

11,13

Термодинамическая модель зародышеобразования кристаллов *n*-терфенила с анизотропией поверхностной энергии на межфазной границе жидкость–воздух

© В.А. Постников¹, А.А. Кулишов¹, А.А. Островская^{1,2}, А.С. Степко³, П.В. Лебедев-Степанов³

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

² МИРЭА — Российский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

³ Центр фотохимии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Представлен анализ изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании плоского зародыша кристалла *n*-терфенила на межфазной границе жидкость–воздух с учетом анизотропии поверхностной энергии граней. Значения поверхностной энергии граней кристалла *n*-терфенила были рассчитаны методом атомного силового поля OPLS, основываясь на структурных данных. Для анализа модели были привлечены экспериментальные сведения по росту кристаллов из растворов и их поверхностным свойствам.

Ключевые слова: зародышеобразование кристаллов, поверхностная энергия, поверхностное натяжение, межфазная граница жидкость–воздух, смачивание, свободная энергии Гиббса.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48572.45ks

1. Введение

Исследования по росту из растворов органических кристаллов выявили склонность у ряда веществ к образованию и росту на межфазной границе жидкость–воздух тонких монокристаллических пленок и пластин [1–3]. Для кристаллизации на границе раздела жидкость–воздух метод „растворитель–антирастворитель“ определен как наиболее эффективный в отношении стабильности эффекта, качества формирующихся кристаллов и скорости их роста [1–3]. В условиях данного метода осуществляется диффузия сольватофобного осадителя (антирастворителя) из паровой фазы в раствор, за счет чего максимум пересыщения имеет место на границе раздела фаз. Образование и флотация более плотных, чем раствор, кристаллов на поверхности жидкой фазы обеспечивается влиянием сил поверхностного натяжения, однако до сих пор нет ясного понимания механизма этого явления. Ранее в работах [2–3] был предложен термодинамический анализ образования плоских зародышей кристаллов в соответствующих условиях, однако анизотропия поверхностной энергии различных граней практически не была учтена. В данной работе на примере кристаллов *n*-терфенила проведен анализ изменения свободной энергии Гиббса с учетом анизотропии поверхностной энергии граней, значения которой были рассчитаны в приближении метода атомного силового поля. Также в данной работе проанализирован случай неполного смачивания раствором граней кристалла, по всей видимости, имеющий место в условиях метода

„растворитель–антирастворитель“ из-за наличия сольватофобного осадителя.

2. Экспериментальная часть

2.1. Рост кристаллов

Исследования по росту и структуре кристаллов *n*-терфенила ранее нами представлены в работе [3]. В качестве растворителя использовали толуол (ОСЧ), а в качестве осадителя — этанол, изопропанол и бутанол-1 (ЧДА).

2.2. Поверхностные свойства растворов и кристалла

Исследования поверхностного натяжения растворов и краевого угла смачивания проведены на оптическом приборе ОСА 15ЕС при 22–24°C. Поверхностное натяжение насыщенного раствора *n*-терфенила в толуоле определяли по методу висячей капли. Во избежание испарения капля раствора выдавливалась внутрь небольшой герметичной кварцевой кюветы с прозрачными стенками. Поверхностное натяжение капли насыщенного раствора было также определено в условиях атмосферы насыщенной парами изопропилового спирта, который предварительно наливали на дно кварцевой кюветы. Определение поверхностной энергии σ_{001}^V было проведено на ряде кристаллов только для наиболее развитой грани (001) с помощью модифицированного

уравнения Юнга, используя экспериментально измеренные значения краевого угла смачивания θ_{001} дистиллированной водой [4]: $\cos \theta_{001} = -1 + 2(\sigma_{001}^V \cdot \sigma_W^d)^{1/2} / \sigma_W$, где $\sigma_W = 72.8 \text{ мДж/м}^2$ и $\sigma_W^d = 21.8 \text{ мДж/м}^2$ [5] — поверхностное натяжение воды и вклад дисперсионных сил в данную величину соответственно.

3. Методика расчета поверхностной энергии кристалла

Поверхностная энергия граней кристалла *n*-терфенила была рассчитана методом атомного силового поля OPLS. Данный тип силового поля был разработан для расчета взаимодействия молекул и молекулярных кластеров, как для твердого тела [6], так и для жидкости [7] методами молекулярной динамики. В расчетах были использованы рентгеноструктурные данные [3] о взаимном расположении молекул в кристалле, а также — о положении атомов в молекуле, на основе чего были построены параллельные молекулярные бислои, лежащие в одной из трех кристаллографических плоскостей (001), (010) или (100), содержащие по несколько десятков молекул. Определялась полная ван-дер-ваальсова энергия ориентированного бислоя U_{hkl} . Далее аналогично вычислялась энергия идентичных монослоев, составляющих бислои, U_{1hkl} . Энергия связи бислоев равна $\Delta U_{hkl} = U_{hkl} - 2U_{1hkl}$. В модели принято, что положительно определенная энергия когезии равна — ΔU_{hkl} , а поверхностная энергия равна отношению энергии когезии к удвоенной площади монослоя: $\sigma_{hkl} = -\Delta U_{hkl} / (2 \cdot S_{1hkl})$.

4. Результаты

В таблице представлены расчетные значения поверхностных свойств и имеющиеся соответствующие литературные сведения, полученные методом функционала плотности [8]. Определенные нами значения поверхностной энергии граней, как видно из таблицы, оказались значительно ниже литературных. Также приведены экспериментальные сведения по поверхностному натяжению σ_{LV} насыщенного раствора толуола и величине σ_{001}^V

Поверхностные свойства растворов толуола и кристалла *n*-терфенила

σ_{LV}^1 , мДж/м ²	σ_{LV}^2 , мДж/м ²	σ_{100}^V , мДж/м ²		σ_{010}^V , мДж/м ²		σ_{001}^V , мДж/м ²	
		расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
26.2 ± 0.4	25.7 ± 0.2	75/120	—	86/136	—	72/99	50 ± 8

Примечание. σ_{LV}^1 и σ_{LV}^2 — поверхностное натяжение насыщенного раствора толуола в воздухе и в атмосфере, насыщенной парами изопропанола соответственно; σ_{100}^V , σ_{010}^V и σ_{001}^V — значения поверхностной энергии различных граней кристалла, рассчитанные методом OPLS (расч.) и определенные экспериментальным способом (эксп.). Курсивом выделены литературные расчетные значения [8].

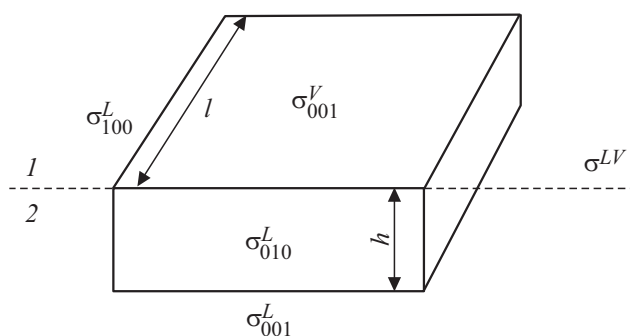


Рис. 1. Модель плоского зародыша кристалла на границе раздела жидкость (1)–воздух (2).

для плоской грани кристалла. В ходе экспериментов установлено, что на поверхности кристаллов *n*-терфенила капля насыщенного раствора толуола практически полностью растекается ($\theta_{001} \approx 0$). Как видно из таблицы, экспериментальное значение поверхностной энергии σ_{001}^V для реального кристалла оказалось заметно ниже, чем рассчитанное для идеальной кристаллической структуры.

5. Термодинамическая модель образования плоского зародыша кристалла

Рассмотрим модель плоского зародыша кристалла толщиной *h*, балансирующего на границе раздела фаз так, что верхняя грань (001) не контактирует, а боковые и нижняя грани находятся в контакте с раствором (рис. 1). Для упрощения рассмотрим зародыш прямоугольной формой со стороной *l* и *s* боковыми гранями (100) и (010). Тогда изменение свободной энергии Гиббса зародыша запишем в виде

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -(l^2 h / \Omega) \cdot \Delta \mu + (\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV}) l^2 + 2(\sigma_{100}^L + \sigma_{010}^L) \cdot lh, \quad (1)$$

где первое слагаемое в правой части — объемная составляющая ΔG_V ($\Omega = M/\rho$ — молярный объем, $M = 0.2303 \text{ кг/моль}$ — молярная масса, $\rho = 1241 \text{ кг/м}^3$ — плотность кристаллов при 298 К [3], $\Delta \mu = RT \cdot \ln(C/C^*) = RT \cdot \ln(1 + \xi)$ — движущая сила кристаллизации, $\xi = (C - C^*)/C^*$ — относительное пересыщение раствора на границе фаз), а второе и третье — поверхностная составляющая ΔG_S , которая определяется поверхностными энергиями граней на межфазных границах кристалл — воздух (σ_{001}^V) и кристалл — раствор ($\sigma_{001}^L, \sigma_{010}^L, \sigma_{100}^L$), а также поверхностным натяжением раствора σ_{LV} (рис. 1). Из условия равновесия формы кристалла ($\Delta G_S = \min, l^2 h = \text{const}$) следует соотношение между длиной и толщиной зародыша кристалла:

$$h/l = (\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV}) / (\sigma_{100}^L + \sigma_{010}^L). \quad (2)$$

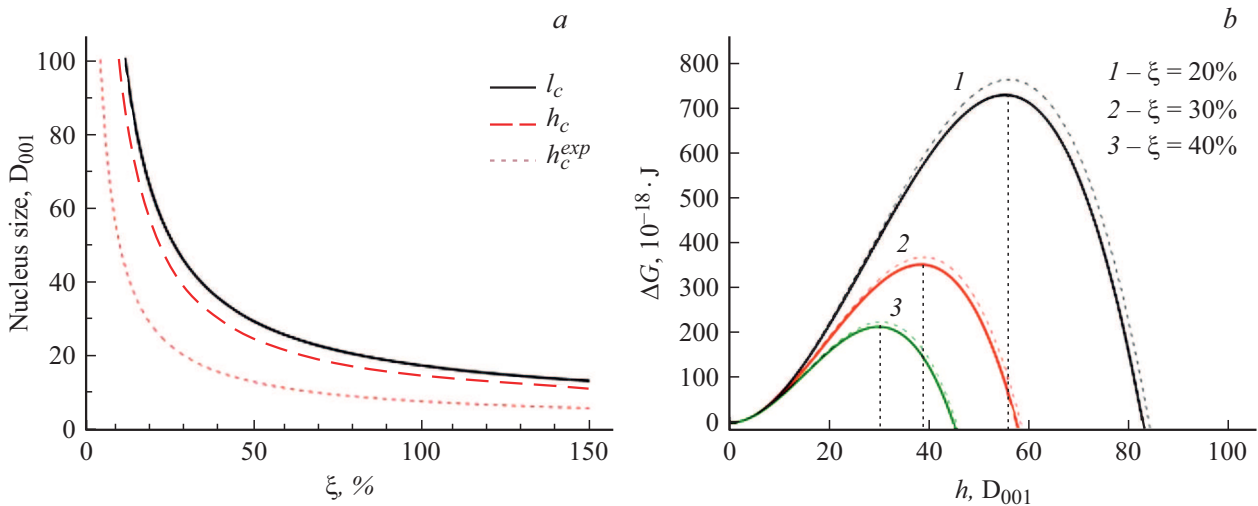


Рис. 2. *a* — зависимость критических размеров зародыша от относительного пересыщения ξ при 298 К ($D_{001} = 1.36$ nm); *b* — зависимость функции ΔG от толщины зародыша при различных значениях относительного пересыщения в случае полного (сплошные кривые) и не полного смачивания (пунктирные кривые) при $\theta = 10^\circ$.

С учетом выражения (2), минимизация функции ΔG дает

$$l_c = (2\Omega/\Delta\mu)(\sigma_{100}^L + \sigma_{010}^L),$$

$$h_c = (2\Omega/\Delta\mu)(\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV}). \quad (3)$$

Используя уравнение Юнга, можно установить взаимосвязь между поверхностной энергией грани (001) смоченной раствором σ_{001}^L и сухой σ_{001}^V :

$$\sigma_{001}^L = \sigma_{001}^V - \sigma_{LV} \cdot \cos \theta_{001}, \quad (4)$$

где θ_{001} — краевой угол смачивания раствором поверхности грани (001) кристалла. Тогда для l_c и h_c можно записать следующие выражения:

$$l_c = (2\Omega/\Delta\mu)(\sigma_{100}^V + \sigma_{010}^V - \sigma_{LV} \cdot (\cos \theta_{010} + \cos \theta_{100})),$$

$$h_c = (2\Omega/\Delta\mu)(2\sigma_{001}^V - \sigma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta_{001})). \quad (5)$$

Как видно из уравнений (5), длина критического зародыша l_c определяется поверхностной энергией боковых граней, а толщина h_c поверхностной с энергией наиболее развитой грани (001). В случае полного смачивания нижней и боковых граней кристалла раствором ($\theta = 0$) величины l_c и h_c будут минимальны, а при добавлении сольватобонного растворителя в систему (изопропанол) смачивание будет уже не полным и значения критических размеров зародыша возрастут.

На рис. 2, *a* приведены построенные по уравнениям (6) зависимости критических размеров l_c и h_c (в единицах толщины мономолекулярного слоя $D_{001} = 1.36$ nm) зародыша кристалла *n*-терфенила от относительного пересыщения ξ раствора толуола в условиях полного смачивания нижней и боковых граней при 298 К. Нижняя пунктирная кривая на рис. 2, *a* соответствует толщине критического зародыша $h_c^{exp}(\xi)$ для найденного экспериментальным способом значения σ_{001}^V .

Как видно из рисунка, значение $h_c^{exp}(\xi)$ почти вдвое ниже величины h_c , определенной на основе теоретической оценки поверхностной энергии. На рис. 2, *b* представлен построенный по уравнению (1) график зависимости функции ΔG от толщины зародыша h для разных значений ξ . Для расчета были использованы установленные нами теоретические значения поверхностной энергии граней кристалла. Как видно из рисунка, параметры критического зародыша, размер и высота энергетического барьера, определяемые максимумом функции ΔG , существенно снижаются с ростом пересыщения. В условиях метода „растворителя — антирастворителя“ имеет место не полное смачивание раствором поверхности кристалла. На рис. 2, *b* в виде пунктирных линий представлены зависимости $\Delta G(h)$ при соответствующих пересыщениях для значения $\theta_{001} = \theta_{010} = \theta_{100} = 10^\circ$. Как видно из рисунка, в данном случае энергетический барьер образования зародыша выше на 4–5%, чем в условиях полного смачивания.

6. Заключение

В рассмотренной модели через использование уравнения Юнга для параметров зародышеобразования на границе раздела жидкость–воздух учтена зависимость от краевого угла смачивания граней кристалла. В условиях роста по методу „растворитель–антирастворитель“, когда имеет место рост контактного угла смачивания по мере увеличения концентрации осадителя (изопропанол), критические размеры и энергетический барьер образования зародыша будут расти, а скорость зародышеобразования снижаться, что, возможно, объясняет более высокое качество формирующихся в данных условиях монокристаллических пленок.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035)

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.A. Postnikov, Y. Odarchenko, A.V. Iovlev, V.V. Bruevich, A.Y. Pereverzev, L.G. Kudryashova, V.V. Sobornov, L. Vidal, D. Chernyshov, Y.N. Luponosov, O.V. Borshchev, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.A. Ivanov, D.Y. Paraschuk. *Cryst. Growth Des.* **14**, 1726 (2014).
- [2] В.А. Постников, С.В. Чертопалов. *Кристаллография* **60**, 651 (2015).
- [3] В.А. Постников, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, А.А. Кулишов, Р.И. Сокольников, М.С. Лясникова, В.В. Гребенев, О.В. Борщев, М.С. Скоротецкий, Н.М. Сурин, Е.А. Свидченко, С.А. Пономаренко, А.Э. Волошин. *Кристаллография* **63**, 801 (2018).
- [4] Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. *Коллоидная химия. Высш. шк., М.* (2004). 445 с.
- [5] М. Джейкок, Д. Парфит. *Химия поверхностей раздела фаз. Мир, М.* (1984). 269 с.
- [6] W.L. Jorgensen, J. Tirado-Rives. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1657 (1988).
- [7] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996).
- [8] P. Puschnig, D. Nabokand, C. Ambrosch-Draxl. *Interface Controlled Organic Thin Films. Springer Proceedings in Physics 129 / Ed. H.-G. Rubahn, H. Sitter, K. Al-Shamery. Springer (2009).* P. 3.

Редактор Т.Н. Василевская