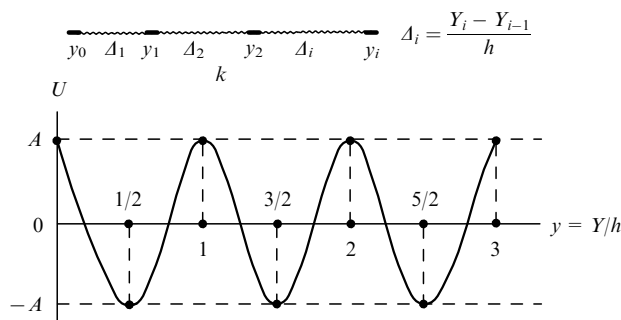


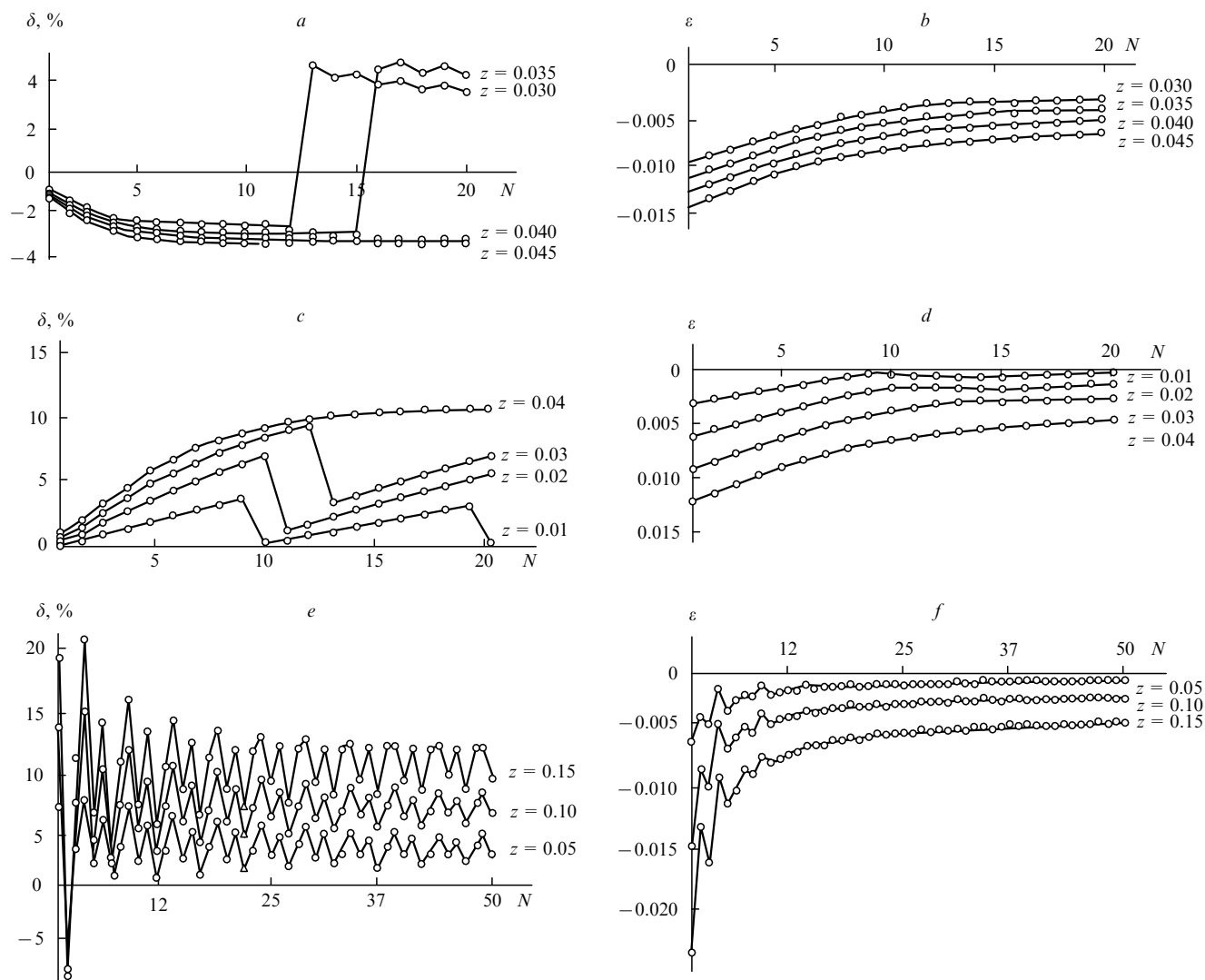
Рис. 3. Модель Френкеля – Конторовой для цепочки конечной длины.<sup>66</sup>

$y_0$  — положение начала цепочки;  $y_i$  — безразмерная координата  $i$ -го элемента цепочки ( $i = 0, 1, \dots, N$ ) в единицах  $h$ , где  $h$  — период потенциала подложки;  $Y_i$  — абсолютная координата  $i$ -го элемента цепочки;  $\Delta_i$  — длина  $i$ -й связи в цепочке в единицах  $h$ ;  $k$  — жесткость связей в цепочке;  $U$  — потенциальная энергия;  $A$  — амплитуда потенциала подложки.

Предложен<sup>64,65</sup> способ численного решения задачи поиска энергетических минимумов системы — упругой цепочки, состоящей из  $N + 1$  атомов (т.е. содержащей  $N$  связей) и подложки, при условии, что положение цепочки на подложке определяется только одним параметром (положением ее конца или начала), а все остальные геометрические элементы цепочки вычисляются по рекуррентным соотношениям. В качестве параметров задачи в расчетах используют параметр несоизмерности подсистем  $\gamma = b/h$  ( $b$  — длина связей в свободной цепочке) и отношение их характеристических энергий  $z = 2\pi A/(kh^2)$  ( $kh^2/2$  — энергия растяжения связи цепочки на величину периода подложки). Для удобства рассуждений введена также безразмерная величина потенциальной энергии ( $E$ ) системы цепочка – подложка (в единицах  $kh^2/2$ ) на одну степень свободы:  $\varepsilon = E/(N + 1)$ . Параметр несоизмерности подсистем ( $\gamma$ ) в расчетах варьировали в пределах 0.5 – 1.5, а оптимальную область изменения безразмерного энергетического параметра  $z$  определяли по реальным значениям соответствующих констант для неорганических веществ. Оставляя в стороне математические процедуры (подробное аналитическое и численное решение этой задачи изложено в работах<sup>64,65</sup>), приведем наиболее важные выводы из полученных зависимостей.

1. Для различных  $z$  и  $\gamma$  при увеличении числа связей ( $N$ ) энергия системы в основном состоянии на одну степень свободы ( $\varepsilon$ ) возрастает. Это свидетельствует о том, что начиная с определенного числа связей становится выгодной фрагментация (разрывы цепочки). Разумеется, в каждом конкретном случае выигрыш энергии при фрагментации необходимо сравнивать с реальными значениями энергий связи в соответствующей субструктуре. На рис. 4, а–f приведены типичные зависимости величин относительных максимальных деформаций связей в цепочке в основном состоянии ( $\delta = (1/\gamma - 1) \cdot 100\%$ ) и соответствующих энергий на одну степень свободы ( $\varepsilon$ ) от числа связей ( $N$ ) при различных параметрах несоизмерности  $\gamma$  и энергетических параметрах  $z$ . Видно, что при увеличении  $N$  происходит смена конфигураций основного состояния. Например, если  $\gamma = 1.1$  (см. рис. 4, а) и  $z = 0.030$ , то при переходе от  $N = 12$  к  $N = 13$  «жесткая» цепочка резко растягивается (или разрывается). А если  $\gamma = 0.9$  (см. рис. 4, с), при тех же параметрах системы происходит резкое сжатие.

2. С увеличением исходной несоизмерности и при образовании достаточно сильных связей цепочка – подложка вероятность фрагментации резко возрастает. Например,



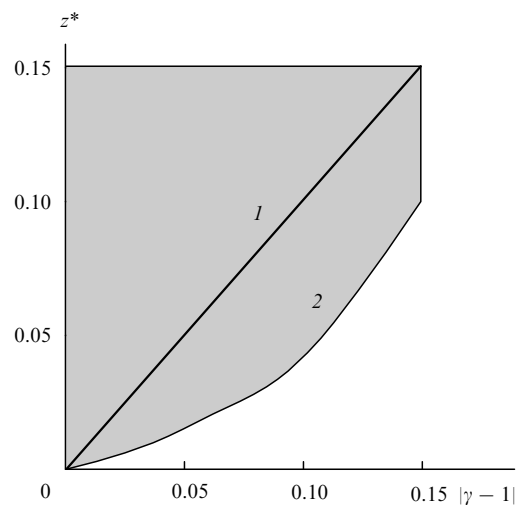
**Рис. 4.** Зависимости максимальной относительной деформации ( $\delta$ ) связи в цепочке в основном состоянии (*a, c, e*) и энергии на одну степень свободы (*ε*) системы (*b, d, f*) от числа связей ( $N$ ) в цепочке для  $z < z^*$  и  $\gamma = 1.1$  (*a, b*);  $0.9$  (*c, d*);  $0.6$  (*e, f*).<sup>65</sup> Пояснения см. в тексте.

если  $\gamma = 0.6$  (см. рис. 4, *e*), деформация одной связи достигает 20% уже при  $z = 0.15$ .

3. Для цепочек любой жесткости при данной несоразмерности цепочки и подложки существует такое значение энергетического параметра  $z^*$ , что при  $z > z^*$  система находится в основном состоянии (соответствующем соотношению 1 : 1), т.е.  $\gamma = 1.0$  (рис. 5).

4. Возбужденные метастабильные состояния системы (конформеры) также обладают некоторыми интересными особенностями. Расчеты показали, что эти состояния должны быть весьма устойчивыми. Образование зон сжатия или растяжения в несоразмерных системах происходит так же, как и в соразмерных ( $\gamma = 1.0$ ). Это обстоятельство позволяет утверждать, что деформация и фрагментация субструктур в реальных эвтектических сплавах в большой степени зависят от условий синтеза (кристаллизации).

5. Предложенная одномерная модель дает ответ на вопрос о механизмах механохимических воздействий на взаимодействующие субструктуры. Предварительное продольное сжатие или растяжение цепочки влияет на параметр несоразмерности  $\gamma$ , а силы, действующие в перпендикулярном направлении, — на параметр  $z$  (через зависимость величины  $A$  от расстояния цепочка – подложка). Указанные изме-



**Рис. 5.** Оценочная (1) и рассчитанная (2) зависимости  $z^*$  от  $\gamma$ . Заштрихована область, в которой основное состояние цепочки имеет конфигурацию 1 : 1.<sup>65</sup>

нения могут приводить к образованию супраструктуры в метастабильном состоянии для невозмущенных  $\gamma$  и  $z$ .

Хотя эти выводы сделаны на основании данных далеко не завершенных исследований, можно полагать, что они существенны для понимания механизмов формирования эвтектических супраструктур из элементов, в предельном случае несоизмеримых по всем трем кристаллографическим направлениям.

Во-первых, как показывают расчеты, не может быть значительных различий при образовании ансамблей из несоизмеримых и соизмеримых элементов, если условия синтеза предполагают наличие возбужденных состояний. Это еще один аргумент в пользу необязательности топологического и геометрического соответствия «гостя» и «хозяина», а следовательно, возможности отнесения эвтектик к объектам супрамолекулярной химии.

Во-вторых, можно проследить за изменениями параметров модели (пока одномерной) в зависимости от внешних условий (влияние температуры на потенциал взаимодействия, жесткость и энергии связей, механические воздействия и т.д.)

В-третьих, установлен механизм фрагментации взаимодействующих несоизмеримых субструктур, т.е. образования термодинамически устойчивых нанокомпозитов. Выводы, сделанные для одномерной модели, по нашему мнению, могут быть использованы для объяснения некоторых феноменологических результатов, полученных при исследовании эвтектических сплавов.

#### IV. Супрамолекулярная концепция в теории эвтектик

Как уже отмечалось, некоторая нечеткость определений в неорганической супрамолекулярной химии начинается с того, что в соответствии с существующей номенклатурой интеркалированные соединения «гость – хозяин» отнесены к твердым супрамолекулярным структурам. Таким образом, определение «соединение» приравнивается к определению «супрамолекулярный ансамбль». В то же время в химии твердого тела принято считать, что соединение имеет индивидуальную структуру. Мы полагаем, что возможен подход, снимающий эти неясности. Если при взаимодействии исходных субструктур происходит их разрушение и образуется новая, характерная для данного соединения структура, то нарушаются условия молекулярного распознавания и эти объекты выходят за рамки супрамолекулярной химии и обсуждаемых нами проблем. Но если энергии, выделившейся при взаимодействии исходных структурных элементов, не хватает для их радикальной перестройки, она может быть использована для создания различных вариантов супрамолекулярных ансамблей, которые структурно менее устойчивы. Мы считаем, что любые сплавы (эвтектики, твердые растворы и т.д.) могут представлять собой пример таких супрамолекулярных ансамблей. В этом и заключается предлагаемый нами подход. Эти ансамбли, безусловно, соответствуют принципу молекулярного распознавания, так как исходные структуры не разрушаются. Очевидно, что энергии Гиббса таких ансамблей должны зависеть от их архитектуры и взаимного расположения подрешеток. Например, от параметров несоизмеримости, жесткости, наличия дефектов и подобных факторов зависит большее или меньшее соблюдение принципа комплементарности. При синтезах в различных условиях (например, при неодинаковых температурных режимах затвердевания сплава) самоорганизация супраструктуры должна сопровождаться созданием иерархии разных вариантов ансамблей. Основной из них (обладающий самой низкой энергией в данных термодинамических условиях) должен соответствовать случаю предельной самоорга-

низации, все остальные будут неравновесными или метастабильными. При изменении условий синтеза энергетическая иерархия супраструктур должна меняться.

Организация супраструктур из несоизмеримых элементов может происходить по трем сценариям. В первом сценарии мы имеем дело с жесткими субструктурами, которые относительно слабо взаимодействуют друг с другом. Поскольку энергетические эффекты невелики, самоорганизация<sup>§</sup> также незначительна. В некотором приближении мы приходим к определению «механической смеси фаз», свойства которой аддитивно зависят от свойств составляющих структурных элементов.

Согласно второму сценарию, жесткость взаимодействующих субструктур или внешние механические воздействия компенсируют их незначительную несоизмеримость при формировании супраструктуры. В этом случае в образующейся супраструктуре должны возникать напряжения, ведущие к изменению морфологии кристаллов; может наблюдаться неаддитивность теплоемкости и некоторых других физико-химических свойств. Этот сценарий, вероятно, можно использовать для объяснения образования ограниченных твердых растворов. Уместно привести некоторые соображения авторов работы<sup>69</sup>, которые полагают, что области существования твердых растворов на фазовых диаграммах вследствие их неидеальности нельзя описать с позиций классической термодинамики. Это неравновесные фазы, а следовательно, при приближении системы к равновесию они должны распадаться. Уже давно было замечено, что в закаленном из области твердых растворов состоянии некоторые из сплавов оказываются распавшимися (образуется так называемая «твидовая», или модулированная, структура).<sup>70–73</sup> Авторы работы<sup>74</sup> интерпретировали это явление так: «Концентрация, при которой в данном растворе начинают проявляться заметные отклонения от идеальности, сильно зависит от природы образующих его веществ. Растворы, для которых отклонения от идеальности невозможно заметить на протяжении всего интервала концентраций, исключительно редки и встречаются только тогда, когда компоненты обладают сходным химическим строением, имеют близкие термодинамические характеристики, близкие атомные размеры, одинаковую кристаллическую структуру и т.д. Если атомы различаются по своим размерам более чем на 14%, то твердый раствор не может образоваться, так как энергия деформации кристаллической решетки сильно возрастает». Указывается также, что если между компонентами существует «...только два типа взаимодействия — притяжение (тенденция к упорядочению) и отталкивание (тенденция к расслоению), то на фазовых диаграммах должны существовать два типа областей, на которых проявляются эти тенденции».<sup>74,75</sup> В работах<sup>76,77</sup> рассмотрены термодинамические, кинетические и морфологические аспекты процессов распада твердых растворов замещения, имеющих либо положительное, либо отрицательное значение энергии упорядочения. С использованием модели релаксации свободной энергии для случаев расслоения и упорядочения разработан<sup>76</sup> метод компьютерного моделирования таких превращений, включающий расчет эффектов индуцированных упругих напряжений.

Таким образом, обсуждаемые в настоящем обзоре проблемы — возможность самоорганизации и образование дефектов в системах с взаимодействующими несоизмеримыми структурными элементами — напрямую связаны не только с эвтектическими сплавами, но и с твердыми раство-

<sup>§</sup> Термины «самоорганизация» («self-organisation») и «самосборка» («self-assembling»), их смысл и различия активно обсуждаются в литературе. Описаны также случаи, когда исходные компоненты имеют различные параметры несоизмеримости и жесткости.<sup>67,68</sup>

рами. На основании приведенных данных можно полагать, что различие между эвтектическим типом образования сплава в бинарной системе и образованием твердого раствора заключается в следующем.

При небольшой несоразмерности расплавленные компоненты А и В взаимно растворяются. Выделению тепловой энергии, определяющей условия образования раствора, могут способствовать механические воздействия (так, экспериментально показано,<sup>78</sup> что они позволяют резко расширить концентрационные области существования однофазных сплавов; сообщалось также<sup>49, 50</sup> о механохимическом синтезе метастабильных твердых растворов из эвтектических фаз). Если компоненты А и В обладают более значительной несоразмерностью и не взаимодействуют друг с другом (отрицательная энергия упорядочения), то они расслаиваются.

Однако если компоненты А и В взаимодействуют, полезно рассмотреть третий сценарий, который связан с механизмами структурной компенсации при активной самоорганизации ансамблей, состоящих из несоразмерных субструктур, в эвтектических сплавах. Имеются в виду случаи, когда потенциал взаимодействия субструктур достаточно велик и их жесткость и несоразмерность приводят к критическим деформациям или к фрагментации одной из субструктур. Образование ансамблей может сопровождаться возникновением различных дефектов, нанокомпозитных структур, неаддитивностью свойств, морфологическими изменениями при росте кристаллов.

Разумеется, эвтектические супрамолекулярные ансамбли формируются как неавтономные фазы — фазы, образующиеся вблизи контактной поверхности взаимодействующих субструктур. Но, в принципе, эта «неавтономность» может в определенных условиях перейти в организацию структуры по типу твердого раствора. Таким образом, предложенная концепция дает возможность легко преодолеть разрыв между понятиями «эвтектика» и «твердый раствор». Естественно, неавтономные фазы в расплавленном и твердом состоянии будут различными, так как процессы самоорганизации субструктур в значительной степени зависят от температуры (изменяются параметры кристаллической решетки,<sup>79</sup> энергии связей, межатомные расстояния,<sup>2</sup> жесткость). Следовательно, так же как и в случае твердых растворов, основные состояния супрамолекулярной системы и набор возбужденных состояний являются функциями температуры. По нашему мнению, оценка изменений параметров системы в предлагаемой одномерной теоретической модели позволит предсказать особенности эвтектических супраструктур, образовавшихся в режиме закалки. Как уже отмечалось, вследствие термодинамической устойчивости конформеров сплавы, полученные в режиме закалки, способны сохранять структуру ансамблей, сформированных при высокой температуре, на протяжении неопределенно долгого времени. Устойчивость эвтектических супраструктур обуславливает необходимость постоянства их состава и определенных температур плавления — затвердевания. С учетом того что взаимодействие несоразмерных структурных элементов связано с деформациями связей, а при определенных условиях суммарное число дефектов в неавтономной фазе должно быть приблизительно постоянным, достаточно просто объяснить легкоплавкость эвтектик и их особые физико-химические свойства.

Как показали измерения значений теплоемкости и определение ее температурных зависимостей для ряда оксидных эвтектических сплавов, в каждой системе роль этих неавтономных фаз различна. Изучена система GaSe–GaSe<sub>1.5</sub> в концентрационном диапазоне 50–60% Se, в котором реализуется область гомогенности моноселенида галлия и простая эвтектика.<sup>80</sup> Для этого использовали закаленные из расплава

и медленно охлажденные образцы. Температурная зависимость теплоемкости подробно исследована нами<sup>81</sup> для систем PbO–ZnO (эвтектика 89 мол.% ZnO,  $T_{пл} = 1134$  K),<sup>82</sup> PbO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (эвтектика 95 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $T_{пл} = 1103$  K)<sup>48</sup> и MoO<sub>3</sub>–PbO (эвтектика 59 мол.% MoO<sub>3</sub>,  $T_{пл} = 933$  K).<sup>83</sup> Разработана специальная методика, позволяющая снизить погрешность измерений теплоемкости приблизительно до 0.5%, изучены кристаллографические характеристики субструктур и эвтектических сплавов. Оказалось, что, так же как и в случае мисфитных соединений, теплоемкость эвтектик отклоняется в сторону увеличения от значения, рассчитанного по аддитивной схеме (для PbO–ZnO — на 4.0–4.5%, для PbO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PbO–MoO<sub>3</sub> — на 9–10%). Исследованы также температуры расстекловывания и кристаллизации в области эвтектических составов и в близких к ним концентрационных областях. Результаты этих работ указывают на то, что между структурами типа «гость – хозяин», подпадающими под определение супрамолекулярных соединений и отвечающими принципу молекулярного распознавания, и эвтектическими ансамблями не имеется существенных различий.

В рамках предлагаемой концепции легко объясняется ориентационное упорядочение в эвтектических сплавах (см. выше). Если система несоразмерна по двум или трем кристаллографическим направлениям и параметр несоразмерности  $\gamma$  по различным направлениям неодинаков, то при взаимодействии субструктур двух компонентов (А и В) в ходе самоорганизации ансамблей будут выбраны позиции, наиболее выгодные с энергетической точки зрения.

При механохимической обработке субструктур также могут быть изменены параметры системы, определяющие самоорганизацию ансамблей.

Наконец, используя предложенную концепцию, можно иначе представить механизмы модификации эвтектик посредством введения третьего компонента.

Известные описания квазиравновесной кристаллизации сплавов основаны на «генетической» связи диаграмм состояния эвтектик и твердых растворов. На рис. 6 представлена схема образования диаграммы состояния эвтектического типа при совмещении двух диаграмм состояния твердых растворов. По мнению авторов работы<sup>23</sup>, расплав эвтектического состава при температуре затвердевания ( $T_{cr}$ ) как бы находится на двух линиях ликвидуса. Жидкость находится в равновесии с твердой фазой состава  $C_1$  и другой твердой фазой состава  $C_2$ . Обе твердые фазы образуются из жидкости состава  $C_E$ , и такая смесь двух различных твердых фаз называется эвтектикой. Отметим, что «генетическая» связь между состоянием твердого раствора и эвтектическими образованиями согласуется с выводами предлагаемой теории. Вспомним, что результаты аналитического и численного

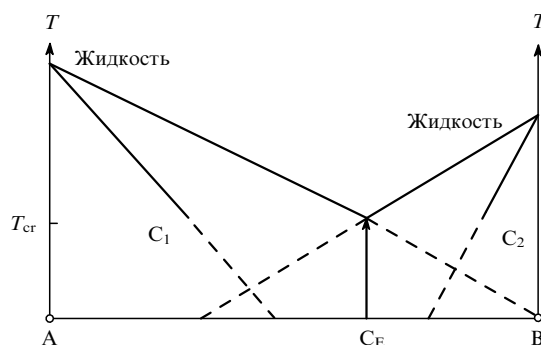


Рис. 6. Схема образования диаграммы состояния эвтектического типа при совмещении двух диаграмм состояния твердых растворов. Пояснения см. в тексте.<sup>23</sup>

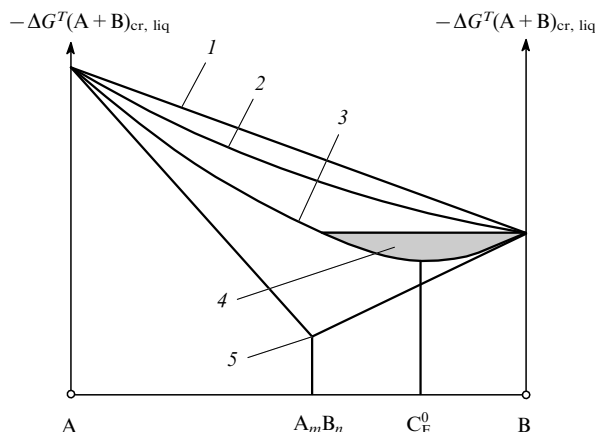


Рис. 7. Варианты взаимодействий в двухкомпонентной системе  $A + B$ .

1 — механическая смесь компонентов, 2 — ассоциированный раствор, 3 — супрамолекулярный ансамбль, 4 — область существования метастабильных конформеров ( $C_E^0$  — эвтектика, основное состояние), 5 — соединение индивидуальной структуры.

исследования статической одномерной модели Френкеля–Конторовой стирают резкие различия между соразмерными и несоразмерными субструктурами при образовании возбужденных состояний супраструктуры. Вместе с тем супрамолекулярная концепция, включающая эту теорию, сближает понятия «соединение» и «раствор», вводя между ними «супраструктурный эвтектический ансамбль».

Как показано на рис. 7, в зависимости от параметров системы и внешних воздействий в эвтектическом двухкомпонентном (состоящем из фаз  $A$  и  $B$ ) сплаве могут реализоваться различные варианты. Это может быть механическая смесь фаз (см. рис. 7, линия 1), ассоциированный раствор (кривая 2), супрамолекулярный ансамбль (кривая 3). Минимум потенциала соответствует основному состоянию. Наличие возбужденных состояний (конформеров; см. рис. 7, область 4) предполагает некоторую неопределенность состава и структуры ансамбля. Только при образовании соединения индивидуальной структуры (точка 5) могут иметь место точные концентрационные соотношения.

Можно утверждать, что предлагаемая супрамолекулярная концепция в теории эвтектик не отвергает классических представлений. Она отличается от них только тем, что абстрактные термодинамические критерии, такие как поверхностная энергия или поверхностное натяжение, заменены реальными параметрами взаимодействующих субструктур — несоразмерностью, жесткостью, потенциалом взаимодействия. Указанные параметры обычно не используются в супрамолекулярной химии, это — параметры статической модели Френкеля–Конторовой, которая предложена нами для описания вариантов самоорганизации систем, характеризующихся одномерной несоразмерностью.

Заметим также, что некоторые из употребляемых в данном обзоре понятий обсуждаются не впервые. Так, определения «ансамбль», «размерный фактор» и «кристаллографический фактор» использовали еще Юм-Розери и др.<sup>5</sup>

Можно ожидать, что дальнейшее развитие теоретических подходов (прежде всего развитие двумерной статической модели Френкеля–Конторовой для конечных систем), а также целенаправленные исследования зависимости параметров модели и структурных особенностей образующихся супраструктурных эвтектических ансамблей дадут возможность накопить информацию, позволяющую однозначно предсказывать свойства эвтектических сплавов.

## В. Заключение

Представленные в настоящем обзоре результаты свидетельствуют в пользу супрамолекулярной концепции в теории эвтектик. Основу этой концепции составляет положение о том, что в эвтектическом сплаве, содержащем автономные фазы  $A$  и  $B$  (в двухкомпонентной системе), необходимо учитывать взаимодействие этих фаз. Результатом такого взаимодействия может быть образование упорядоченных микрообластей (неавтономных фаз), подобных супрамолекулярным ансамблям. В зависимости от потенциала взаимодействия, несоразмерности кристаллических решеток субструктур  $A$  и  $B$ , их жесткости и протяженности, внешних механических воздействий могут быть созданы условия образования дефектных композитов — неавтономных фаз с измененными параметрами решеток. Существование таких фаз подтверждено литературными данными и экспериментальными результатами авторов настоящего обзора. Механизмы самоорганизации таких ансамблей обсуждены с привлечением одномерной статической модели Френкеля–Конторовой. Показано, что изменение параметров модели может привести к образованию ограниченных твердых растворов. Обсуждены взаимосвязи между механизмами образования и упорядочения в метастабильных твердых растворах и процессами формирования супрамолекулярных ансамблей в эвтектических сплавах. Наряду с основным состоянием неавтономной фазы (соответствующим максимальному уровню самоорганизации) образуется большое число близких по энергии возбужденных состояний (конформеров), переход которых в основное состояние должен быть кинетически затруднен. При малых потенциалах взаимодействия и значительной жесткости субструктур  $A$  и  $B$  эвтектический сплав по своим свойствам должен приближаться к механической смеси фаз. Особые свойства эвтектических сплавов, зависимость их структуры от условий синтеза (температуры, скорости охлаждения, механических воздействий) определяются количеством неавтономной фазы и степенью ее организации. Анализ работ, посвященных строению и свойствам эвтектических сплавов, позволяет считать, что предлагаемая концепция соответствует многочисленным феноменологическим данным и не противоречит классическим теоретическим представлениям.

Авторы выражают благодарность академику И.И.Моисееву за помощь в постановке задачи и в обсуждении данной проблемы и академику А.М.Кутепову за всестороннюю поддержку.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-32135, 02-03-32069 и 00-03-32583).

## Литература

1. Ю.Н.Таран. В кн. *Структура эвтектических сплавов*. Металлургия, Новосибирск, 1978. С. 124
2. В.М.Залкин. *Журн. физ. химии*, **58**, 1320 (1984)
3. А.В.Романова, А.Г.Ильинский. *Изв. АН СССР. Металлы*, **3**, 41 (1974)
4. А.А.Бочвар. В кн. *Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа*. ОНТИ, Москва; Ленинград, 1935. С. 44
5. W.Hume-Rothery, E.Anderson. *Philos. Mag.*, **5**, 383 (1960)
6. H.W.Weart, J.D.Mack. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **212**, 664 (1958)
7. F.L.Brady. *J. Inst. Met.*, **28**, 369 (1922)
8. A.M.Portevin. *J. Inst. Met.*, **29**, 239 (1923)
9. E.Scheil. *Z. Metallkd.*, **50**, 1313 (1959)
10. J.D.Hant, K.A.Jeckson. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**, 843 (1966)
11. J.W.Gibbs. *Collected Works*. Pergamon Press, New York, 1928
12. M.Volmer, N.Weber. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 277 (1922)

13. В.Д.Кузнецов. *Кристаллы и кристаллохимия*. Гос. изд-во технико-теорет. лит., Москва, 1953. С. 17
14. A.A.Wheeler, W.J.Boettinger, G.B.McFadden. *Phys. Rev. A*, **45**, 7424 (1992)
15. K.Kassner, C.Misbah, J.Müller, J.Kappey, P.Kohlert. *J. Cryst. Growth*, **225**, 289 (2001)
16. H.Emmerlich, K.Kassner, T.Ihle, A.Weiss. *J. Cryst. Growth*, **211**, 43 (2000)
17. А.П.Гуськов. *Докл. АН*, **366**, 436 (1999)
18. А.П.Гуськов. *Докл. АН*, **349**, 468 (1996)
19. A.Valance, C.Misbah, D.Temkin, K.Kassner. *Phys. Rev. E*, **48**, 1924 (1993)
20. M.Apel, B.Boettger, H.-J.Diepers, I.Steinbach. *J. Cryst. Growth*, **237–239** (Pt. 1), 154 (2002)
21. Z.Q.Bi, R.F.Sekerka. *Physica A*, **261**, 95 (1998)
22. Б.Чалмерс. В кн. *Теория затвердевания*. Металлургия, Москва, 1968. С. 194
23. У. Вайнгард. *Введение в физику кристаллизации металлов*. Мир, Москва, 1967. С. 11
24. K.A.Jackson, J.D.Hunt. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**, 1129 (1966)
25. R.W.Series, J.D.Hunt, K.A.Jackson. *J. Cryst. Growth*, **40**, 221 (1977)
26. P.Magnin, R.Trivedi. *Acta Metall. Mater.*, **39**, 453 (1991)
27. L.L.Zheng, D.J.Larson, H.Zhang. *J. Cryst. Growth*, **209**, 110 (2000)
28. S.R.Coriell, G.B.McFadden, W.F.Mitchell, B.T.Murray, J.B.Andrews, Y.Arikawa. *J. Cryst. Growth*, **224**, 145 (2001)
29. W.Wolczynski, B.Billia, K.Rabczak. *Mater. Sci. Forum*, **215–216**, 323 (1996)
30. C.Vives. *J. Cryst. Growth*, **173**, 541 (1997)
31. R.González-Cinca, L.Ramirez-Piscina, J.Casademunt, A.Hernández-Machado, T.Tóth-Katona, T.Börszönyi, Á.Buka. *J. Cryst. Growth*, **193**, 712 (1998)
32. F.Liu, X.Guo, G.Yang. *Mater. Res. Bull.*, **36**, 181 (2001)
33. K.Glasner. *Physica D*, **151**, 253 (2001)
34. D.I.Popov, L.L.Regel, W.R.Wilcox. *J. Cryst. Growth*, **209**, 181 (2000)
35. В.В.Подолinsky, В.Г.Дрыкин. *Журн. физ. химии*, **60**, 2596 (1986)
36. А.Р.Убеллоде. *Расплавленное состояние вещества*. Металлургия, Москва, 1982
37. Я.И.Дутчак, М.В.Кавич, П.И.Шевчук. *Укр. физ. журн.*, **22**, 822 (1977)
38. Г.В.Самсонов, Я.И.Дутчак, М.В.Кавич. *Докл. АН УССР. Сер. А*, **5**, 445 (1976)
39. В.М.Косевич, В.М.Иевлев, Л.С.Палатник. В кн. *Структура межкристаллитных границ*. Металлургия, Москва, 1980. С. 256
40. R.W.Kraft. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **224**, 65 (1962)
41. А.В.Романова, Б.А.Мельник. *Изв. АН СССР. Металлы*, **4**, 875 (1974)
42. Я.И.Дутчак, Н.М.Клым, С.И.Мудрый. *Журн. физ. химии*, **54**, 875 (1980)
43. M.Weber, S.Steeb, P.Z.Lampater. *Z. Naturforsch., A*, **34**, 1298 (1979)
44. Н.М.Клым, В.С.Френчко, В.И.Гольчак. *Журн. физ. химии*, **52**, 52 (1978)
45. И.А.Ватолин. В кн. *Физико-химические основы процессов производства стали*. Наука, Москва, 1979. С. 18
46. И.А.Ватолин, Э.А.Пастухов. В кн. *Дифракционные исследования строения расплавов*. Наука, Москва, 1980. С. 180
47. Л.Ф.Козин, Р.Ш.Нигметова, М.В.Дергачева. В кн. *Термодинамика амальгамных систем*. Наука, Алма-Ата, 1977. С. 262
48. Ю.Л.Сапожников, А.Г.Титова. *Неорг. материалы*, **9**, 1644 (1973)
49. T.F.Grigorieva, A.P.Barinova, V.V.Boldyrev, E.Yu.Ivanov. *Solid State Ionics*, **101–103**, 17 (1997)
50. Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. *Успехи химии*, **70**, 52 (2001)
51. А.Н.Антипин, С.Ф.Важенин. *Электрохимия расплавленных солей*. Гос. науч.-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, Москва, 1964
52. В.Б.Моталов, А.М.Погребной, Л.С.Кудин. *Журн. физ. химии*, **75**, 1547 (2001)
53. В.Б.Моталов, Л.С.Кудин, А.М.Погребной. В кн. *Тезисы докладов XIV международной конференции по химической термодинамике*. С.-Петербург, 2002. С. 74
54. П.А.Ребиндер, Э.С.Липман. В кн. *Исследования в области поверхностных явлений*. ОНТИ, Москва, 1936. С. 225
55. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
56. A.Muller, H.Reuter, S.Dillinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2328 (1995)
57. R.Schöhlhorn. In *Inclusion Compounds. Vol. 1*. (Ed. J.L.Atwood). Academic Press, London, 1984. P. 249
58. В.С.Первов, В.В.Волков, А.Т.Фалькенгоф, Е.В.Махонина, Н.В.Елизарова. *Неорг. материалы*, **32**, 675 (1996)
59. V.S.Pervov, E.V.Makhonina, V.V.Volkov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 935 (2000)
60. А.В.Прокофьев. *Информ. бюл. РФФИ*, **6**, 107 (1998)
61. В.С.Первов, Е.В.Махонина. *Успехи химии*, **69**, 528 (2000)
62. U.Brückner, A.I.Епишин, G.Nolze. *Металловедение*, (5), 13 (2000)
63. В.С.Первов, Ж.В.Доброхотова, Е.В.Махонина, В.В.Волков, В.М.Новоторцев. *Неорг. материалы*, **38**, 347 (2002)
64. И.Д.Михейкин, М.Ю.Кузнецов, Е.В.Махонина, В.С.Первов. *Докл. АН*, **376**, 785 (2001)
65. I.D.Mikheikin, M.Yu.Kuznetsov, E.V.Makhonina, V.S.Pervov. *J. Mater. Synth. Proc.*, **10**, 53 (2002)
66. Я.И.Френкель, Т.А.Конторова. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **8**, 89 (1938)
67. C.L.D.Gibb, B.C.Gibb. *J. Supramol. Chem.*, **1**, 39 (2001)
68. V.G.Machado, P.W.Baxter, J.-M.Lehn. <http://preprint.chemweb.com/inorgchem/0107001>
69. Ю.И.Устиновщиков, И.Н.Шабанова, Б.Е.Пушкарев, И.А.Игумнов. *Материаловедение*, (5), 27 (2000)
70. V.A.Phillips, L.E.Tarner. *Acta Metall.*, **21**, 441 (1973)
71. D.E.Laughlin, J.W.Cahn. *Acta Metall.*, **23**, 329 (1975)
72. A.J.Ardell, R.B.Nicholson. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1793 (1966)
73. D.E.Laughlin. *Acta Metall.*, **24**, 53 (1976)
74. В.М.Глазов, Л.М.Павлова. *Химическая термодинамика и фазовые равновесия*. Металлургия, Москва, 1981
75. *Физическое материаловедение. Т. 2. Гл. 10.* (Под ред. Р.П.Каца, П.Т.Хаазена). Металлургия, Москва, 1987
76. Ю.И.Устиновщиков, Б.Е.Пушкарев, В.П.Корецкий. *Материаловедение*, (10), 2 (2000)
77. Y.Ustinovshikov, B.Pushkarev, I.Igumnov. *J. Mater. Sci.*, **37**, 2031 (2002)
78. V.V.Tcherdyntsev, S.D.Kaloshkin, I.A.Tomilin, E.V.Shelekhov, Yu.V.Balochin. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 139 (1999)
79. Б.А.Баум. *Металлические жидкости*. Наука, Москва, 1979
80. A.Yu.Zavrazhnov, D.N.Turchen, Eu.G.Goncharov, V.P.Zlomanov. *J. Phase Equilib.*, **22**, 482 (2001)
81. V.S.Pervov, E.V.Makhonina, Zh.V.Dobrokhotova, I.D.Mikheikin, A.Yu.Zavrazhnov. In *Summaries of 15th International Congress of Chemical and Process Engineering*. Prague, 2002. P3.131
82. M.P.Bauleke, K.O.MacDowell. *J. Ceram. Soc.*, **47**, 243 (1963)
83. Г.А.Бухалова, В.М.Манаков, В.Т.Мальцев. *Журн. неорг. химии*, **19**, 88 (1974)

## SUPRAMOLECULAR ENSEMBLES IN EUTECTIC ALLOYS

**V.S.Pervov, I.D.Mikheikin, E.V.Makhonina, V.D.Butskii***Moscow State University of Engineering Ecology**21/4, Ul. St. Basmannaya, 105066 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)261-4961**N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences**31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-2062*

The key theses of the theory of eutectics are analysed and the most essential results concerning eutectic alloys in inorganic compounds are surveyed. Evidence is presented supporting the supramolecular concept of eutectics which takes into account the interaction of incommensurate substructures and discloses the mechanisms of formation of supramolecular eutectic ensembles in boundary regions («non-autonomous phases»). Using the static one-dimensional Frenkel – Kontorova model for finite systems, it is demonstrated that describing these mechanisms in terms of supramolecular chemistry simplifies the analysis of the behaviour of inorganic eutectic systems during crystallisation under conditions both close to and far from equilibrium, including those of quenching or external treatment. The proposed concept bridges the gaps between the notions «compound», «eutectics» and «solution» in physicochemical analysis.

Bibliography — 83 references.

*Received 23rd October 2002*