

Г. И. ДИСТЛЕР, В. В. МОСКВИН

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 6 V 1971)

Вода, адсорбированная на поверхности твердых тел, играет важную роль в различных гетерогенных процессах, таких как адсорбция, кристаллизация, катализ. Не менее значительна роль воды в биологических процессах, протекающих в живых организмах. Известно, что тонкие слои адсорбированной воды приобретают свойства, отличные от объемных<sup>(1)</sup>, однако до сих пор изучались преимущественно макроскопические свойства такой воды.

В данной работе электронномикроскопическими методами декорирования было исследовано на элементарном уровне состояние воды, адсорбированной на локальных элементах электрического микрорельефа поверхности щелочногалоидных кристаллов. В качестве адсорбентов были использованы синтетические монокристаллы NaCl, выращенные с примесью CdCl<sub>2</sub> (0,11 вес. % в кристаллах). Вакуумная конденсация золота и серебра проводилась одновременно на поверхности сколов, сделанных на воздухе и в вакууме при давлении 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. Образцы во время декорирования находились при 150°С. Скорость напыления составляла 1 Å/сек. Толщина нанесенного слоя и скорость осаждения контролировались кварцевыми микровесами. Декорирующие кристаллы укреплялись углеродными пленками, толщиной 100—150 Å, а после растворения кристаллов в воде образцы просматривались в электронном микроскопе «Хитачи-11».

При декорировании золотом поверхности сколов, сделанных на воздухе (рис. 1А), четко выявляются включения, имеющие прямоугольную и (или) квадратную форму. Все включения окружены оболочками из декорирующих частиц золота. Если сколы сделаны в вакууме (рис. 1Б), то на поверхности включений по-прежнему образуются частицы золота, но оболочки вокруг них не выявляются. При декорировании серебром сколов, сделанных на воздухе (рис. 1В), ориентированная коалесценция частиц серебра на поверхности включений и вокруг них происходит с весьма высокой и примерно одинаковой скоростью, так что включения становятся неотличимыми от окружающих их оболочек. Оболочки, однако, не выявляются на сколах, сделанных в вакууме (рис. 1Г), поскольку коалесценция зародышей и островков серебра протекает с заметной скоростью только на поверхности включений.

В работах<sup>(2, 3)</sup> показано, что зародышеобразование происходит избирательно на электрически активных центрах поверхности кристаллов — точечных дефектах, поэтому возникновение зародышей в определенных местах поверхности кристаллов-подложек, в свою очередь, отражает существование в этих местах соответствующих активных центров. Обнаруженные вокруг включений оболочки из частиц золота выявляют, таким образом, скопления точечных дефектов, которые представляют собой возникающие на границе двух твердых фаз двойные электрические слои, теоретически рассмотренные в работах<sup>(4, 5)</sup> и экспериментально обнаруженные авторами<sup>(6)</sup>. Поскольку двойные электрические слои не вы-

являются при декорировании поверхности сколов, сделанных в вакууме, из этого следует, что активность центров, образующих двойные слои, резко увеличивается в результате взаимодействия с атмосферой. В работе (7) показано, что из атмосферных газов только вода оказывает влияние на кристаллизацию золота на поверхности NaCl, так что наблюдаемое изменение активности центров естественно связать с химической адсорбцией полярных молекул воды. Взаимодействие молекул воды с центрами приводит к изменению энергии активации соответствующих гетерогенных процессов, протекающих на этих центрах, в данном случае к уменьшению энергии активации зародышеобразования золота.

Можно сделать заключение, что химическая адсорбция молекул воды (и, очевидно, других веществ) происходит, как правило, не на ионах или атомах основной структуры кристаллов, а преимущественно на электрически активных точечных дефектах.

Ранее нами было установлено (8), что на ранних стадиях кристаллизации миграция зародышей и частиц, приводящая к ориентированной коалесценции, протекает с наибольшей скоростью на отрицательно заряженных участках поверхности кристаллов-подложек независимо от химического состава мигрирующих частиц. Это можно объяснить тем, что, как было показано для случая взаимодействия паров воды с поверхностью кристаллов NaCl (9, 10), тонкие слои воды физически адсорбируются в первую очередь на отрицательно заряженных участках поверхности.

Сирс и Хадсон (11) теоретически показали, что слои воды играют роль смазки, облегчая миграцию частиц. Заметное изменение после экспозиции на воздухе скорости ориентированной коалесценции частиц серебра только на некоторых локальных участках поверхности кристаллов, очевидно, связано с тем, что химическая адсорбция молекул воды на определенных активных центрах приводит к перезарядке тех участков поверхности, где находятся эти центры. Перезарядка может осуществляться в результате диссоциации молекул воды и возникновения заряженных форм адсорбции или путем захвата молекулами воды электронов или дырок с активных центров и образованием комплексов с переносом заряда. Ориентированная коалесценция частиц серебра протекает на поверхности сколов, сделанных в вакууме, с высокой скоростью только на поверхности включений (рис. 1Г), что указывает на возникновение преимущественно в этих местах слоев физически адсорбированной воды при данном парциальном давлении. После экспозиции на воздухе (рис. 1В) коалесценция частиц серебра протекает, кроме включений, и на поверхности двойных электрических слоев; вероятно, химическая адсорбция воды приводит к перезарядке поверхности двойных слоев, что, в свою очередь, стимулирует физическую адсорбцию тонких слоев воды. На поверхности кристаллов NaCl по данным эллипсометрических измерений средняя толщина адсорбированных слоев воды составляет 50—100 Å<sup>12</sup>.

Коалесценция частиц серебра на внешней стороне физически адсорбированных тонких слоев воды происходит с большей легкостью, чем коалесценция частиц золота. Это можно объяснить, в первую очередь, разной энергией сублимации этих металлов (69,0 ккал/моль для серебра и 82,3 ккал/моль для золота (13)), ибо обычно принимается, что металлы с высокими энергиями сублимации обладают и высокими теплотами хемосорбции, что определяет прочность адгезии металлических частиц с поверхностью адсорбентов. Другой причиной более легкой подвижности частиц серебра может быть присутствие в парах серебра большего количества заряженных ионов (один ион серебра на  $2 \cdot 10^3$  атомов серебра (14) и один ион золота на  $10^8$  атомов золота (15)), которые могут усиливать электростатические эффекты, способствующие коалесценции, между частицами металла (16).

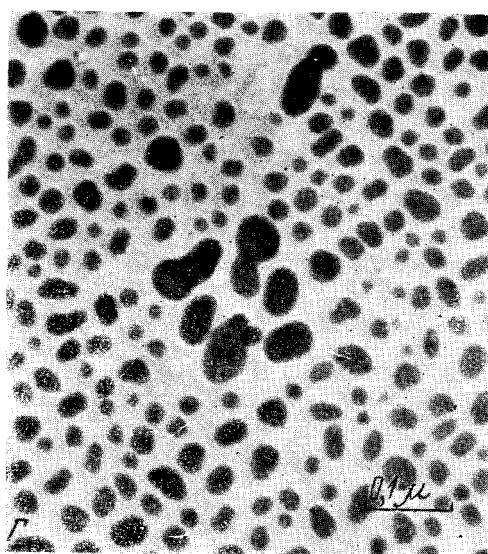
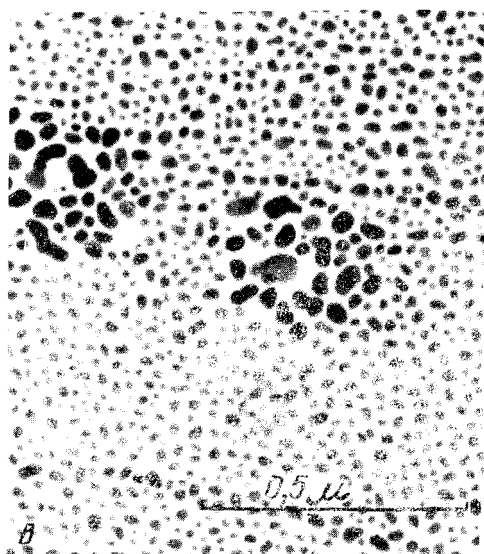
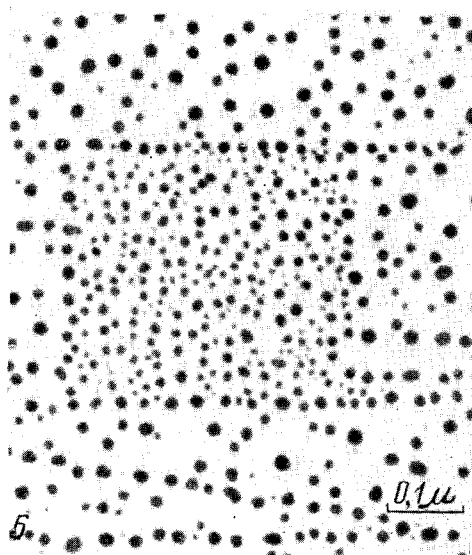
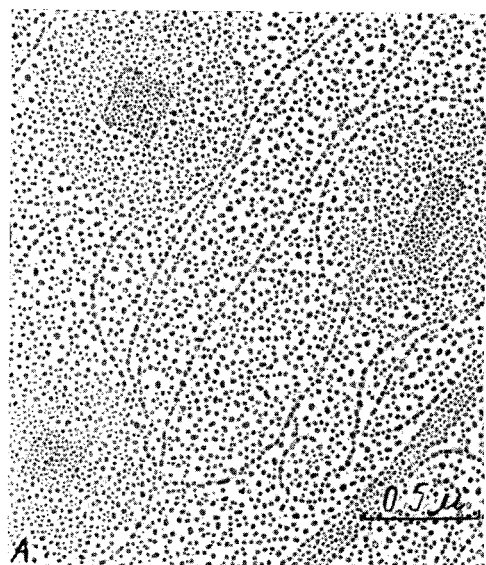


Рис. 1. Декорирование поверхности кристаллов  $\text{NaCl}$ , выращенных с примесью  $\text{CdCl}_2$ . Скол на воздухе (*A*) и скол в вакууме (*B*) при средней толщине слоя золота 20 Å. Скол на воздухе (*B*) и скол в вакууме (*Γ*) при средней толщине слоя серебра 60 Å.

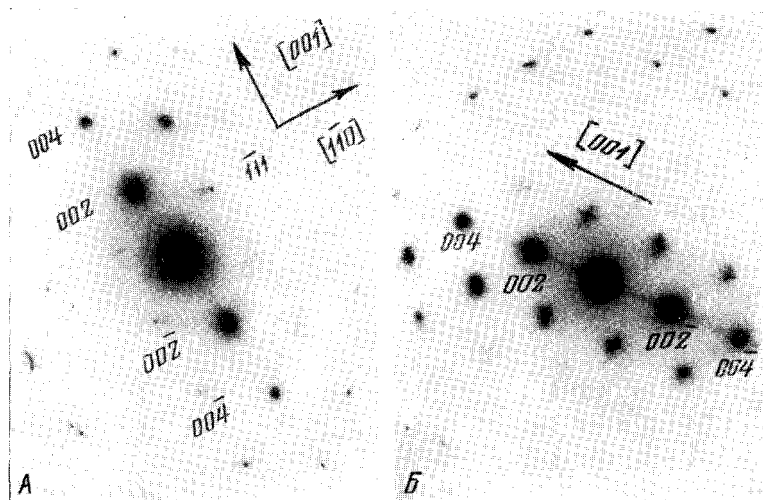


Рис. 1. Микроэлектронogramмы с фольги с ориентацией (110) после отпуска сплава Co — Be 30 мин. (А) и сплава Co — Be — Ta 50 час. (Б) при 500°

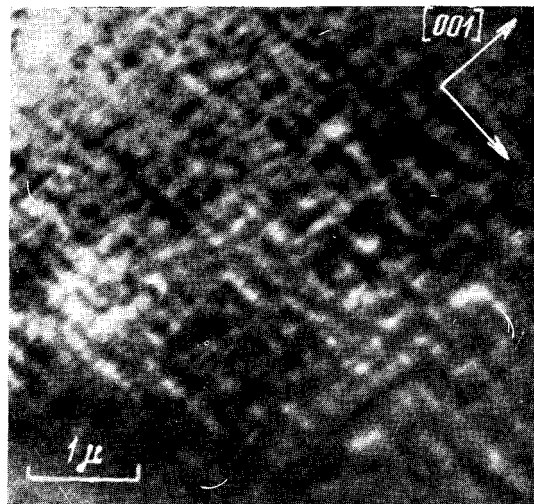


Рис. 2. Электронная микрофотография сплава Co — Be после отпуска при 500° в течение 30 мин.

Ориентированная коалесценция частиц серебра и зародышеобразование золота протекают на электрически идентичных участках поверхности, причем на таких, где имеются физически адсорбированные слои воды, т. е. зародышеобразование золота фактически происходит на внешней стороне тонких слоев воды, которые, следовательно, обладают особыми свойствами. На возможность существования в воде особых льдоподобных структур было указано во многих работах, например (<sup>17</sup>, <sup>18</sup>). Можно полагать, что, как и в твердых граничных слоях (<sup>19</sup>, <sup>20</sup>), в жидких слоях под влиянием электрически активных элементов поверхности кристаллов индуцируется система локальных поляризационных структур, обладающих информационными свойствами. На местах выхода этих структур на поверхность тонких слоев воды происходят элементарные акты различных гетерогенных процессов, в данном случае зародышеобразования.

Вода, очевидно, является активным элементом поляризационных структур, возникающих в твердых граничных слоях и ответственных за передачу дальнедействующей ориентационной информации. Отсутствием воды можно объяснить обнаруженное в работе (<sup>21</sup>) резкое уменьшение сфер дальнего действия поверхности кристаллов NaCl через углеродные граничные слои, когда эти слои готовились не в обычном, а в сверхвысоком вакууме, порядка  $10^{-8}$  мм рт. ст. Представление о существовании локальных поляризационных структур в граничных слоях воды коррелируется с работой (<sup>22</sup>), в которой показано, что существует некоторая оптимальная степень покрытия поверхности кристаллов NaCl слоями воды, ниже и выше которой эпитаксия ухудшается. Действительно, при малых толщинах слоев воды влияние локальных активных центров через индуцированные ими поляризационные структуры достаточно эффективно, однако толщина слоев воды недостаточна для их действия как смазки, а при слишком большой толщине слоев поляризационные структуры размываются тепловым движением молекул воды.

Таким образом, химическая и физическая адсорбция воды определяются в первую очередь электрически активной структурой поверхности кристаллов. Химическая адсорбция воды протекает избирательно на активных центрах — точечных дефектах, а физическая адсорбция тонких слоев воды прежде всего на отрицательно заряженных микро- и макроучастках поверхности кристаллов.

В заключение следует подчеркнуть, что информационные свойства тонких слоев адсорбированной воды, за которые ответственны локальные поляризационные структуры, очевидно, играют важнейшую роль не только в биологических системах, но и в неорганическом мире.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
30 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Сборн. Исследование в области поверхностных сил, Изд. АН СССР, 1961; «Наука», 1964; «Наука», 1967. <sup>2</sup> Г. И. Дистлер, Изв. АН СССР, сер. физ., **32**, 1044 (1968). <sup>3</sup> P. W. Palmberg, C. J. Todd, T. N. Rhodin, J. Appl. Phys., **39**, 4650 (1968). <sup>4</sup> Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945. <sup>5</sup> И. М. Лифшиц, Я. Б. Гегузин, ФТТ, **7**, 62 (1965). <sup>6</sup> Г. И. Дистлер, В. Н. Лебедева и др., ФТТ, **11**, 2390 (1969). <sup>7</sup> К. Mihami, H. Miyahara, H. Aoe, J. Phys. Soc. Japan, **23**, 785 (1967). <sup>8</sup> В. П. Власов, Ю. М. Герасимов, Г. И. Дистлер, Кристаллография, **15**, 346 (1970). <sup>9</sup> W. C. Price, W. F. Sherman, G. R. Wilkinson, Proc. Roy. Soc., **247**, 467 (1958). <sup>10</sup> R. A. Lad, Surf. Sci., **12**, 37 (1968). <sup>11</sup> G. W. Sears, J. B. Hudson, J. Chem. Phys., **39**, 2380 (1963). <sup>12</sup> W. Bayh, H. Pflug, Zs. angew. Phys., **25**, 358 (1968). <sup>13</sup> Ч. Уэрт, Р. Томсон, Физика твердого тела, М., 1966, стр. 246. <sup>14</sup> K. L. Chopra, J. Appl. Phys., **37**, 2249 (1966). <sup>15</sup> R. M. Hill, Nature, **210**, 512 (1966). <sup>16</sup> K. Mihami, M. Tanaka, J. Cryst. Growth, **2**, 51 (1968). <sup>17</sup> H. S. Frank, Proc. Roy. Soc., **A**, **247**, 481 (1958). <sup>18</sup> И. Клотц, Сборн. Горизонты биохимии, М., 1964, стр. 399. <sup>19</sup> Г. И. Дистлер, В. Г. Обронов, ДАН, **191**, № 3, 584 (1970). Г. И. Дистлер, В. Г. Обронов, ДАН, **197**, № 4, 819 (1971). <sup>21</sup> K. Hayek, U. Schwabe, Surf. Sci., **19**, 329 (1970). <sup>22</sup> M. Harsdorff, Zs. Naturforsch., **23a**, 1059 (1968).