

Аномальные свойства абсорбированных пленок воды в слоистых силикатах

© В.А. Карнаков, Я.В. Ежова, С.Д. Марчук, В.И. Донской, Л.А. Щербаченко

Иркутский государственный университет,
Иркутск, Россия

E-mail: decanat@physdep.isu.ru

(Поступила в Редакцию 18 октября 2005 г.
В окончательной редакции 24 февраля 2006 г.)

Исследованы электрические свойства пленок воды в остаточных электрических полях на поверхности кристаллов и в щелевидных капиллярах слоистых силикатов. Полученные результаты указывают на существенное изменение структуры воды, вырождение дипольно-ориентационной поляризации молекул, понижение температуры кристаллизации.

PACS: 61.25.Em, 61.30.-v

Исследования электрических свойств пленок воды выполнены на кристаллах слюды-мусковита, являющихся типичными представителями слоистых силикатов, широко используемых в электро-радиотехнике и электронике [1].

Образцы готовились по следующей методике [2–5]: на наружные поверхности тонких пластинок мусковита напылялись серебряные электроды; пластинки надкалывались с торца и в раскол вводилась дистиллированная вода в виде пленок толщиной 0.14–10.0 μm . Пленки затем закупоривались расплавленным пчелиным. Толщина пленок и самих пластинок измерялась гелий-неоновым лазерным интерферометром с точностью до 8 нм.

Электрическая емкость измерялась с помощью высокочастотного диэлькометра „Тангенс-2М“ на частоте 10^7 Hz с погрешностью ± 0.01 pF, температура — термпарой, припаянной к образцу ($\Delta T = \pm 0.5^\circ$).

Свойства пленок оценивались по изменению электрической емкости слюдяных конденсаторов с пленками при различных температурах.

На графиках (рис. 1) представлены результаты измерения температурного хода электрической емкости C для трех кристаллов слюды с различным состоянием пленочной воды в них [2,4–6]. Наиболее интересной является гистерезисная кривая $1a$, описывающая изменение емкости кристалла мусковита толщиной 35 μm , в раскол которого была введена пленка воды толщиной 0.14 μm .

Из графиков видно, что при охлаждении кристалла ниже точки k (273 K) пленка сохраняет жидкое состояние вплоть до $T = 253$ K. В точке a пленка воды скачком переходит в льдоподобное состояние (точка b). В результате емкость резко уменьшается на величину ΔC (несколько пикофард) вследствие уменьшения диэлектрической проницаемости пленки ϵ , так как $\epsilon_i < \epsilon_w$, а также небольшого увеличения фазового объема образовавшегося льда. При дальнейшем охлаждении кривая идет с меньшим наклоном к оси температур. Обратный процесс восстановления емкости при нагревании кристалла в достаточно тонких пленках воды, начиная от точки b

(253 K), описывается кривой bek , совершенно отличной от верхней части гистерезисной кривой (kab). В пленке происходит послойное плавление, заканчивающееся в точке k при температуре 273 K небольшим скачком емкости ek , в несколько раз меньшем, чем скачок ab (ΔC) при охлаждении кристалла. Примечательно, что такое поведение емкости является полностью обратимым и многократно повторяется при последовательном нагреве и охлаждении кристалла. Можно предположить, что в пленке воды существует ряд различных физических состояний, отличающихся температурой фазового перехода.

Такое необычное поведение пленок воды можно объяснить на основе трехслойной физической модели пленки, представленной на рис. 2 [2,3].

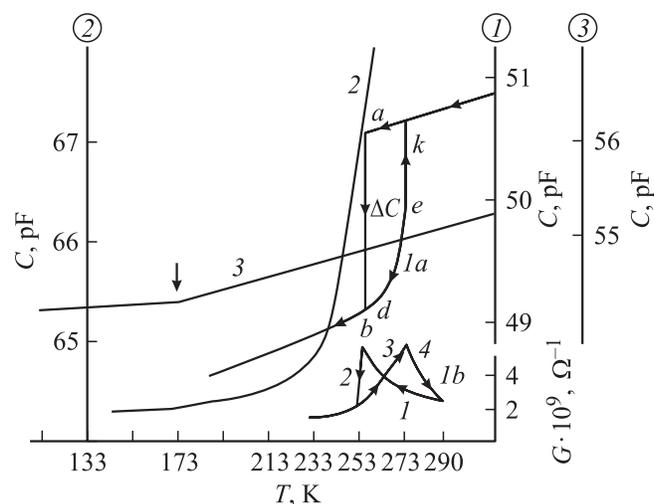


Рис. 1. Температурные изменения высокочастотной (10^7 Hz) емкости C ($1a$) и проводимости G ($1b$) кристалла мусковита толщиной $H = 35 \mu\text{m}$ с пленкой воды толщиной $h = 0.14 \mu\text{m}$; 2 — изменение емкости C кристалла флогопита толщиной $H = 70 \mu\text{m}$ с природным содержанием воды $w = 5\%$; 3 — то же, что на кривой 2, $H = 35 \mu\text{m}$, $w = 1\%$. Второго фазового перехода обозначен стрелкой \downarrow .

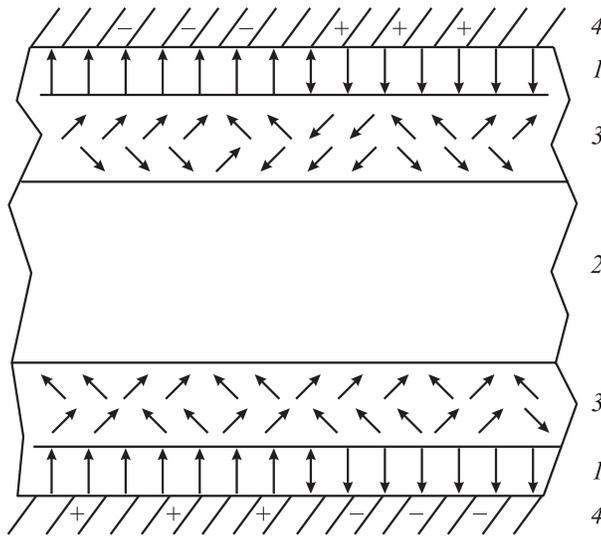


Рис. 2. Трехслойная модель пленки воды в расколе кристалла. 1 — квазикристаллический граничный слой пленки с диполями H_2O , ориентированными перпендикулярно поверхности кристалла (дипольный слой), 2 — объемный слой воды, 3 — промежуточный слой с частично ориентированными молекулярными диполями, 4 — мозаично заряженные поверхности кристалла.

На поверхности кристалла слюды на границе с пленкой находятся ионы K^+ , являющиеся полюсами пакетных диполей K^+-OH^- с электрическим дипольным моментом $P = 18D$ (D — дебай) и концентрацией $n = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Они создают в пленке электрическое поле с напряженностью в первом монослое воды ($\epsilon = 1$, $r = 0.35 \text{ nm}$)

$$E = \frac{2 \cdot P}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot r^3} = 25 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}.$$

В таком микроскопическом электрическом поле полярные молекулы воды приобретают энергию локализации

$$W = 1.5 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Под действием электрического поля поверхности слюды молекулы воды ориентируются нормально к ней и образуют твердopodobный слой 1 у каждой поверхности раскола (рис. 2) с особой структурой, задаваемой поверхностью кристалла [5] и полностью отличающейся от структуры объемной воды, формируемой водородными связями между молекулами. Однако энергия молекул в поле поверхности кристалла быстро уменьшается с расстоянием. Вследствие этого упорядоченное строение граничной пленки будет, вероятно, нарушаться тепловым движением. За толщину h_b квазикристаллической части 1 водной пленки (связанная вода) в расколе кристалла можно принять два пятидесятимолекулярных слоя, $h_b \geq 30 \text{ nm}$.

В полученном слое связанной воды имеется приблизительно около 50% менее ориентированных молекул,

закрепленных в остаточном поле приповерхностных гидроксидов решетки кристалла.

Дипольный упорядоченный слой 1 связанной воды с сильно вырожденными водородными связями не влияет на емкостный скачок ΔC . Этот слой проявляет себя при более низких температурах 170–220 К, а также в более тонких пленках воды, встречающихся в природных слюдах. При этом на температурных графиках наблюдается второй фазовый переход в пленке в виде скачка наклона прямой, например, кривые 2 и 3 на рис. 1, когда кристаллизуются молекулы воды, наиболее связанные полем поверхности кристалла.

К слою 1 прилегает промежуточный менее структурированный слой 2 (рис. 2) с дипольно-водородными связями между молекулами, постепенно переходящими к преимущественно водородным связям. Послойное плавление пленок воды между точками bde гистерезисной кривой на рис. 1, a и различие физических свойств этих слоев как раз и объясняется изменениями в структуре слоя 2 по мере его удаления от поверхности кристалла и вырождения дипольно-ориентационных связей между молекулами.

О структурных перестройках, происходящих в пленках воды в слое 2 (рис. 2), наглядно свидетельствуют также кривые потерь энергии электрического поля в них (активной проводимости $G(T)$ на частотах 10^7-10^6 Hz), приведенные под гистерезисной кривой (рис. 1, b). Температурный ход диэлектрических потерь в интервале 253–290 К и появление максимума диэлектрических потерь при $T = 273 \text{ K}$, прежде всего, подтверждает факт плавления льдоподобной пленки и появления в ней водных прослоек с дипольно-релаксационными потерями при $T < 273 \text{ K}$.

На температурной кривой изменение активной проводимости $G(T)$, пропорциональной $\text{tg } \delta$, имеется два острых максимума с ветвями 1–4 на рис. 1, b .

На ветви 1 левого максимума, формируемого при понижении температуры, согласно Дебаю [6], энергия релаксации молекулярных диполей воды растет с понижением температуры пропорционально $1/T$, что и приводит к наблюдаемому росту величины $\text{tg } \delta$. При температуре фазового скачка ab молекулы закрепляются в кристаллической решетке льда, амплитуда их колебаний в поле резко уменьшается, диэлектрические потери падают (ветвь 2).

В обратном ходе кривой при росте температуры в криогенной области, величина проводимости $G(T)$ на участке 3 увеличивается, так как растет концентрация свободных дипольных молекул. Льдоподобная пленка послойно переходит в слабоструктурированную воду.

После плавления всех слоев водной пленки, включая объемную часть, происходит резкое уменьшение проводимости $G(T)$ под действием двух факторов: уменьшения концентрации релаксаторов в жидкой фазе при объединении молекул в кластеры — тетрамеры и другие более сложные образования; уменьшения поляризации молекулярных кластеров при возрастании температуры.

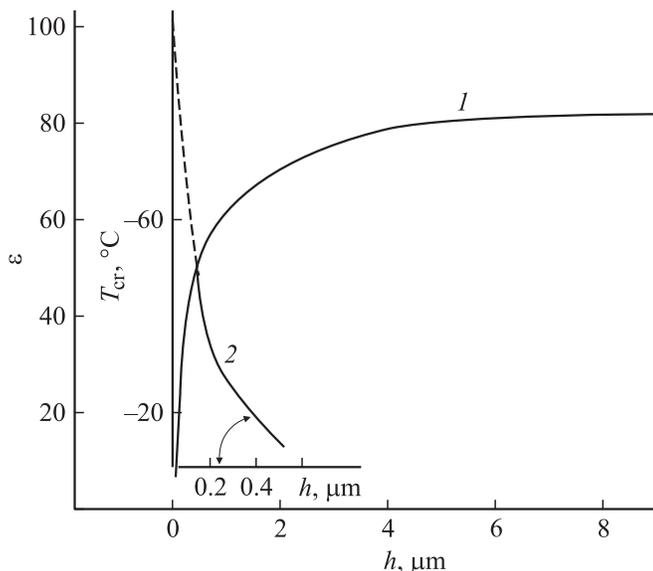


Рис. 3. Изменение диэлектрической проницаемости ε и температуры кристаллизации T_{cr} водных пленок в зависимости от их толщины. 1 — изменение диэлектрической проницаемости ε пленки воды в расколе слюды при изменении их толщины, частота поля — 10^7 Hz, 2 — изменение температуры кристаллизации пленок воды T_{cr} в кристаллах слюды при изменении их толщины.

Для физической модели кристалла, состоящего из двух последовательно соединенных слоев: слоя слюды и слоя водной пленки толщиной $0.17\text{--}10.0\ \mu\text{m}$ для 30 образцов кристаллов мусковита экспериментально установлена величина $\frac{h}{\varepsilon} \approx 2.8\ \text{nm}$, где $\varepsilon = 2$ — диэлектрическая проницаемость связанной воды. Водный слой рассматривается как состоящий из двух прослоек — объемной и связанной воды. В такой пленке практически полностью вырождена ориентационная поляризация диполей воды, а сами молекулы воды „заморожены“ сильным электрическим полем поверхности кристалла, водородные связи деформированы и существенно ослаблены.

Экспериментально установлено что диэлектрическая проницаемость тонких (адсорбционных) пленок воды, находящихся в электрических полях активной поверхности кристалла, может уменьшаться с уменьшением толщины пленок в ~ 40 раз, что свидетельствует об изменении структуры воды, находящейся в электрическом поле поверхности кристалла [2].

Этот вывод представляет несомненный интерес как для метрологии и физикохимии поверхностных явлений, так и технологий многих процессов, происходящих с участием пленочной воды.

На гистерезисных кривых емкости $C(T)$ кристаллов с искусственными пленками воды выявлено также, что температура кристаллизации может уменьшаться на 26 градусов и происходить при 247 K при толщине пленок $\sim 0.2\ \mu\text{m}$. Для более тонких природных пленок воды, как видно из графика 3 на рис. 1, кристаллизация

происходит при 170 K и скачком изменяется наклон прямой $C(T)$. Это свидетельствует о кристаллизации структурированных слоев пленок воды в кристаллах с запаздыванием по температуре перехода примерно на 100 K по сравнению с обычной водой. В слоях толщиной порядка нескольких нанометров, вода приближается по своим свойствам к гипотетической жидкости, предсказываемой физикохимиками [7], например, для гидрида кислорода без водородных связей с температурой плавления при 173 K. Эта оценка вытекает из закономерности в изменении температур кристаллизации жидких гидридов элементов VI группы таблицы Менделеева (O, S, Se, Te).

На рис. 3 кривая 2 описывает экспериментально наблюдаемую зависимость температуры кристаллизации пленок воды в слюде от их толщины.

Следовательно, кристаллические поля в расколах слоистых силикатов дают уникальную возможность изучать свойства жидкостей в электрических полях напряженностью $\sim 10^9$ V/m, которые не могут быть получены в веществе имеющимися электрическими методами. Это, по существу, новый физический метод изучения свойств жидкостей в сильных электрических полях, который дает нам сама природа. Ранее в [5] было установлено, что теплопроводность естественных пленок воды, находящихся в кристаллах слюды, содержащих несколько тысяч пластинок, на 1.5 порядка больше, чем у объемной воды.

Таким образом, свойства пленочной воды могут существенно изменяться в сильных электрических полях, в которых вырождается дипольно-ориентационная поляризация, понижается температура замерзания, изменяется структура воды и другие свойства.

Список литературы

- [1] М.С. Мецик. Механические свойства кристаллов слюды. Изд-во ИГУ, Иркутск (1988). 266 с.
- [2] Л.А. Щербаченко. Дисс. д.т.н. ИГУ, Иркутск (1993). 256 с.
- [3] Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. Поверхностные силы. Наука, М. (1985). 399 с.
- [4] М.С. Мецик, Л.А. Щербаченко. Электрические свойства слюд. Изд-во ИГУ, Иркутск (1990). 328 с.
- [5] M.S. Metsik, V.D. Perevertaev, V.A. Liopo, G.T. Timoshtchenko, A.B. Kiselev. *J. Colloid and Interface Sci.* **43**, 663 (1973).
- [6] Г.И. Сканапи. Физика диэлектриков (слабые поля). Техн.-теор. лит., М.–Л. (1949). 907 с.
- [7] Л. Полинг. Общая химия. Мир, М. (1974). 846 с.