

# ТЕОРИЯ СТРУКТУР ЛИЗЕГАНГА

**Полежаев А.А.**

(Москва)

Структуры Лизеганга – яркий пример явления формообразования в химических системах. В настоящей работе будут рассмотрены физические механизмы, вызывающие их образование, рассмотрены существующие теоретические подходы и предложена модель, объясняющая не только простые, но и более сложные и редко наблюдаемые структуры.

## **Theory of Liesegang Patterns**

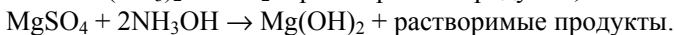
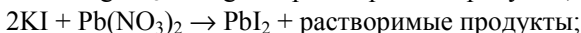
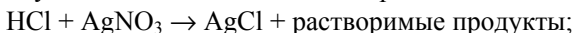
**Polezhaev A.A.**

(Moscow)

Liesegang patterns are a striking example of pattern formation phenomena in chemical systems. In the present paper physical mechanisms, causing their formation, as well as the existing theoretical approaches are considered and the model explaining besides simple patterns also complex and rarely observed ones is suggested.

### **1. Введение**

Образование структур, при выпадении в осадок вещества, образующегося в результате химической реакции, – явление, известное уже более века. С тех пор, как они впервые были описаны Лизегангом [1], их называют структурами или кольцами Лизеганга. В типичном эксперименте одно из исходных веществ диффундирует через гель и реагирует с другим, находящимся там, веществом, образуя нерастворимый осадок. Примеры используемых для этого химических реакций:



Эксперименты обычно проводятся либо в пробирке, либо в

чашке Петри. В первом случае один из реагентов первоначально растворен в геле и помещен в пробирку. Затем поверх наливается раствор другого реагента большей концентрации. В результате в области взаимодиффузии начинается образование осадка. Пространственное распределение осадка зависит от начальных концентраций исходных веществ, и часто осадок образуется не однородно в пространстве, а в форме полос, параллельных диффузионному фронту, разделенных свободными от осадка промежутками (Рис. 1А).

В чашке Петри как правило образуются концентрические кольца осадка, если концентрированный раствор одного из исходных веществ вносится в центр чашки, уже содержащей раствор другого вещества. В этих условиях волна химической реакции движется от центра к периферии чашки в результате диффузии внесенного вещества, оставляя позади себя четко разделенные кольца выпавшей в осадок соли [1] (Рис. 1В).

Иногда в тех же экспериментальных условиях наблюдаются более сложные структуры, такие, как дислокации колец в чашке Петри, спиральные структуры и «кольца Сатурна» в пробирке [2-4].

Возможный физический механизм, объясняющий образование структур Лизеганга, был впервые предложен Оствальдом в 1987 году [5]. Он основан на предположении о периодическом возникновении пересыщения в пространстве и времени и его влиянии на скорость зарождения твердой фазы. Тот же Оствальд позднее предложил механизм «обострения» осадка ("Ostwald ripening") – растворение малых и рост больших частиц (см., напр., [6]). Эти два механизма в настоящее время лежат в основе альтернативных подходов к теоретическому объяснению осадочных структур.

Теоретический интерес к структурам Лизеганга получил новый импульс в последние десятилетия, когда были получены новые экспериментальные результаты с использованием современных технических методов.

Следует отметить следующие новые экспериментальные результаты:

- Было показано, что частицы осадка присутствуют не только внутри полос, но и в промежутках между ними [7,8].

- Пространственные неоднородности в распределении осадка могут также возникать и в отсутствие концентрационных градиентов. К примеру, если раствор слаборастворимой соли приготавливается при высокой температуре, а затем охлаждается, осадок образует макроскопическую зернистую структуру, масштаб которой зависит от начальной концентрации соли и от количества добавленного геля [9-11].
- В условиях малой величины пересыщения и/или разности между начальными концентрациями исходных веществ формируются нерегулярные структуры [12-13].
- После начального образования полос осадка они постепенно эволюционируют во времени, включая реорганизацию в плоскости полос [8].

В настоящей работе будут рассмотрены основные физические механизмы, ответственные за возникновение наблюдаемых структур, а также обсуждены теоретические подходы к их объяснению. Будет также предложена модель, описывающая не только простые структуры Лизеганга, но и более сложные случаи, наблюдаемые в экспериментах.

## **2. Теоретические подходы к объяснению структур Лизеганга**

До сих пор не создано полной теории образования структур при выпадении осадка. Более того, все еще спорят о природе механизма, ответственного за их образование. Предложен ряд моделей для объяснения структур Лизеганга, которые грубо можно разбить на две группы: "post-nucleation" и "pre-nucleation theories".

Модели первой группы [14-20] исходят из предположения, что после первоначального однородного зарождения твердых частиц, макроскопическая структура формируется благодаря так называемой неустойчивости Лившица-Селезова [21], т.е. неустойчивости частиц относительно их размеров: крупные частицы растут за счет малых, которые при этом растворяются. Наиболее хорошо известной моделью этой группы является модель, разработанная Ортолевой (Ortoleva) с сотрудниками [14-18]. Следуя подходу Лившица и Селезова, они вводят функцию  $f$ , описывающую плотность частиц осадка в геометрическом простран-

стве и в пространстве их размеров  $(f(R, \mathbf{x})dRd\mathbf{x})$  – количество частиц с радиусом в интервале от  $R$  до  $R+dR$  в объеме  $d\mathbf{x}$ . Изменение этой функции описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial R}(v(c, R) \cdot f), \quad (1)$$

где  $v(c, R)$  – скорость роста (или растворения) частиц радиуса  $R$  в зависимости от концентрации соли  $c$ . Она может быть представлена в виде:

$$v = \alpha(c, R)[c - c_{cr}(R)],$$

где

$$c_{cr}(R) = c_{\infty}[1 + b(c, R)/R]. \quad (2)$$

Уравнение (1) с учетом (2) описывает эволюцию уже образовавшегося осадка. Таким образом, модели этого класса (post-nucleation) вполне успешно описывают хаотические структуры, наблюдаемые в неградиентных системах и способны объяснить эволюцию структур, возникающих в градиентных системах, но они не могут объяснить, каким образом возникают упорядоченные структуры типа полос или колец.

На этот вопрос отвечают модели второй группы (pre-nucleation), в которых предполагается, что макроскопическая структура является результатом волны пересыщения, которая приводит к выпадению осадка [21-29]. Модели этой группы по существу исходят из механизма, предложенного Оствальдом в 1897 г. [5], где предполагается повторяющееся появление пересыщения в пространстве и во времени, которое влияет на скорость зарождения твердых частиц и кинетику их роста. Как правило, во всех этих моделях рассматривается необратимая реакция  $A+B \rightarrow C$ . Изменение концентраций исходных реагентов  $a$  и  $b$  и соли  $c$  описывается следующими реакционно-диффузионными уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} &= D_1 \Delta a - kab, \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= D_2 \Delta b - kab, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_3 \Delta c + kab - u.$$

Здесь  $u$  – скорость образования осадка, и именно интерпретацией этого процесса и различаются предлагаемые модели. Есть две принципиальные возможности. Первая – это попытка описать зарождение и рост твердых частиц, используя методы классической атомистической теории. Одна из наиболее известных моделей этого типа была предложена Деэ [23]. В этом случае молярная концентрация осадка описывается следующим выражением:

$$f = (4\pi / 3v) \int_0^t J(x, t') \cdot r(x, t, t') dt'. \quad (4)$$

Скорость образования твердой фазы:

$$\begin{aligned} u &= \frac{\partial f}{\partial t} \\ &= (4\pi / 3v) J(x, t) \cdot r^3(x, t, t) \\ &\quad + (4\pi / v) \int_0^t J(x, t') \cdot r^2(x, t, t') \frac{\partial r}{\partial t}(x, t, t') dt'. \end{aligned} \quad (5)$$

Величины  $J$ ,  $r$  и  $r^* \equiv r(x, t, t)$  являются функциями пересыщения  $s = (c - c_\infty) / c_\infty$ . Скорость образования зародышей твердой фазы имеет вид  $J(s) = G(s)N(s)$ , где  $N$  – число критических зародышей, а  $G$  – скорость, с которой на них осаждаются молекулы продукта. Для этих функций были предложены следующие выражения [23], исходя из подходов, основанных на классической молекулярной физике:

$$\begin{aligned} N(s) &= c_\infty (1 + s) \exp(-4\pi\sigma r^* / 3k_B T), \\ G(s) &= (D_3 / d^2) [4\pi r^* d c_\infty (1 + s)], \\ r^*(s) &= w / \ln(1 + s), \\ \frac{\partial r}{\partial t} &= \gamma s. \end{aligned} \quad (6)$$

Хотя в этой модели и рассматривается рост твердых частиц,

она по-существу относится именно к классу “pre-nucleation” моделей, поскольку скорость роста твердых частиц в ней не зависит от их размеров, а лишь от величины пересыщения (см. последнее уравнение в (6)). В работе [30] была предпринята попытка улучшить эту модель, введя вместо последнего уравнения (6) зависимость скорости роста частиц от их размеров в духе “post-nucleation” моделей, описываемую уравнениями (2). Такая модель в принципе является наиболее полной и должна описывать всю совокупность наблюдаемых явлений, но в силу своей сложности (наличие интегро-дифференциального уравнения) практически не поддается аналитическому исследованию. Демонстрация же всех ее возможностей в численных экспериментах пока систематически не проведена.

Альтернативой такому атомистическому подходу является феноменологическое описание процесса образования осадка, в котором постулируется наличие критических пороговых концентраций соли, при которых начинаются те или иные процессы и, в частности происходит зарождение твердой фазы [22,26,29]. В простейшем случае весь осадок рассматривается как единое целое, при этом, естественно, выпадают из рассмотрения все процессы, связанные с перераспределением вещества между твердыми частицами. Однако, уже этого достаточно, чтобы объяснить образование регулярных структур Лизеганга. Несколько более сложная модель этого типа была предложена нами в работах [31,32], где мы попытались учесть также и “post-nucleation” явления, введя дискретную функцию распределения частиц по их размерам.

### 3. Феноменологическая модель структур Лизеганга

Вместо непрерывного распределения  $f$  рассмотрим дискретный набор размеров частиц  $f_i$ . В простейшем случае - это частицы только двух размеров: малые и большие. Малые частицы (далее мы их будем называть зародышами) способны возникать непосредственно в растворе соли, если ее концентрация  $c$  превышает некоторую критическую величину  $c_3$ , т.е. этим самым мы учитываем процесс образования зародышей. Кроме того, зародыши способны расти, если  $c$  превышает некоторую величину  $c_2$ , и тогда они переходят в большие частицы (просто частицы). Если же  $c < c_2$ , то зародыши растворяются. Частицы

же образуются в результате роста зародышей и сами могут расти, если  $c > c_1$ . Фактически  $c_1$  и  $c_2$  – это равновесные концентрации соли для больших и малых частиц, соответственно ( $c_3 > c_2 > c_1 \geq c_\infty$ ). Обозначим через  $f_1$  среднюю плотность твердой соли, приходящейся на зародыши (среднюю плотность можно представить как произведение плотности числа частиц на количество вещества в каждой из них).  $f_2$  – средняя плотность вещества в крупных частицах. Модель с учетом (2) имеет следующий общий вид:

$$u = \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial f_2}{\partial t},$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = v_1(c) + v_2(c)\partial f_1 - v_3(c)\partial f_1, \quad (7)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} = v_3(c)\partial f_1 + v_4(c)\partial f_2,$$

где

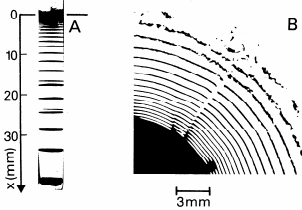
$$v_1 = \alpha(c - c_3) \cdot \theta(c - c_3),$$

$$v_2 = \beta(c - c_2),$$

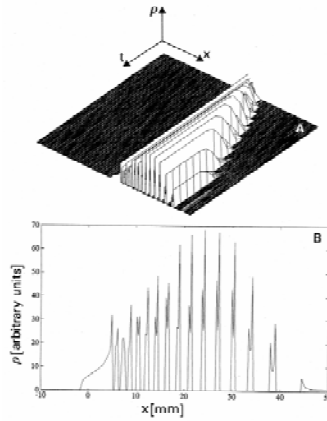
$$v_3 = \gamma(c - c_2) \cdot \theta(c - c_2),$$

$$v_4 = \delta(c - c_1) \cdot \theta(c - c_1).$$

Детали анализа модели (2), (7) и её применение для объяснения различных структур, наблюдаемых в экспериментах, можно найти в [31-32], здесь же мы приведем лишь несколько примеров.



**Рис. 1.** (А) Полосы осадка иодистого свинца в 1%-ном агаровом геле, наблюдаемые в пробирке. Начальные концентрации реагентов:  $[KI] = 0,17$  М,  $[Pb(NO_3)_2] = 0,009$  М. (В) Фрагмент концентрических колец осадка дихромата серебра в 5%-ном желатиновом геле в чашке Петри. Начальные концентрации:  $[AgNO_3] = 0,9$  М,  $[K_2Cr_2O_7] = 0,007$  М. (Предоставлено С.Мюллером.)



**Рис. 2.** Численный эксперимент для случая одномерных структур осадка. (А) Пространственно-временная эволюция распределения осадка  $f_2 = \rho$ . (В) Окончательное распределение  $\rho$ . Использувавшиеся параметры:  $L = 100$  мм (400 точек);  $A = 50$ ;  $B = 10$ ;  $c_1 = 1,1$ ;  $c_2 = c_3 = 1,5$ ;  $\alpha = 2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\beta = \gamma = 10^{-2}$ ;  $\delta = 2 \cdot 10^{-3}$ ;  $D_a = 9 \cdot 10^{-6}$ ;  $D_b = D_c = 6 \cdot 10^{-6}$ ;  $k = 10^{-4}$ .

### А. Квазиодномерные структуры осадка в пробирке

Как описывалось выше, если раствор одного из исходных веществ помещается поверх другого в пробирке, то в процессе взаимной диффузии возникает структура, образуемая выпадающей в осадок солью. Характер этой структуры зависит от конкретных экспериментальных условий, в особенности от начальных концентраций реагирующих веществ. В соответствии с [11], существенными параметрами, влияющими на структуру, являются разность начальных концентраций, и их произведение. Если их величины достаточно велики, образуется регулярная квазиодномерная последовательность параллельных четких полос. Типичный пример приведен на рис.1А.

При численном моделировании одномерной структуры мы исходили из экспериментально известного факта, что осадок образуется в той части пробирки, которая первоначально была



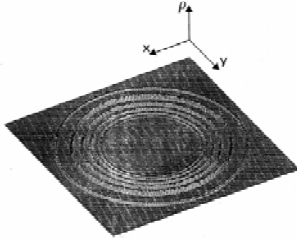
занята исходным веществом с меньшей начальной концентрацией. Таким образом, при численном моделировании использовался следующий подход: интервал разбивался на две половины; начальная величина  $a$  была равна  $A$  в левой половине и  $0$  – в правой, в то время как  $b$  было равно  $0$  в левой и  $B$  в правой половине интервала;  $A \gg B$ . В качестве граничных условий брались нулевые потоки всех диффундирующих веществ.

Типичный пример численного счета показан на рис.2. На рис.2А представлена пространственно-временная эволюция структуры, при этом профиль окончательного распределения осадка показан на рис.2В. Было проверено, что законы как временных, так и пространственных промежутков, т.е. постоянства отношений отрезков времени между появлениями соседних полос и расстояний между ними, выполняются вдоль основной части структуры, где нет существенного влияния границ. Наблюдаются некоторые нарушения этих законов в начале процесса и в его конце, когда волна достигает границы, что соответствует экспериментальным наблюдениям [11].

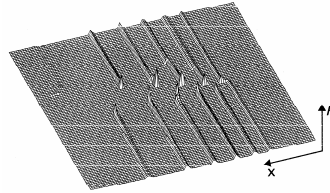
### **Б. Кольца Лизеганга в чашке Петри**

В классическом эксперименте, поставленном Лизегангом [1], раствор относительно низкой концентрации одного из исходных веществ помещался в чашку Петри, после чего концентрированный раствор другого вещества вносился в центр чашки. В процессе диффузии второго вещества и его реакции с первым, формируется последовательность концентрических колец выпадающей в осадок соли (фрагмент такой структуры показан на рис.1В).

Результат численного счета для этого случая показан на рис.3. Вычисления проводились на квадратной решетке  $200 \times 200$  точек при условии непроницаемости границ. В начальный момент величина  $b$  была везде равна  $B$ , в то время как  $a$  было равно  $A$  только в центральном пятне, занимающем 1% всей площади. Величины использовавшихся параметров приведены в подписи к рисунку.



**Рис. 3.** Численный эксперимент для случая двумерных структур осадка. Распределение плотности осадка  $\rho$  показано в плоскости  $(x, y)$ . Используемые параметры:  $L \cdot L = 50 \cdot 50$  mm;  $A = 200$ ;  $B = 5$ ;  $c_1 = 1, 1$ ;  $c_2 = c_3 = 2$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 10^{-2}$ ;  $\delta = 3 \cdot 10^{-3}$ ;  $D_a = D_b = D_c = 10^{-5}$ ;  $k = 10^{-4}$ .



**Рис. 4.** Численный эксперимент, демонстрирующий развитие дислокации полос осадка вдоль координаты  $x$ , возникшей из-за дефекта (сдвига) в начальном распределении уже сформировавшегося осадка.

### В. Радиальные дислокации

Иногда в тех же самых экспериментальных условиях наблюдается формирование не столь простых упорядоченных структур, как было описано выше. В большинстве случаев это вероятно обусловлено какими-либо возмущениями или нарушениями симметрии начальных условий, хотя по этому поводу до сих пор не получено систематических экспериментальных подтверждений. Один из наиболее частых примеров – это дислокации в кольцевых структурах, что проиллюстрировано на рис.1В. Это явление вполне может быть следствием незначительного отклонения от идеальной формы круга начального пятна вещества, внесенного в центр чашки.

Результат численного счета для этого случая показан на рис.4. Предполагалось, что в начальный момент уже существует полоса осадка со сдвигом в некотором месте (вычисления проводились на прямоугольной решетке). В соответствии с результатами счета, такой сдвиг порождает дислокации в структуре полос, если его величина сопоставима с расстоянием между полосами. В случае, показанном на рис.4, расстояние между полосами с самого начала велико, поэтому сдвиг, способный вызвать дислокации, тоже должен быть большим. В реальных экспериментах, где наблюдались дислокации, последние возникали на этапе, когда полосы были расположены очень близко друг от

друга, поэтому сдвиги или неоднородности, способные вызвать дислокации могли быть очень малыми.

#### **4. Обсуждение**

В настоящей работе проанализированы основные механизмы, ответственные за формирование пространственных структур при выпадении вещества в осадок (структур Лизеганга), а также предложена феноменологическая модель, описывающая образование не только простых одно- и двумерных осадочных структур, но и значительно более нетривиальных структур. Простые структуры типа полос или колец согласуются с законами пространственных и временных промежутков, соблюдающихся в большинстве экспериментов. Более сложные явления, такие как дислокации, спирали, эффекты зарождения осадка у поверхности сосуда, качественно верно воспроизводятся моделью (см. также [31,32]). Но, безусловно, остается ряд экспериментальных наблюдений, которые не могут быть объяснены моделью. Здесь можно перечислить развитие вторичных структур в плоскости уже сформировавшихся полос [8], обострение или даже расслоение полос с течением времени [12], стохастические структуры, образующиеся при низких начальных концентрациях [12].

Почему предложенная модель не способна описать эти явления? Ответ в том, что модель учитывает зависимость зарождения твердой фазы и кинетики роста частиц от величины пересыщения, но практически пренебрегает последующими событиями, а именно, перераспределением вещества между частицами. Таким образом, она легко объясняет упорядоченные структуры, обусловленные прохождением волны пересыщения, но оказывается неспособной объяснить структуры, формирующиеся после ее прохождения.

Безусловно, в принципе возможно также учесть и последующие после первичного выпадения осадка явления с длительными характерными временами, если рассмотреть не только два типа твердых частиц, а несколько типов частиц с разными размерами.

Есть еще одна возможность – рассмотреть не дискретную, а непрерывную функцию распределения размеров частиц и соответствующее кинетическое уравнение, в духе атомистического

подхода, описанного во второй главе. Такая модель безусловно объяснит весь круг наблюдаемых явлений, однако, ее разработка – это дело будущего.

### **Литература.**

1. Liesegang R.E. Naturwiss. Wochenschr. 11 (1896) 353.
2. Lloyd F.E., Moravek V. J. Phys. Chem. 35 (1931) 1512.
3. Hatschek E. Biochem. J. 14 (1920) 418.
4. Müller S.C., Kai S., Ross J. Science 216 (1982) 635.
5. Ostwald W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie (Engelmann, Leipzig, 1897).
6. Kahlweit M. Adv. Colloid Interf. Sci. 5 (1975) 1.
7. Kai S., Müller S.C., Ross J. J. Chem. Phys. 76 (1982) 1392.
8. Le Van M.E. Ross J. J. Phys Chem. 91 (1987) 6300.
9. Feinn D., Ortoleva P., Scalf W., Schmidt S., Wolf M. J. Chem. Phys. 69 (1978) 947.
10. Flicker M., Ross J. J. Chem. Phys. 60 (1974) 3458.
11. Müller S.C., Kai S., Ross J. J. Phys. Chem. 86 (1982) 4292.
12. Kai S., Müller S.C., Ross J. J. Phys. Chem. 87 (1983) 806.
13. Müller S.C., Kai S., Ross J. Science 216 (1982) 635.
14. Feeney R., Schmidt S.L., Strickholm P., Chadam J., Ortoleva P. J. Chem. Phys. 78 (1983) 1293.
15. Lovett R., Ortoleva P., Ross J. J. Chem. Phys. 69 (1978) 947.
16. Ortoleva P. Z. Phys. B 49 (1982) 149.
17. Ortoleva P. Physica 12 D (1984) 305.
18. Ortoleva P. In: Irreversible Phenomena and Dynamical Systems Analysis in Geosciences. (Eds.: C.Nicolis, G.Nicolis). Dordrecht: D.Reidel Publ. Co., 1987, p. 493.
19. Venzl G. J. Chem. Phys. 85 (1986) 1996.
20. Venzl G., Ross J. J. Chem. Phys. 77 (1982) 1308.
21. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. J.Phys.Chem.Solids 19 (1961) 35.
22. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Салганик Р.Л. ДАН СССР 140 (1962) 1281.
23. Dee G.T. Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 275.
24. Keller J.B. Rubinow S.I. J. Chem. Phys. 74 (1981) 5000.
25. Ortoleva P., Auchmuty G., Chadam J., Hettmer J., Merino E., Moore C.H. Physica 19 D (1986) 334.

26. Prager S. J. Chem. Phys. 25 (1956) 279.
27. Smith D.A. J. Chem. Phys. 81 (1984) 3102.
28. Sultan R., Ortoleva P., De Pasquale F., Tartaglia P. Earth-Science Reviews 29 (1990) 163.
29. Wagner C. J. Colloid Sci. 5 (1950) 85.
30. Chacron M., L'Heureux I. Phys. Lett. A (1999) 70.
31. Chernavskii D.S., Polezhaev A.A., Müller S.C. Physica D 54 (1991) 160.
32. Polezhaev A.A., Müller S.C. Chaos 4 (1994) 631.