Физика кристаллизации. Выпуск 10. Калинин, 1987. C. 92-97

-92-

УДК 548.5

Г.В.Руссо,

С.В.Чебанов

(Ленинградский госуниверситет)

**ПРИМЕСИ В ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ: ОБЩЕМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

Целью статьи является рассмотрение морфологических проблем, связанных с представлениями о примесях, и прежде всего уяснение того, что такое примесь. На этой основе развивается концепция непредсказуемости макроскопических последствий включения в кристаллы единичных частиц инородной природы. Для достижения задачи привлекаются анализ опытных данных и рассмотрение статистических теорий.

В химии вещество противопоставляется смеси, причем подчеркивается, что в природе существуют только смеси. В этом смысле представления об особо чистых веществах являются тавтологией, по крайней мере для химика. Другое дело – технологический подход: в этом случае под чистыми или особо чистыми веществами понимаются смеси, в которых содержание одного из веществ приближается к ста процентам, а наличие других веществ не препятствует использованию данного вещества. Технологическими целями определяется интерес к "особо чистым" веществам, причем возникает потребность в веществах со все большей степенью чистоты с тем, чтобы получать хорошую воспроизводимостъ эффектов, используемых в технических устройствах. Однако, как будет показано далее, подойдя к определенному рубежу, специалисты по выращиванию кристаллов должны будут столкнуться с принципиально новыми трудностями: начиная с некоторой величины содержания примесей, свойства кристаллов получаемых веществ должны оказываться невоспроизводимыми, флюктуации величин их характеристик будут неопределенно большими.

Обсуждаемый вопрос имеет две стороны – химическую и кристаллографическую: многие вещества получаются в кристаллическом состоянии и используются в технике в виде кристаллов. Более того, понятие вещества является некоторой абстракцией точно так же, как является абстракцией и само представление о кристалле. С позиций морфологического подхода, развитого в предыдущих работах [1,2], как вещество, так и кристалл являются формами, которые доступны

- 93-

умозрению. Эмпирической же данностью является знлогия, конкретно – вещество в кристаллическом состоянии.

С позиций морфологии индивид может рассматриваться как фигура воплощения формы. В фигуре могут быть выделены разнородные структурные элементы и подсчитано их число. Принимая во внимание, что индивид является воплощением формы, которой присуща целостность, можно говорить и об относительной целостности индивида. Известно, что распределение компонентов целостной системы мажет быть описано распределением Ципфа [3]. Из его свойств следует, что всякое целостное образование содержит достаточно большое число уникальных компонентов, причем утверждается, что эти компоненты выполняют важную для целого роль.

Сформулированные выводы основываются на следующих положениях.

Во-первых, замечено, что классификации, которые рассматриваются как наиболее удачные, содержат не равное число классов низшего ранга. Во-вторых, в том случае, если классификация элементов рассматривается как удовлетворительная, то оказывается, что число элементов, выступающих в качестве компонентов некоторой целостной, относительно замкнутой системы, распределено по гиперболического типу. Выбор такой системы не всегда очевиден, поскольку при этом важна именно целостность системы, а не ее объем – при увеличении объема не всегда происходит стабилизация распределения. В связи с этим выдвигается представление о ципфовских объемах – объемах, соответствующих таким фрагментам реальности, для которых выполняется распределение Ципфа и которые можно интерпретировать как целостные [4].

Теоретически класс распределений, к которому относится и распределение Ципфа, можно вывести на основании принципа экстремальности симметрии, приняв, что природные системы характеризуются максимальной асимметрией [5]. Тогда, рассматривая не только интересующее нас распределение элементов по классам, но и дополнительное к нему коразбиение, каждый элемент которого содержит не более одного элемента из классов распределения, и ища класс распределений, которые будут обладать максимальным произведением асимметрии разбиения и коразбиения, получаем класс распределений, к которому относится и распределение Ципфа.

С позиций этой концепции отклонения от распределения могут интерпретироваться как следствие того, что I) выбрана не целостная система, а какой-то ее фрагмент или совокупность фрагментов разных систем; 2) плохо проведена классификация компонентов;

-94-

3) в системе нет лимитирующей структуры. Установление всех перечисленных условий весьма затруднительно, а поэтому против данного подхода выдвигается ряд аргументов, которые, однако, не могут являться безусловным его опровержением. К числу таких возражений относятся указания на отклонения от распределения Ципфа в случае оперирования с особо "хорошими" классификациями (например, кларковый состав, распределение кристаллов минералов по видам симметрии – [6]).

Вместе с тем все возражения касаются лишь аналитической формы описания обсуждаемых распределений. Противники развиваемого подхода предлагают рассматривать суммарное распределение как составное, описывая низкочастотные элементы особым распределением [7]. Концепция, связанная с рассмотрением экстремальности лимитационной структуры, интересна тем, что предлагает физическую интерпретацию резкой неравночисленности элементов в некоторой системе. При этом предполагается, что единичные элементы могут играть очень важную роль в системе.

После изложения теоретических концепций можно перейти к интерпретациям, связанным с кристаллизацией особо чистых веществ. В качестве индивидов в этом случае могут выступать кристаллы – для тех веществ, для которых нецелесообразно говорить о молекулах (например, металлов, солей), – и молекулы и кристаллы – для молекулярных кристаллов. В последнем случае существует два уровня индивидуальности.

На первый взгляд между молекулами и кристаллами существует принципиальная разница – молекула как индивид похожа на все остальные молекулы данного вещества и отлична от молекул других веществ по своему составу, в то время как любые два кристалла одного и того же вещества будут различаться по составу примесей.

В каком-то смысле это принципиально разные типы индивидов –индивиды-молекулы удовлетворяют закону постоянства состава, индивиды-кристаллы характеризуются переменным составом примесей. Однако границу этих двух типов индивидов можно размыть.

Во-первых, можно обратить внимание на изотопный состав молекул. Тогда две молекулы одного и того же вещества могут различаться изотопным составом того или иного элемента, и можно говорить о примеси определенного изотопа в молекуле, которая содержит несколько атомов данного элемента.

Во-вторых, рассматривая процессы гидратации и сольватации, видим, что частицы "основного" вещества связываются с разным

-95-

числом молекул растворителя, и эти комплексы, строго говоря, можно считать новыми химическими соединениями, индивидуальные веществами, поскольку взаимодействие с растворителем является химической реакцией. Другое дело, что частицы с разной степенью сольватации не могут быть выделены в чистом виде, а переход от одной степени сольватированности к другой осуществляется очень легко.

Сказанное о сольватации можно отнести к любым координационным соединениям. Если же учесть, что в принципе можно рассматривать неограниченно большое число координационных сфер, можно ввести различения частиц по особенностям строения мицелл, и мицеллы каждого типа рассматривать как вещество, отличное от другого.

Рассмотренный подход можно перенести и на исследование клатратов, полимеров. В этом случае структуры, состоящие из разного числа мономеров, должны считаться разными индивидуальными веществами. В принципе может оказаться, что практически каждую сложноорганизованную макромолекулярную структуру нужно будет рассматривать как индивидуальное вещество. Дня химика ясна неплодотворность такого подхода.

Рассмотрев ряд состояний вещества, о кристаллах можно говорить как об особом типе организации индивидуальности, который находится в одном ряду с коллоидами, клатратами, сольватированными частицами и т.д. Существенно при этом, что все такие формы существования вещества характеризуются тем, что возникающие индивиды – мицеллы, гидратированные частицы, макромолекулярные комплексы – построены из неоднородных частиц. Точно так же из неоднородных частиц построены и молекулы сложных веществ, и даже в состав молекул простых веществ входят разные изотопы. Одним словом, все формы существования многокомпонентных веществ в природе характеризуются разнородностью элементов, причем эта разнородность определяется не какими-то энтропийными, случайными причинами, а имеет закономерный характер. Одним из обоснований этого тезиса и является лимитационная интерпретация ципфовской природы распределения компонентов в целостной системе. Приводимое далее объяснение описанного ряда примеров позволяет рассматривать интерпретацию ципфовского или близкого к нему механизма распределения элементов по численности как соответствующее реальности. Обращает на себя внимание то, что при сольватации одна частица растворенного вещества окружена несколькими частицами растворителя и именно частица растворенного вещества является наиболее значимой в ходе формирования частицы раствора. Еще большее число частиц лигандов орга-

-96-

низуется единственной частицей комплексообразователя. С другой стороны, известен эффект значительного влияния малых примесей на свойства сплавов (легирование). Таким образом, сама но себе ситуация, когда малочисленные компоненты определяют характер событий, происходящих с большими ансамблями частиц, не является исключением. После рассмотренных примеров будет естественным аналогичное утверждение, сформулированное по отношению к кристаллам.

Итак, кристалл – индивид, в котором реализуется существование данного вещества. Он в каком-то отношении может быть уподоблен молекуле как индивиду другого уровня. Кристаллы одного и того же соединения могут рассматриваться как разные вещества – они обладают разными строением и величиной макромолекулярного комплекса. В этом комплексе частицы "основного" вещества находятся во взаимодействиях химического вида с другими частицами, интерпретируемыми как частицы примеси. Среди частиц есть как многочисленные, так и единичные.

Такие частицы могут принципиально влиять на свойства кристалла, менять его макроскопические характеристики.

Из этого утверждения может быть выведен ряд следствий, имеющих практическое значение. Во-первых, добиваясь исключительно высокой однородности состава кристалла, мы должны сталкиваться с ситуацией, когда будет увеличиваться число некондиционных кристаллов. Во-вторых, с чем более "чистым" веществом мы работаем, тем, начиная с определенного уровня очистки, большее влияние на свойства кристаллов начинают оказывать неконтролируемые примеси. В-третьих, достигнув некоторого предела очистки, мы столкнемся с ситуацией практической невозможности воспроизведения состава кристаллов. В то же время для техники зачастую достаточно лишь оптимизировать содержание примесей и не уменьшать его, а, например, замещать примесями, нейтральными для искомого свойства кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чебанов С.В. Представления о форме в естествознании и основания общей морфологии // Organilise vormi teooria (Теория органической формы). – Тарту, 1984. – С. 25–40.

2. Руссо Р.В., Чебанов С.В. Основные понятия кристалломорфологии в системе кристаллографических и морфологических дисциплин // Физика кристаллизации. – Калинин, 1985. – С. 113–123.

–97–

3. Zipf K. Human Behavior and the Principle of Least Effort. – Cambridge (Mass.), 1949. – 348 p.

4. Орлов Ю.К. О статистической структуре сообщений, оптимальных для человеческого восприятия // НТИ. Сер. 2. – 1970.– № 8.– С. 2– 16.

5. Арапов М.В., Ефимова Е.Н., Шрейдер Ю. А. О смысле ранговых распределений // НТИ. Сер. 2. –1975.–№ 1. – С. 9–20.

6. Трейвус Е.Б. Опыт построения ранговых кривых применительно к геолого–минералогическим объектам // Вестник ЛГУ. – 1985. – С. 80–85.

7. Мартыненко Г.Я. Некоторые закономерности концентрации и рассеяния элементов в лингвистических и других сложных системах // Структурная и прикладная лингвистика.– Л., 1980.– С. 63–79.