

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПЛОСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ — ВОЗДУХ

© 2014 В. А. Постников

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры; ул. Державина, 2, 86123 Макеевка, Украина
e-mail: postva@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2014 г.

Аннотация. В работе представлен анализ изменения свободной энергии Гиббса ΔG при зародышеобразовании плоского кристалла из раствора на межфазной границе жидкость — воздух. На примере нафталина определены критические размеры l_c , h_c зародыша кристалла и работа A_c его образования. Проанализированы условия образования кристаллических зародышей в зависимости от концентрационного и температурного факторов.

Ключевые слова: свободная энергия Гиббса, поверхностное натяжение, зародышеобразование кристалла, антрацен, нафталин, межфазная граница, раствор.

ВВЕДЕНИЕ

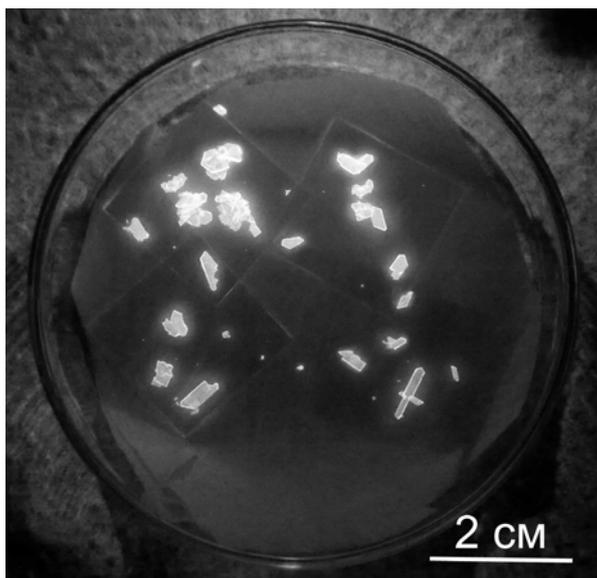
В настоящее время задачи органической полупроводниковой электроники тесно сопряжены с необходимостью развития физико-химических основ кристаллизации органических веществ. Для изготовления устройств электронной техники нужны методы быстрого роста качественных монокристаллических пленок. В недавней работе [1] сообщается о методике сверхбыстрого роста (до 40 мм в сутки) монокристаллических пластин нафталина и дифенила на границе раздела жидкость — воздух. Предложенный способ основан на постепенном переводе замкнутой системы в пересыщенное состояние (в изотермических условиях) за счет процессов испарения и конденсации растворителей двух типов — хорошего (этанол) и плохого (вода), и связан с закономерностями адсорбции органических веществ на границе раздела фаз. Применяя данную методику с использованием толуола в качестве хорошего растворителя и этанола в качестве плохого, автором в течение суток были получены монокристаллические пластины антрацена $C_{14}H_{10}$ размером до 6 мм. В качестве примера на рис. 1 приведено фотоизображение группы полученных за один ростовой цикл монокристаллов антрацена, люминесцирующих в ультрафиолетовых лучах (а), и оптические микроизображения отдельных монокристаллических пластин (б, в). Данный результат

в отношении скорости роста значительно превосходит результат работы [2], где авторам аналогичным способом в смеси растворителей дихлорметана и метанола на границе раздела жидкость — воздух удалось вырастить монокристаллическую пластину антрацена размером до 1 см и толщиной до 300 мкм в течение двух недель.

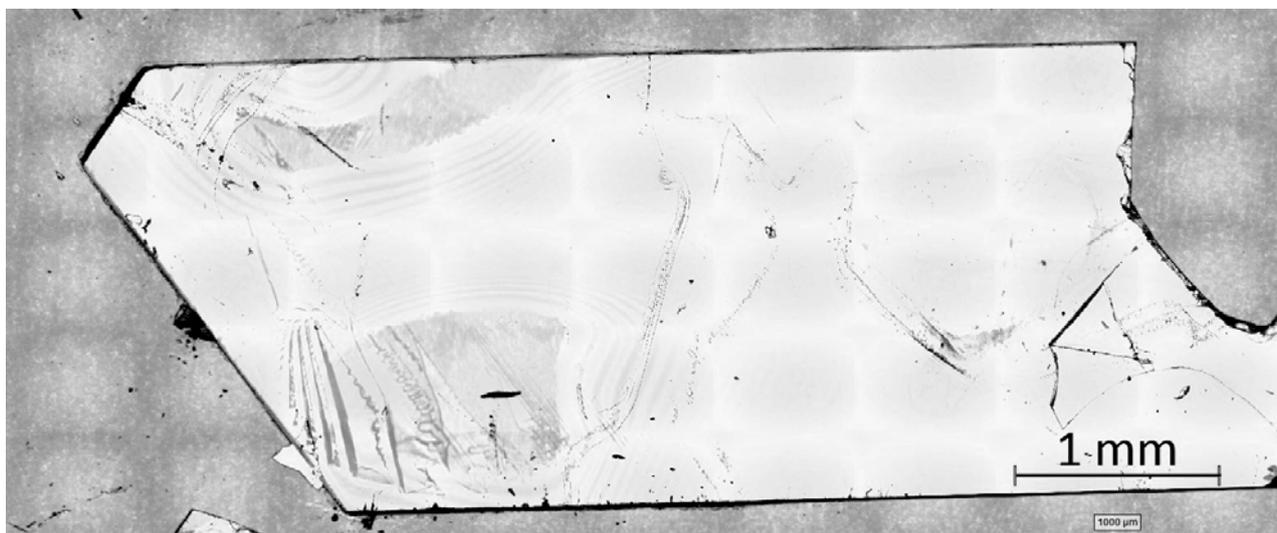
Настоящая работа посвящена анализу изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании плоского зародыша кристалла на межфазной границе жидкость — воздух.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

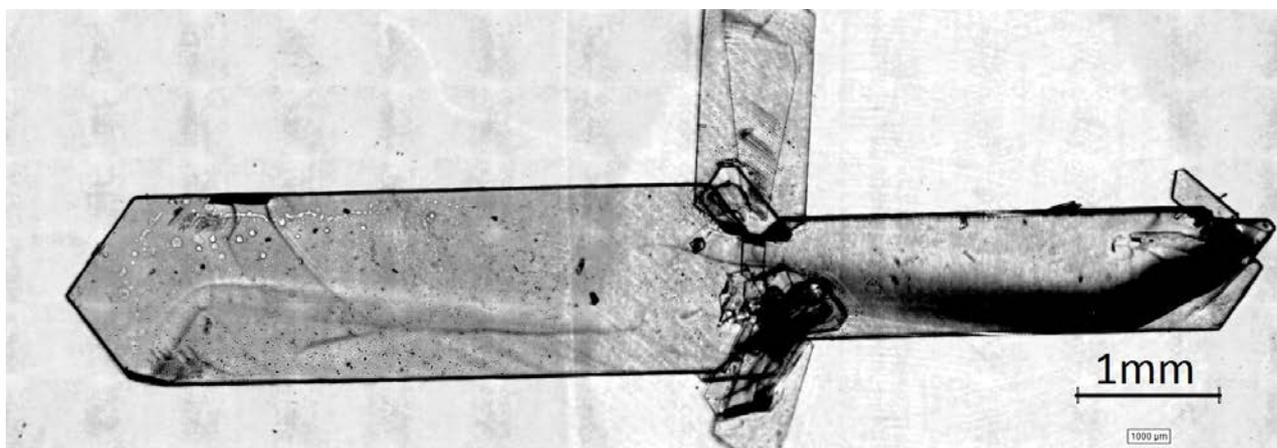
Рассмотрим модель плоского зародыша кристалла толщиной h на границе раздела воздух (1) — жидкий раствор (2), иллюстрация которой представлена на рис. 2. Для упрощения вычислений будем считать, что основание зародыша квадратной формы со стороной l . Как известно, при образовании кристаллического зародыша ключевую роль играет межфазная поверхностная энергия, значение которой на границе кристалл — воздух, кристалл — раствор, боковая поверхность — воздух и воздух — раствор соответственно σ_{c1} , σ_{c2} , σ_{hl} и σ_{l2} . Далее, при анализе параметров зародышеобразования будем опираться на теорию образования плоских зародышей кристаллов на границе раздела подложка — жидкий раствор [3].



a)



б)



в)

Рис. 1. *a* — фотоизображение группы монокристаллов антрацена (под УФ-лучами); *б, в* — оптические микроизображения монокристаллических пластинок антрацена (в отраженных лучах)

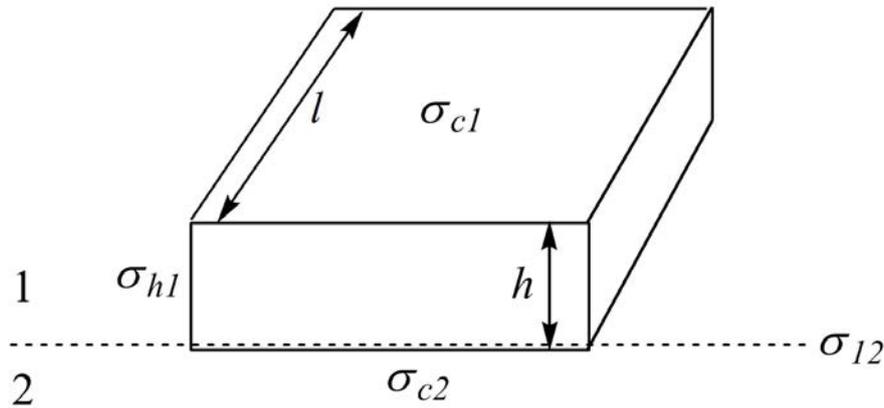


Рис. 2. Модель плоского зародыша кристалла на межфазной границе жидкость (2) — воздух (1)

Свободная энергия Гиббса системы при образовании твердого зародыша на плоской границе раздела двух сред изменяется на величину:

$$\Delta G = -\left(\frac{l^2 h}{\Omega}\right) \Delta\mu + l^2 \Delta\sigma + 4lh\sigma_{hl}, \quad (1)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_{cl} + \sigma_{c2} - \sigma_{l2}$ — изменение свободной энергии единицы поверхности раздела при появлении на ней кристаллического слоя, $\Delta\mu$ — движущая сила кристаллизации (разность химических потенциалов твердой и жидкой фаз) и Ω — молярный объем ($\Omega = M/\rho$, M — молярная масса, ρ — плотность). Величина $\Delta\sigma$ характеризует смачивание кристалла раствором и может быть выражена через работу адгезии W_a [3, 4]: $\Delta\sigma = 2\sigma_{cl} - W_a$. Таким образом, величина $\Delta\sigma$ есть мера того, насколько легче оторвать кристалл от поверхности раствора, чем его расщепить. В случае $\Delta\sigma < 0$ имеет место полное смачивание, и если плотность кристалла выше, чем плотность раствора, то образование кристаллов на межфазной границе жидкость — воздух невозможно. При $\Delta\sigma > 0$ смачивание умеренное или плохое. Движущую силу $\Delta\mu$ можно выразить через концентрацию c раствора: $\Delta\mu = RT \cdot \ln(c/c_0) = RT \cdot \ln(\xi)$, где R — универсальная газовая постоянная, c_0 — концентрация насыщенного раствора, ξ — относительное пересыщение.

Как показано в [3], работа образования кристаллического зародыша A_c зависит не только от его абсолютных размеров l и h , но и от их отношения, т. е. формы зародыша. Минимизация поверхностной энергии ($l^2 \Delta\sigma + 4lh\sigma_{hl}$) при постоянном объеме зародыша ($l^2 h = const$) дает условие равновесной формы:

$$\frac{h}{l} = \frac{\Delta\sigma}{2\sigma_{hl}}. \quad (2)$$

С учетом соотношения (2), минимизация функции ΔG позволяет найти размеры критического зародыша l_c, h_c и работу его образования A_c :

$$l_c = \frac{4\Omega\sigma_{hl}}{\Delta\mu}, \quad h_c = \frac{2\Omega\Delta\sigma}{\Delta\mu}, \quad A_c = \frac{16\Omega\sigma_{hl}^2\Delta\sigma}{\Delta\mu^2} \quad (3)$$

Формулы (2) — (3) имеют физический смысл при $\Delta\sigma > 0$ и $(l_c, h_c) > d$ (период решетки). В случае плоских зародышей $l_c \gg h_c$ физический смысл не нарушается при условии $h_c \geq d$. Согласно представлениям о поверхностной активности веществ [4], на межфазной границе многокомпонентного раствора с воздухом могут формироваться мономолекулярные слои молекул того вещества, которое обеспечивает наименьшее межфазное поверхностное натяжение σ_{l2} . Например, для системы нафталин — этанол — вода поверхностно активным веществом является нафталин, молекулы которого гидрофобные [4—5]. Надо полагать, что при определенной концентрации молекул в условиях пересыщения ($\xi > 1$) в мономолекулярном слое начинается процесс образования твердых зародышей, минимальная толщина которых h_{cm} не меньше толщины этого слоя. Приравнивая величину h_{cm} к периоду кристаллической решетки d в выражении (3), получим нижнюю оценку для концентрационной зависимости величины $\Delta\sigma^*$ при образовании критического зародыша:

$$\Delta\sigma^* = \left(\frac{d}{2\Omega}\right) \Delta\mu = \frac{d\rho RT}{2M} \ln(\xi). \quad (4)$$

Графики зависимости величины $\Delta\sigma^*$ от пересыщения ξ в выражении (4) на примере нафталина ($d = 0.854$ нм [6]) при разных температурах приведены на рис. 3. Как видно из данного рисунка, в ненасыщенном растворе ($\xi < 1$) величина $\Delta\sigma^* < 0$. При изменении температуры системы в пределах

от 273 К (кривая 1) до 313 К (кривая 3) в условиях пересыщения ($\xi > 1$) происходит небольшое увеличение величины $\Delta\sigma^*$.

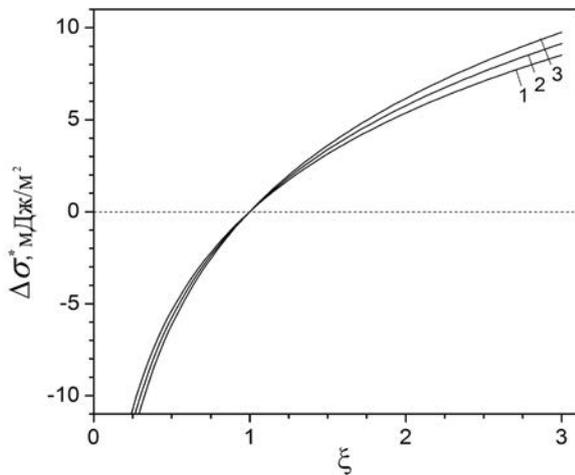


Рис. 3. Зависимость величины $\Delta\sigma^*$ от относительного пересыщения раствора при температурах: 273 К (1), 293 К (2) и 313 К (3)

Без учета анизотропии поверхностной энергии кристалла ($\sigma_{cl} \approx \sigma_{hl}$) и при использовании соотношения (4), на рис. 4а представлены графики изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании плоского зародыша кристалла нафталина (при 293 К) в зависимости от размера l для разных значений пересыщения ξ . При построении графиков использовались данные для межфазного поверхностного натяжения кристалла нафталина на межфазной границе с воздухом $\sigma_{cl} = 60$ мДж/м² [5]. Максимум функции ΔG соответствует критическим размерам

зародыша l_c и работе его образования A_c . На рис. 4а показано, как с ростом пересыщения раствора ξ снижаются значения параметров l_c и A_c . В частности при $\xi = 1.2$ — $l_c = 67$ нм ($\sim 78d$), при $\xi = 1.5$ — $l_c = 30$ нм ($\sim 35d$) и при $\xi = 3.0$ — $l_c = 11$ нм ($\sim 13d$). При $\xi = 1.0$ функция ΔG вырождается в параболу с минимумом в начале координат (зародышеобразование не происходит).

Графики, характеризующие влияние температуры на зависимость $\Delta G = f(l)$ при пересыщении $\xi = 1.5$, приведены на рис. 4б. Как видно из данного рисунка, при увеличении температуры от 273 К (кривая 1) до 313 К (кривая 3) величина энергетического барьера зародышеобразования A_c снижается приблизительно на 13%, что является существенным, учитывая тот факт, что вероятность образования зародыша пропорциональна функции «exp(- $\Delta G/kT$)».

Таким образом, на основании теории образования плоских зародышей кристаллов на границе подложка — жидкость [3], в работе впервые проведен анализ изменения энергии Гиббса ΔG при образовании плоского зародыша кристалла из раствора на межфазной границе жидкость — воздух, определены критические размеры l_c , h_c зародыша и работа A_c его образования. Для образования кристаллов на границе раздела фаз найден критерий, основанный на знаке параметра смачивания $\Delta\sigma$: при $\Delta\sigma < 0$ (полное смачивание) — образование не возможно, при $\Delta\sigma > 0$ (умеренное или плохое смачивание) — образование возможно. На примере нафталина проведена численная оценка полученных результатов.

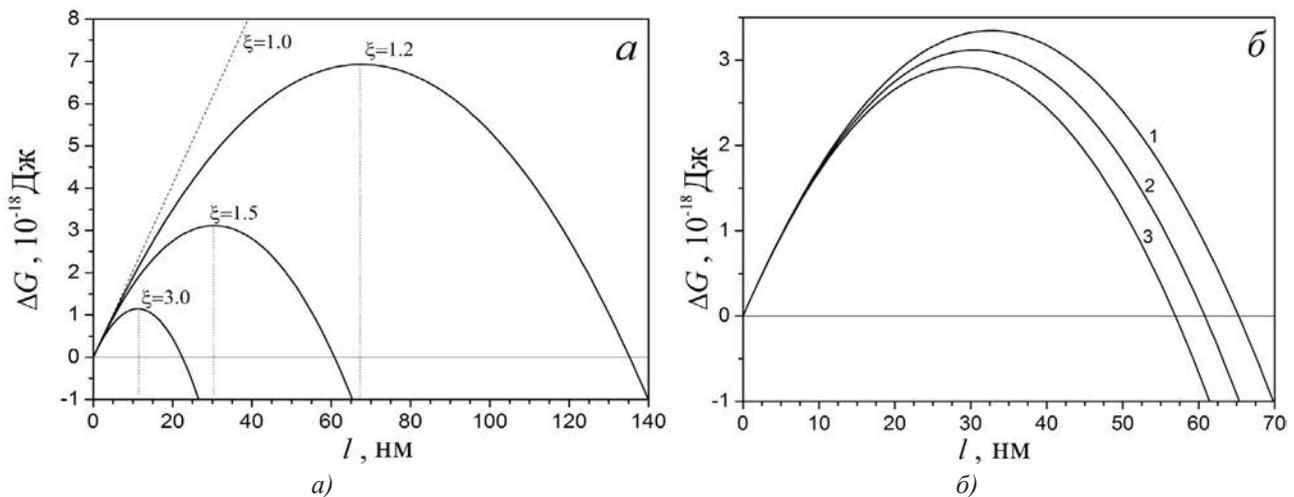


Рис. 4. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG плоского зародыша кристалла нафталина в зависимости от размера l при разных относительных пересыщениях раствора ξ (а) и при разных температурах для $\xi = 1.5$ (б): 273 К (1), 293 К (2) и 313 К (3)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постников В. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, Т. 15, № 2, С. 74—78.
2. Shang H., et al. // *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, vol. 14, pp. 869—874.
3. *Современная кристаллография*, под ред. Вайнштейна Б. К., [Chernov, A. A. *Modern Crystallography III*. Springer, 1984)]. Москва, Наука, 1979, т. 3, с. 55.
4. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. *Коллоидная химия*. Москва, Высшая школа, 2004. 445 с.
5. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. // *УФН*, 1972, т. 108, вып. 1, с. 19—20.
6. Alt H. C. and Kalus J. // *Acta Cryst*, 1982, B38, pp. 2595—2600.

THE THERMODYNAMICS OF THE PLANAR CRYSTAL NUCLEI FORMATION AT THE LIQUID — AIR INTERFACE

©2014 V. A. Postnikov

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Physical Materials Science Department, str. Derzhavina, 2, 86123 Makeevka, Ukraine
e-mail: postva@yandex.ru

Abstract. The paper is devoted to the thermodynamic study of the large flat organic compounds (naphthalene, anthracene) single crystals formation from the solution at the liquid — air interface. The free Gibbs energy changes of flat nuclei formation at liquid — air interface has been analyzed. The crystal nucleus critical size l_c , h_c and work of his formation A_c was defined for naphthalene example. It has been founded that the possibility of crystals formation and growth on the surface of the liquid — air is determined by the sign of the wetting parameter $\Delta\sigma$. The crystal nuclei formation condition depending on the concentration and temperature factors has been analyzed. The presented results are significant for the theory and practice of organic single crystals growth.

Keywords: Gibbs free energy, surface tension, crystal nucleation, anthracene, naphthalene, air — liquid interphase, solution..

REFERENCES

1. Postnikov V. A. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 74—78.
2. Shan-Chun H., Cheng-Lun H., Chun-Wei H., Shih-Ying Y., Chun-Wen W., Chi-Ming L., Kuo-Chang L. and Wen-Wei W. *CrystEngComm*, 2012, vol. 14, pp. 4570—4574. DOI: 10.1039/C2CE25316J
3. *Sovremennaya kristallografiya*, in Vainshteina B. K. (Ed.). [Chernov, A. A. *Modern Crystallography III*. Springer, 1984)]. Moscow, Nauka Publ., 1979, vol. 3, p. 55.
4. Shchukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A. *Kolloidnaya khimiya*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004, 445 p.
5. Rebinder P. A., Shchukin E. D. *UFN*, 1972, vol. 108, iss. 1, pp. 19—20.
6. Alt H. C. and Kalus J. *Acta Cryst*, 1982, B38, pp. 2595—2600. DOI:10.1107/S056774088200942X

Постников Валерий Анатольевич — к. х. н., доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (ДонНАСА); тел.: +38 (0622) 901502, e-mail: postva@yandex.ru

Postnikov Valeriy A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, doctoral of the Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture; ph.: +38 (0622) 901502, e-mail: postva@yandex.ru