

# 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  $\mu\text{m}$ . Пленки затем закупоривались расплавленным пиццеином. 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  $\pm 0.01$  pF, температура — термпарой, припаянной к образцу ( $\Delta T = \pm 0.5^\circ$ ).

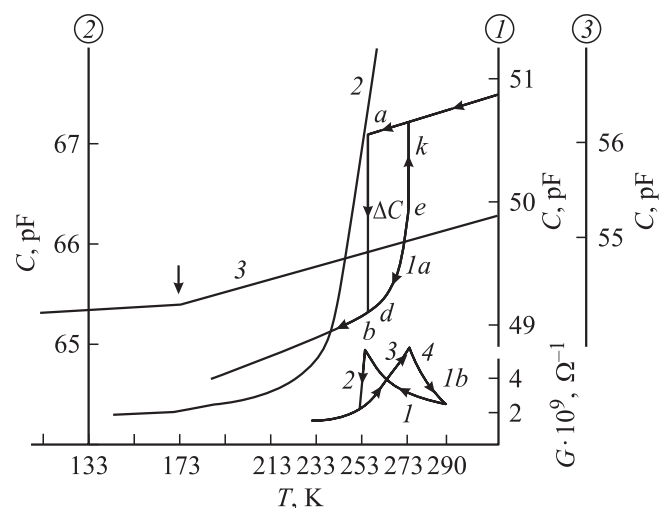
Свойства пленок оценивались по изменению электрической емкости слюдяных конденсаторов с пленками при различных температурах.

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  $\mu\text{m}$ , в раскол которого была введена пленка воды толщиной 0.14  $\mu\text{m}$ .

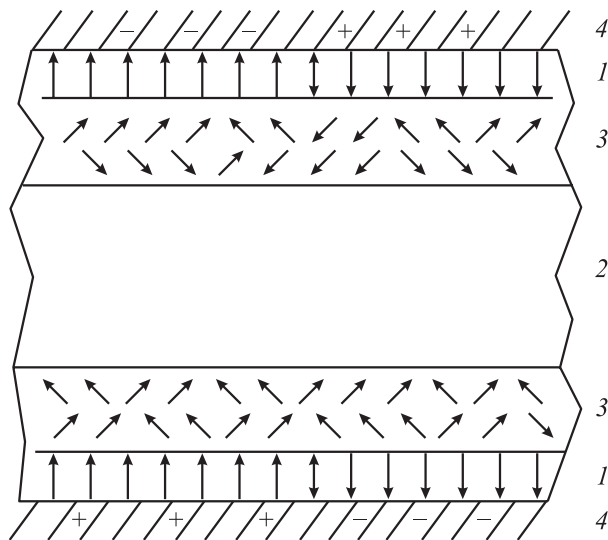
Из графиков видно, что при охлаждении кристалла ниже точки  $k$  (273 К) пленка сохраняет жидкое состояние вплоть до  $T = 253$  К. В точке  $a$  пленка воды скачком переходит в льдоподобное состояние (точка  $b$ ). В результате емкость резко уменьшается на величину  $\Delta C$  (несколько пикофард) вследствие уменьшения диэлектрической проницаемости пленки  $\epsilon$ , 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 К), описывается кривой  $bek$ , совершенно отличной от верхней части гистерезисной кривой ( $kab$ ). В пленке происходит послойное плавление, заканчивающееся в точке  $k$  при температуре 273 К небольшим скачком емкости  $ek$ , в несколько раз меньшем, чем скачок  $ab$  ( $\Delta C$ ) 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  $\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{K}^+$ , являющиеся полюсами пакетных диполей  $\text{K}^+-\text{OH}^-$  с электрическим дипольным моментом  $P = 18D$  ( $D$  — дебай) и концентрацией  $n = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . 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 твердоподобный 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  $\Delta C$ . 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.

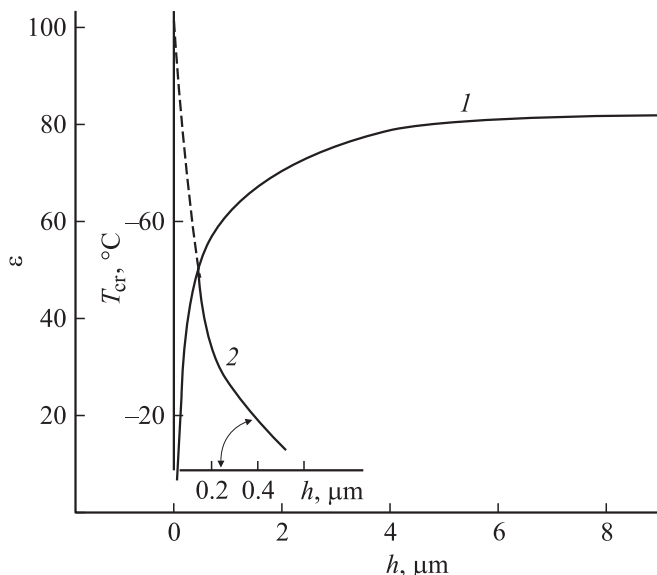
О структурных перестройках, происходящих в пленках воды в слое 2 (рис. 2), наглядно свидетельствуют также кривые потерь энергии электрического поля в них (активной проводимости  $G(T)$  на частотах  $10^7-10^6 \text{ Hz}$ ), приведенные под гистерезисной кривой (рис. 1,  $b$ ). Температурный ход диэлектрических 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  $\epsilon$  и температуры кристаллизации  $T_{cr}$  водных пленок в зависимости от их толщины. 1 — изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  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  $\frac{h}{\epsilon} \approx 2.8\ \text{nm}$ , где  $\epsilon = 2$  — 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  $\sim 40$  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.