

УДК 537.226.83, 539.233

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВОДЫ В ПОЛЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА СЛЮДЫ

В.С. Борисов

## PECULIARITIES OF POLARIZATION OF THIN WATER FILMS IN THE FIELD OF MICA CRYSTAL ACTIVE SURFACE

V.S. Borisov

В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование поляризационных процессов в тонких пленках воды, адсорбированной активной поверхностью кристалла слюды. С использованием модифицированной теории Кирквуда рассмотрена модель взаимодействия полярных молекул воды с полем поверхности кристалла. Сопоставление результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными позволило определить характеристики электрического поля поверхности кристалла и показало, что принятая теоретическая модель удовлетворительно описывает основные особенности поляризации тонких пленок воды.

Polarization processes in thin water films on the surface of mica crystal are analyzed in experimental and theoretical ways. Using a modified Kirkwood's theory a model of water molecules and the surface interaction is considered. Experimental data and theoretical calculations comparison allows to define parameters of the surface electric field and shows that the theoretical model used satisfactorily describes the main regularities of polarization processes in thin water films.

Слюда относится к классу силикатов и характеризуется совершенной спайностью – способностью раскалываться на тонкие пластинки с молекулярно ровной поверхностью [1]. При раскалывании кристалла слюды образуются расслоения, покрытые сеткой из хаотически расположенных ионов калия  $K^+$ , которые выступают в роли активных центров адсорбции полярных молекул воды из окружающей среды. В работе [1] получено, что поверхностная плотность заряда ионов калия на поверхности раскола очень велика и составляет около  $\sigma = 0.32 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ . Центры адсорбции являются источником экстремального электрического поля с напряженностью порядка  $10^9\text{--}10^{10} \text{ В/м}$ . Потенциальная энергия молекул адсорбированной воды в таком поле намного больше средней энергии их тепловых колебаний, поэтому под действием поля поверхности происходит изменение структуры водной пленки и, следовательно, ее диэлектрических свойств [2, 3]. Экспериментальные исследования [2], выполненные в Иркутском государственном университете, свидетельствуют о том, что диэлектрическая проницаемость (ДП) тонких пленок на слюдяной подложке зависит от их толщины. Однако данное явление не находило удовлетворительного количественного описания в рамках какой-либо теории. В данной работе была поставлена задача – теоретически объяснить наблюдаемые закономерности поляризации тонких водных пленок в поле активной поверхности кристалла слюды.

Для создания молекулярно ровной поверхности раскола в работе [2] использовались кристаллы мусковита, обладающие правильной кристаллической структурой. В раскол кристалла вводилась бидистиллированная вода, заполняющая внутренний объем кристалла тонкими пленками, толщина которых варьировалась от 0.17 мкм до 12.1 мкм. Толщина образцов измерялась гелий-неоновым лазерным интерферометром с точностью до 8 нм. Электрическая емкость образцов измерялась с погрешностью  $\pm 0.01 \text{ пФ}$  в направлении, перпендикулярном плоскости спайности, на частоте  $10^7 \text{ Гц}$  и при температуре

293 К. ДП пленочной воды  $\epsilon_f(h)$  вычислялась по измеренным емкостям кристалла с водой и без воды с учетом краевых эффектов. На рис. 1 представлен график экспериментально установленной зависимости  $\epsilon_f(h)$  для пленок с толщиной от 0.17 до 12.1 мкм.

Теоретический расчет ДП конденсированных сред, таких как полярные жидкости, достаточно сложен и требует привлечения методов численного моделирования. Исследование свойств воды затруднено тем фактом, что ее свойства в большей степени определяются не строением отдельной молекулы, а структурой связей между ними. В качестве теории, удовлетворительно описывающей поляризацию воды, в этой работе использована феноменологическая теория Кирквуда [4]. Эмпирическим параметром в этой теории является структурная константа  $g$ . ДП воды, согласно этой теории, определяется по формуле

$$\epsilon - 1 = \frac{9\epsilon}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{4\pi n}{3} \left[ \alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} g \right]. \quad (1)$$

Величину поляризуемости электронного смещения  $\alpha_e$  можно определить из формулы для молекулярной рефракции [4]

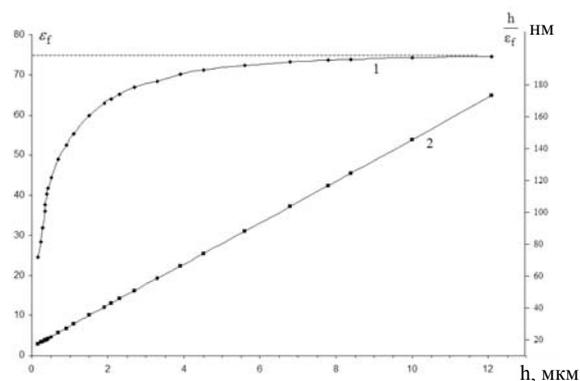


Рис. 1. Экспериментальная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_f$  и отношения  $h/\epsilon_f$  тонких водных пленок от их толщины. Кривая 1 –  $\epsilon_f$ . Кривая 2 –  $h/\epsilon_f$ .

$$\frac{v^2-1}{v^2+2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi n}{3} \alpha_e = A_e, \quad (2)$$

где  $M = 0.018$  кг/моль – молярная масса воды,  $\rho = 10^3$  кг/м<sup>3</sup> – ее плотность, а  $v = 1.32$  – показатель преломления воды в видимом диапазоне длин волн. Тогда из формулы (1) получаем значение  $A_e = 3.57$  см<sup>3</sup>/моль. Если в формуле Кирквуда дипольный момент молекулы воды формально положить равным нулю, то для ДП воды получаем значение  $\epsilon_e \approx 16.6$ , обусловленное лишь поляризацией электронного смещения. Экстраполяция экспериментальных данных в область нулевой толщины приводит к величине ДП, равной приблизительно 16.2.

В монографии [4] отмечено, что формула Кирквуда достаточно точно описывает температурный ход ДП жидкости, если экспериментально определен параметр  $g$ . Известно, что ДП объемной воды при низких частотах и температуре  $T = 293$  К равна  $\epsilon_0 \approx 80$ . Кроме того, дипольный момент молекулы воды  $\mu_0 = 6.13 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, а концентрация составляет  $n = 3.4 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup> при температуре  $T = 293$  К. Подставляя исходные данные в формулу (1), находим, что величина  $g$  равна 3.46. Основанием для последующих вычислений является предположение, что структурная константа не изменяется при вариации температуры.

Рассмотрим влияние активной поверхности раскола на адсорбированную воду. Суммарное электрическое поле  $F$ , создаваемое всеми ионами калия, направлено перпендикулярно поверхности и оказывает ориентирующее воздействие на молекулы воды пленки. Среднее значение  $\bar{\mu}_F$  проекции дипольного момента молекулы на направление поля  $F$  согласно [4] равно

$$\bar{\mu}_F = \mu_0 \cdot L(y_F), \quad (3)$$

где  $L(y) = \text{cth}(y) - 1/y$  – классическая функция Ланжевена,  $y_F = F/F_0$  и поле насыщения  $F_0 = kT/\mu_0$  составляет около  $6.5 \cdot 10^8$  В/м при температуре  $T=293$  К. Безразмерный параметр  $y_F$  определяет степень ориентационной устойчивости молекул относительно тепловых колебаний. Пленка воды в расколе кристалла слюды является существенно неоднородной по своим параметрам системой, поскольку  $y_F$  зависит от расстояния до поверхности.

Если поместить всю систему «слюда–вода» во внешнее поле измерительного прибора с напряженностью  $E$ , параллельное  $F$ , то значение  $\bar{\mu}_F$  изменится на величину  $\Delta\mu(E) = \bar{\mu}_{F+E} - \bar{\mu}_F$ . Поскольку  $E \ll F$ , можно произвести разложение в ряд этого выражения и вычислить поляризуемость  $\alpha_d(F)$  дипольно-ориентационной поляризации:

$$\alpha_d(F) = \frac{\partial \Delta\mu(E)}{\partial E} = \frac{\mu_0^2}{kT} L'(y_F). \quad (4)$$

Формулу Кирквуда можно обобщить на случай сильных полей  $F$  путем замены  $\mu_0^2/3kT$  в выражении (1) на  $\alpha_d(F)$ . В результате получаем выражение для ДП моно слоя воды, находящегося на расстоянии  $h$  от поверхности кристалла:

$$\epsilon - 1 = \frac{9\epsilon}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{4\pi n}{3} [\alpha_e + g\alpha_d(0)R(y_F)], \quad (5)$$

где  $R(y_F) = 3L'(y_F) = 3(1/y^2 - 1/sh^2y)$  – фактор вырождения, причем  $R(0) = 1$  и  $R(\infty) = 0$ . Вблизи поверхности кристалла, где поле очень велико,  $y_F \gg 1$  и  $R(y_F) \approx 0$ , т. е. эффективный дипольный момент молекул воды много меньше дипольного момента  $\mu_0$  в отсутствие поля: имеет место вырождение дипольно-ориентационной поляризации.

В соответствии с методикой проведения эксперимента пленка воды находится между двумя параллельными поверхностями кристалла слюды. Неоднородную пленку можно представить в виде совокупности последовательно соединенных плоских конденсаторов. ДП пленки воды запишется тогда в следующем виде

$$\frac{h}{\epsilon_f(h)} = 2 \int_0^{h/2} \frac{dh'}{\epsilon(h')}, \quad (6)$$

где  $\epsilon(h')$  определяется формулой (5), в которой  $y_F = y_F(h')$ . Если известна зависимость  $\epsilon_f(h)$ , то из (6) можно дифференцированием по  $h$  определить зависимости  $\epsilon_f(h)$ ,  $y_F(h)$  и  $F(h)$ . Таким образом, из известной экспериментальной зависимости ДП пленки от ее толщины можно определить напряженность поля  $F(h)$  поверхности кристалла на различных расстояниях. Допустим, что поле  $F$  меняется с расстоянием  $h$  как  $F(h) = F(0)\exp(-h/h_0)$ , где  $h_0$  – радиус действия поля поверхности. Введем обозначение  $F(0)/F_0 = f$  и построим графики зависимостей  $\epsilon_f(h)$  при  $f = 1, 3, 6, 9, 12$ . Вычисления по формулам (5) и (6) проведены в пакете Mathematica 5.0 и представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при увеличении толщины пленки ее ДП приближается к ДП объемной воды  $\epsilon = 80$ . ДП пленок малой толщины является линейной функцией  $h$ . Значение ДП  $\epsilon_f(0)$  граничной воды [2] зависит от активности поверхности, характеризуемой величиной  $f$ , и вычисляется по формуле (5). Чем больше напряженность поля  $F$ , тем меньше  $\epsilon_f(0)$ . В предельном случае  $F \rightarrow \infty$  происходит вырождение дипольно-ориентационной поляризации, а ДП граничной воды обусловлена поляризацией электронного смещения и составляет 16.6.

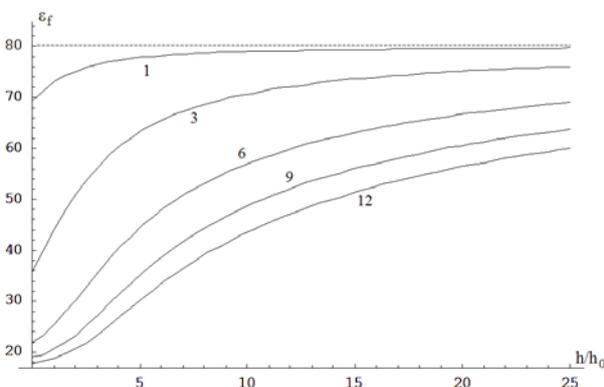


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость тонкой водной пленки толщины  $h$ , заключенной между двумя активными поверхностями при различной степени их активности  $f=1, 3, 6, 9, 12$ .

Формула Кирквуда приводит к результатам, хорошо согласующимся с опытом. Особенности поляризации тонких водных пленок, предсказываемые данной теорией, наблюдаются на опыте. Экспериментальные данные позволяют также определить радиус действия поля поверхности  $h_0$ . Вычислим значение  $f$ , исходя из представления об активной поверхности как о бесконечной равномерно заряженной плоскости. Поскольку поверхностная плотность заряда равна  $\sigma = 0.32 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$ , напряженность поля вблизи поверхности составляет  $F(0) = \sigma/2\varepsilon_0 = 1.8 \cdot 10^{10} \text{ В/м}$  и  $f = 27.8$ . Измерения показывают, что  $\varepsilon_d(h = 170 \text{ нм}) = 24.5$ . С другой стороны, согласно теоретическим расчетам  $\varepsilon_d(h/h_0 = 6.3) = 24.5$ . Отсюда следует, что  $h_0 = 170/6.3 \text{ нм} = 27 \text{ нм}$ . Значит, радиус действия поля поверхности кристалла составляет 27 нм. Данный вывод согласуется с положениями, изложенными в [3, 5].

В работе исследованы процессы поляризации тонких пленок воды, адсорбированной активной поверхностью раскола кристалла слюды. Введено понятие фактора вырождения и определена зависимость этого фактора от величины поля поверхности. Установлена зависимость ДП тонких пленок воды от их толщины и приведен метод определения поля поверхности на различных расстояниях от нее. Показано, что ДП граничной воды зависит от активности поверхности и может уменьшаться до 16.6 ед. ДП толстых пленок приближается к значению 80 ед., характерному для объемной воды. Сравнение

данных теории и опыта показывает, что напряженность поля активной поверхности кристалла слюды составляет  $1.8 \cdot 10^{10} \text{ В/м}$ , а радиус действия этого поля – 27 нм. Полученные результаты подтверждают сведения [1, 3, 6] о высокой активности поверхностей расслоений, полученных при раскалывании кристаллов слюды вдоль плоскости спайности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мецик М.С. Механические свойства кристаллов слюды. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 316 с.
2. Щербаченко Л.А. Дисс. д.т.н. Иркутск: ИГУ, 1993. 256 с.
3. Карнаков В.А., Ежова Я.В., Марчук С.Д. и др. Аномальные свойства адсорбированных пленок воды в слоистых силикатах // Физика твердого тела. 2006. Т. 48, № 11. С. 1946–1948.
4. Сканава Г.И. Физика диэлектриков (слабые поля). М.: ГТТЛ, 1949.
5. Марчук В.С., Борисов В.С., Барышников С.С. Исследования фазовых переходов в тонких прослойках разнополярных жидкостей, введенных в расколы кристаллов мусковита // ВНКСФ-13. Ростов-на-Дону; Таганрог, 2007.
6. Борисов В.С., Барышников С.С., Марчук С.Д., Харлан А.Р. Токи термостимулированной поляризации в неоднородных диэлектриках // Тезисы XV республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов по физике конденсированного состояния. Гродно, 2007.

*Иркутский государственный университет, Иркутск*