Юров В.М., Гученко С.А.

Поверхностное натяжение и толщина поверхностного слоя глицина*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/lj-07-2019-76

idsp: ljournal-07-2019-76

Аннотация

В настоящей работе обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов на примере органического сегнетоэлектрика глицина. Поверхностный слой атомарно-гладкого кристалла состоит из двух слоев – d(I) и d(II). Слой толщиной при $h=d$ назван слоем (I), а слой при $h \approx 10d$ – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла. При $h \approx 10d$ начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. При $h=d$ в поверхностном слое происходит фазовый переход. Показано, что поверхностное натяжение играет важную роль в процессах кристаллизации островковых пленок. Показано, что толщина поверхностного слоя d(I) определяется одним фундаментальным параметром – атомным объемом элемента, который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева

Ключевые слова: поверхностное натяжение, поверхностный слой, глицин, атомный объем, размерная зависимость.

Abstract

This paper summarizes the model of the surface layer of atomically smooth metals proposed by us on the example of organic ferroelectric glycine. The surface layer of an atomically smooth crystal consists of two layers, d (I) and d (II). A layer with a thickness at $h = d$ is called a layer (I), and a layer at $h \approx 10d$ is called a layer (II) of an atomically smooth crystal. At $h \approx 10d$, the size dependence of the physical properties of the material begins to appear. When $h = d$, a phase transition occurs in the surface layer. It is shown that surface tension plays an important role in the crystallization of island films. It is shown that the thickness of the surface layer d (I) is determined by one fundamental parameter — the atomic volume of the element, which periodically changes in accordance with the table D.I. Mendeleev.

Keywords: surface tension, surface layer, glycine, atomic volume, size dependence.

Введение

Исследование микро- и нанодоменных структур в органические сегнетоэлектриках является одним из актуальных направлений физической химии твердого тела [1-3].

Глицин является простейшей аминокислотой и в сегнетоэлектрической β -фазе может служить модельным материалом для изучения доменной структуры и механизма переключения поляризации в органических сегнетоэлектриках [3]. При нормальных условиях глицин кристаллизуется в три различные полиморфные фазы: α , β и γ [4], которые различаются расположением цвиттер-ионов, связанных между собой водородными связями. Две полиморфные фазы глицина относятся к моноклинной группе симметрии (α – $P2_1/n$; β – $P2_1$), одна – к водородных связей образуют двойные антипараллельные слои, взаимодействие между слоями осуществляется исключительно посредством Ван-дер-Ваальсовых сил. В β -фазе одиночные параллельные полярные слои, связанные между собой водородными связями, формируют трехмерную сеть. В γ -фазе цвиттер-ионы образуют полярные спирали, связанные друг с другом в трехмерную полярную сеть [3].

Островковые пленки образуются в результате распада нестабильных тонких пленок на отдельные островки. Вопрос стабильности тонких пленок является фундаментальным [3, 5, 6]. В случае, когда капли раствора оказываются закреплены, при высыхании ее высота уменьшается до тех пор, пока капля не превращается в тонкую

метастабильную пленку. Если энергия силы поверхностного натяжения становится меньше или равна поверхностной энергии подложки, такие пленки жидкости теряют стабильность. Происходит одновременный разрыв пленки в нескольких местах [3]. Варьирование скорости испарения при кристаллизации из капель, скоростей охлаждения, кристаллизация из расплава, кристаллизация в порах и с использованием специально подобранных подложек может также приводить к получению метастабильных полиморфных модификаций [1].

Создание островковых пленок может быть использовано для создания элементов электрической памяти [7], нанотрубок и нанопроводов [8], нанокристаллов для оптических и магнитных устройств [9].

В настоящей статье показано как определять поверхностное натяжение глицина и его практическое использование.

Поверхностное натяжение глицина

Гиббс [10] рассматривал поверхностный слой как геометрическую, не имеющей толщины поверхность. Для термодинамики поверхностных явлений используется подход Ван-дер-Ваальса, Гуттенгейма, Русанова, в котором поверхностный слой рассматривается как слой конечной толщины [11]. По современным представлениям [12] под поверхностным слоем понимают сверхтонкую пленку, находящуюся в термодинамическом равновесии с кристаллической основой, структура и состав которой отличны от объемных.

В работе [13] обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Схематически эта модель представлена на рис. 1. Поверхностный слой атомарно-гладкого кристалла состоит из двух слоев – d(I) и d(II). Слой толщиной при $h=d$ назван слоем (I), а слой при $h \approx 10d$ – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла (рис. 1).

Рисунок 1 - Схематическое изображение поверхностного слоя

При $h \approx 10d$ начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. При $h=d$ в поверхностном слое происходит фазовый переход. Он сопровождается резкими изменениями физических свойств, например, прямой эффект Холла-Петча меняется на обратный [13], происходит релаксация и реконструкция поверхности [12] и т.д. Значения слоя d(I) для некоторых металлов приведены в таблице 1 в работе [13].

Таблица 1

Толщина поверхностного слоя (I) некоторых металлов [13]

M	d, нм	M	d, нм	M	d, нм	M	d, нм	M	d, нм	M	d, нм
Li	0,7	Sr	5,8	Sn	1,4	Cd	1,3	Fe	2,2	Gd	5,3
Na	1,5	Ba	6,2	Pb	1,8	Hg	0,6	Co	2,0	Tb	5,3
K	2,6	Al	1,5	Se	1,3	Cr	2,7	Ni	1,9	Dy	5,3
Rb	2,9	Ga	0,6	Te	2,5	Mo	4,6	Ce	3,8	Ho	5,5
Cs	3,6	In	1,1	Cu	1,6	W	5,8	Pr	4,2	Er	5,5
Be	1,3	Tl	1,9	Ag	2,2	Mn	2,0	Nd	4,5	Tm	5,2
Mg	2,2	Si	3,4	Au	2,3	Tc	3,6	Sm	4,4	Yb	4,6
Ca	4,9	Ge	2,8	Zn	1,1	Re	4,6	Eu	5,8	Lu	5,7

Анализ округленных данных таблицы 1 показывает, что число монослоев в слое $d(I)$ для большинства чистых металлов лежит в пределах 2-10 нм. Исключение составляют молибден, вольфрам, рений и РЗЭ-металлы. Экспериментально толщину $d(I)$ можно определить методом скользящих рентгеновских лучей. Так для золота и кремния получено [14] $d(I) = 2.4$ и 3.4 нм соответственно, что практически совпадает с табл. 1.

Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость физического свойства $A(r)$:

$$\begin{aligned} A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), & r \gg d \\ A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+r}\right), & r \leq d. \end{aligned} \quad (1)$$

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура.

В работе [13], а также [15], было показано, что с большой точностью выполняется соотношение:

$$\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m, \quad (3)$$

где T_m – температура плавления твердого тела (K).

Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. В координатах $A(r)/A_0 \sim 1/r$ получается прямая в соответствии с (1), тангенс которой дает d .

Беря в качестве температуры плавления глицина $T_m = 508$ К [1], по уравнению (3) получим $\sigma = 0.356$ Дж/м² ($\sigma = 0.210$ Дж/м² при $T = 300$ К). Сравним полученное значение с данными для некоторых подложек:

Таблица 2

Поверхностное натяжение некоторых веществ ($T = 300$ К) [16]

Кристалл	σ , Дж/м ²	Кристалл	σ , Дж/м ²	Кристалл	σ , Дж/м ²
LiCl	0,205	Fe ₂ O ₃	0,707	SnS	0,126
NaCl	0,158	SiO ₂	0,655	SiS ₂	0,519

Выше нами показано, что при LiCl-, NaCl- и SnS-подложках происходит одновременный разрыв пленки в нескольких местах [3]. Таким образом, поверхностное натяжение играет важную роль в процессах кристаллизации островковых пленок.

Существуют многочисленные теории поверхностного натяжения, описывающие взаимосвязь различных параметров структуры вещества и позволяющие оценить эти свойства. Наиболее простой является зависимость, отражающая взаимосвязь поверхностного натяжения с плотностью и атомной массой вещества (формула С.Н. Задумкина [17]): $\sigma = \alpha \rho / M$, где ρ – плотность, M – атомная масса, α – коэффициент, равный $7,87 \cdot 10^{-3}$ мДж/м². Уравнение (2) перепишем в виде:

$$\sigma = \frac{d \cdot R \cdot T}{2v} = \frac{\alpha}{v}. \quad (4)$$

Уравнение (4) формально совпадает с формулой С.Н. Задумкина: $\sigma = \alpha/v$, но она дает заниженный результат и не содержит зависимости от температуры.

Толщина поверхностного слоя глицина

Если подставить соотношение (3) в (2), то при $T = T_m$ получим:

$$d(I) = 0.17 \cdot 10^{-3} v. \quad (5)$$

Уравнение (5) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – атомным объемом элемента ($v = M/\rho$, M – молярная масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³)), который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева. Для глицина формула (1) дает: $d(I) = 8$ нм.

Используя параметр кристаллической решетки [3] просчитаем количество монослоев R в слое глицина $d(I)$.

Таблица 3 - Количество монослоев R в слое глицина $d(I)$

	Группа симметрии	a, Å	b, Å	c, Å	Число атомов, R
α -глицин	Моноклинная P21/n	5.1047	11.9720	5.4631	$a/b/c = 16/4/14$
β -глицин	Моноклинная P21	5.0932	6,2723	5.3852	$a/b/c = 16/13/15$
γ -глицин	Тригональная P31	7.0383	7.0383	5.4813	$a/b/c = 11/11/15$

Из таблицы 3 видно, что количество монослоев R в слое глицина $d(I)$ составляет ~ 11 – 15 постоянных решеток. Толщина сегнетоэлектрической доменной стенки, измеренная экспериментально с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [3], составляет несколько постоянных решетки, тогда как в ферромагнетиках толщина доменной стенки достигает порядка сотни постоянных решетки [18]. Это означает, что механические напряжения вблизи доменных стенок должны быть минимальны [19].

Заключение

В настоящей статье показано как определять с хорошей точностью поверхностное натяжение глицина (и других органических кристаллов) и их толщину поверхностного слоя. Было показано, что с большой точностью выполняется соотношение: $\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m$, где T_m – температура плавления твердого тела (К). Приведенное соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Полученное уравнение показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – атомным объемом элемента: $d(I) = 0.17 \cdot 10^{-3} v$ ($v = M/\rho$, M – молярная масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³)), который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева.

Благодарность

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0781.

1. Лосев Е.А. – Дис... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, 2014.
2. Эшова Г.Б. – Дис... канд. хим. наук. Душанбе: ТНУ, 2017.
3. Васильева Д.С. – Дис... канд. хим. наук. Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2018.
4. Goryainov S.V., Boldyreva E.V., Kolesnik E.N. // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 419. P. 496.
5. Thompson C.V // Annu. Rev. Mater. Res. 2012. Vol. 42. P. 399.
6. Harrington G.F., Campbell J.M., Christenson H.K. // Cryst. Growth Des. 2013. Vol. 13. P. 5062.
7. Chen, J.-H. // Electrochem. Solid State Lett. 2007. Vol. 10. P. 302.
8. Yun J. // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 1362.
9. Armelao L. // Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250. P. 1294.
10. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ. 1950.
11. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967.
12. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука. 2006.
13. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. □ Вып. 10. – С. 691.

-
14. Guo J. X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy, and Scattering Techniques. - Wiley-Vch. Verlag. 2010.
 15. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. вып. 2. – С. 1.
 16. Юров В.М., Портнов В.С., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Размерные эффекты и физические свойства малых частиц и тонких пленок. - Караганда: Изд-во Казахстанско-Российского ун-та, 2013.
 17. Задумкин С.Н. // Докл. АН СССР. 1957. Том 112. № 3. С. 453.
 18. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / пер. с англ. В.В. Леманова и Г.А. Смоленского. – Москва: Мир, 1981. (Lines M., Glass A. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, 1979.)
 19. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы / пер. с англ. Л.А. Фейгина и Б.К. Севастьянова под ред. Л.А. Шувалова. – Москва : Мир, 1965. (Jonah F., Shirane D. Ferroelectric crystals. Pergamon Press, Oxford, 1962).
-