

оценки U_{st} (хотя бы при максимально возможных в рассматриваемых экспериментах значениях s_i и φ^a_b), получаем, что $\xi > 10^{-2}$ эВ. Оценим теперь верхнюю границу интервала допустимых значений ξ . Маловероятно, что потенциал торсионного поля, которое приводит к наблюдаемым эффектам, меньше, чем φ/c^2 , где φ — потенциал гравитационного поля у поверхности Земли. Это означает, что в вышеупомянутых экспериментах хотя бы часть компонент тензора φ^a_b имели величину, по модулю не меньшую, чем 10^{-9} . Будем при оценке верхней границы интервала допустимых значений ξ исходить из того, что величина ξ должна быть настолько малой, чтобы хотя бы при $\varphi^a_b \sim 10^{-9}$ не происходило разрушения твердых тел, т.е. чтобы U_{st} было в этом случае меньше, чем $n \cdot 10$ эВ/см³. Тогда, учитывая то, что в экспериментах под воздействием торсионного поля оказывались в числе прочих твердых тел ферромагнитные сплавы, у которых при их намагничивании до насыщения $s_i \sim n$, получаем, что $\xi < 10^{10}$ эВ. Приведенная в данной работе оценка ξ носит предварительный характер и нуждается в дальнейшем уточнении с помощью специально поставленных экспериментов.

Авторы выражают глубокую благодарность П. И. Пронину за ценные советы и полезные обсуждения.

Литература

1. Акимов А.Е., Кузьмин Р.Н. // Тр. Междунар. симп. «Холодный ядерный синтез и новые источники энергии». Минск, 1994. С. 3.
2. Кадомцев Б.Б. // УФН. 1994. **164**, № 5. С. 449.
3. Иваненко Д.Д., Пронин П.И., Сарданавили Г.А. Калибровочная теория гравитации. М., 1985.
4. Sabata Venzo de, Sivaram C. // Int. J. Theor. Phys. 1990. **29**, N 1. P. 1.
5. Шипов Г.И. Теория физического вакуума. М., 1993.
6. Кадич А., Эделен Д. Калибровочная теория дислокаций и дисклинаций. М., 1987.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., 1992.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М., 1988.
9. Багров В.Г., Бордовичин В.А. // Изв. вузов, Физика. 1980. **23**, № 2. С. 67.
10. Bar'yakhtar V.G., Chetkin M.V., Ivanov B.A., Gadetskii S.N. // Dynamics of Topological Magnetic Solitons (Experiment and Theory). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1993. V. 129. P. 1.
11. Акимов А.Е., Шипов Г.И. // Сознание и физическая реальность. 1996. 1, № 3. С. 28.

Поступила в редакцию
12.02.97

УДК 541.183.03

ВЛИЯНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Н. Л. Левшин, С. Г. Юдин^{*)}, А. П. Дианкина

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

Методом пьезорезонансных кварцевых весов получены изотермы адсорбции молекул воды и гексана на поверхности полярных пленок Ленгмюра–Блоджетт ($VDF/TrFE$) при нескольких температурах измерения. Обнаружено влияние сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода в пленке на адсорбционную способность адсорбента.

1. Введение

Связь адсорбционных явлений и фазовых переходов в твердых телах отмечалась во многих работах. В частности, нами было обнаружено влияние адсорбции на температуру фазового перехода полупроводник–металл [1]. Адсорбционная активность твердых тел, претерпевающих сегнетоэлектрический фазовый переход и переход полупроводник–металл, резко возрастала в области критических температур [1, 2]. В настоящей работе предпринята попытка обнаружить влияние фазового перехода первого рода на адсорбционные свойства поверхности. В качестве объекта исследования были выбраны полярные пленки Ленгмюра–Блоджетт (Л-Б), претерпевающие сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода типа «порядок–беспорядок» [3]. Их структурные, электрические и оптические свойства достаточно подробно исследованы [3, 4]. Вместе с тем отсутствуют работы, посвященные изучению адсорбционных характеристик этих веществ.

Их структурные, электрические и оптические свойства достаточно подробно исследованы [3, 4]. Вместе с тем отсутствуют работы, посвященные изучению адсорбционных характеристик этих веществ.

2. Методика измерений

В работе были использованы сегнетоэлектрические пленки Л-Б, нанесенные на подложки — кварцевые резонаторы с серебряными электродами. Пленки состояли из сополимера $VDF/TrFE$ (70:30 мол.%), который представляет собой цепочку $(-CH_2-CF_2-)_n(-CF_2-CHF-)_m$, содержащую соответственно n и m мономеров. Пленки были получены по методу Ленгмюра–Шефера аналогично [3]. Толщина пленки $VDF/TrFE$ составляла 20 монослоев, т.е. ~ 100 Å. Для измерения количества

^{*)} Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, РАН.

адсорбированных молекул использовался метод пьезорезонансных кварцевых весов [5]. Частота кварцевых резонаторов ~ 5 МГц. Рабочая площадь геометрической поверхности пленки Л-Б составляла ~ 1 см². Чувствительность метода при адсорбции паров воды была $\sim 6 \cdot 10^{12}$ молекул, гексана — $2 \cdot 10^{12}$ молекул. Температуру образцов измеряли с помощью платинового термометра сопротивления и поддерживали с точностью $\pm 0,5$ К. Для получения стандартной поверхности пленки перед измерением изотерм адсорбции образец в течение суток выдерживали в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па при комнатной температуре и затем прогревали при температуре 410 К в течение часа, после чего производился напуск паров адсорбата.

В качестве адсорбатов были выбраны вода и гексан. Молекула H₂O имеет небольшие размеры, обладает дипольным моментом. Адсорбция донорных молекул воды подробно изучалась для различных классов адсорбентов [6]. Поэтому молекулы H₂O представляют собой удобный модельный объект для исследований адсорбционной активности поверхности. Вместе с тем пленки VDF/TrFE наносились на кварцевую подложку с поверхности воды, вследствие чего, в принципе, адсорбция молекул воды может приводить к структурным перестройкам внутри пленки. Для сравнения был выбран гексан: молекулы C₆H₁₄ достаточно большие, химически инертные (VDF/TrFE не растворяется в гексане).

Истинные площади поверхностей кварцевого резонатора и пленки были определены по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера из изотермы низкотемпературной адсорбции аргона [6], форма которой соответствовала уравнению

$$\frac{p/p_s}{N_a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \frac{p}{p_s}, \quad (1)$$

где p — давление адсорбата, p_s — давление насыщенного пара адсорбата, N_a — количество адсорбированного вещества, a_m — емкость монослоя, c — энергетическая константа. Емкость монослоя составляла $a_m = 6,6 \cdot 10^{16}$ молекул. Были получены коэффициенты шероховатости кварцевого резонатора $\eta_1 = 50$ и пленки $\eta_2 = 90$ (точность $\sim 20\%$). Величина η_1 совпадает со значением η для кварцевого резонатора, полученным в работе [5].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а и 2а представлены изотермы адсорбции воды и гексана при комнатной температуре. Время установления адсорбционного равновесия не превышало 30 мин. Изотермы адсорбции были полностью обратимы. При десорбции наблюдался гистерезис. Из рис. 1–3 видно, что адсорбция молекул H₂O и C₆H₁₄ достаточно резко возрастала (при одном и том же значении p/p_s) с повышением температуры вплоть до температуры ~ 383 К, а затем уменьшалась.

Возрастание числа адсорбированных молекул с увеличением температуры нельзя объяснить, если считать

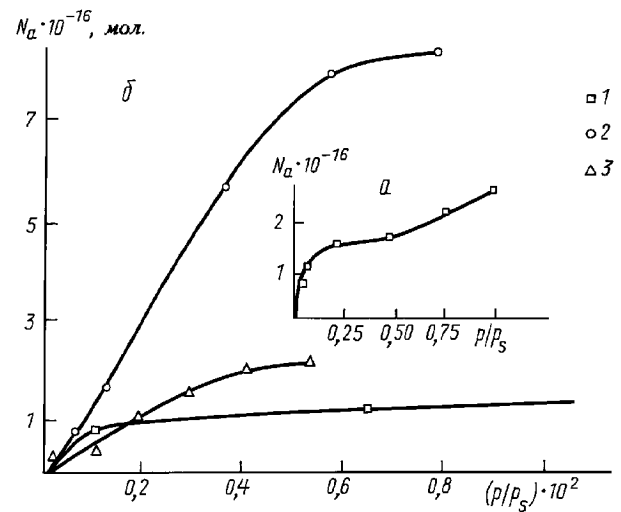


Рис. 1. Изотермы адсорбции молекул воды на пленке Л-Б (а и б) при $T = 290$ К (1), 383 К (2), и 403 К (3)

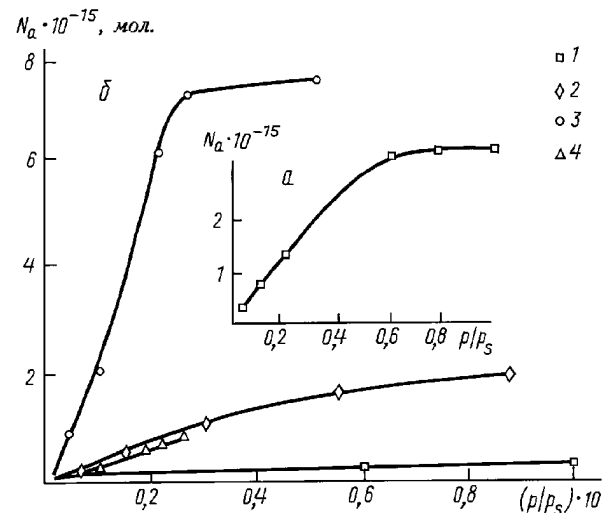


Рис. 2. Изотермы адсорбции молекул гексана на пленке Л-Б (а и б) при $T = 293$ К (1), 338 К (2), 385 К (3) и 403 К (4)

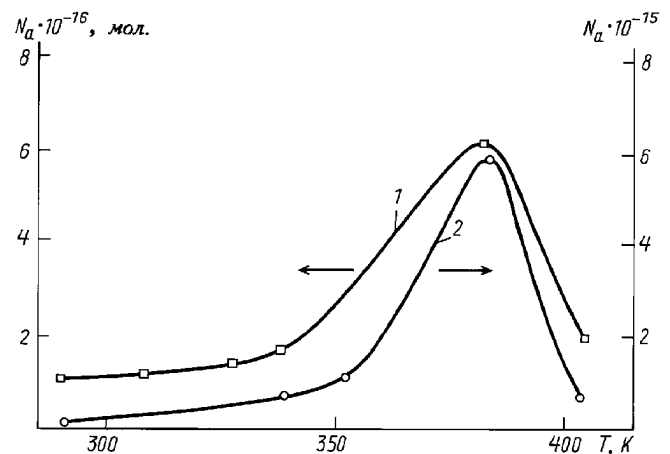


Рис. 3. Зависимость количества адсорбированных молекул H₂O (1) и C₆H₁₄ (2) на пленке Л-Б от температуры. Относительное давление паров адсорбата $p/p_s = 0,004$ (1) и 0,02 (2)

площадь образца, на которой происходит адсорбция, постоянной. Давление газа на адсорбент может приводить к структурным изменениям в пленке, особенно в том случае, если в ней имеются капилляры [7]. В нашем случае такими капиллярами могут служить промежутки между цепочками сополимера $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n(-\text{CF}_2-\text{CHF}-)_m$. Капилляры могут расширяться, в результате чего увеличивается пространство, доступное для адсорбции; за счет адсорбции произойдет дальнейшее увеличение давления, сопровождаемое еще большим расширением. В сополимерной пленке достаточно слабые ван-дер-ваальсовы связи между цепочками могут разрушаться под действием давления адсорбата. В результате площадь поверхности образца при таких процессах может возрасти в 100 раз [7]. Таким образом, в рассмотренном случае коэффициент шероховатости поверхности будет зависеть от давления адсорбата и температуры измерения. Поэтому измеренное нами значение η_2 относится только к случаю, когда постоянные решетки адсорбента не меняются.

Неорганические «набухающие адсорбенты» изучались ранее (см., напр., [8]). Было показано, что форма изотермы адсорбции сильно зависит от времени выдерживания адсорбента при данном давлении. Выпуклый начальный участок изотерм адсорбции H_2O и C_6H_{14} (в случае изотерм адсорбции паров воды он выражен значительно сильнее) говорит о том, что на поверхности адсорбента имеются активные центры адсорбции. В адсорбентах, обладающих порами нанометрических размеров, активными центрами являются сами поры. Большие заполнения поверхности пористого образца молекулами адсорбата приводят к деформациям расширения даже «ненабухающих» цеолитов [9]. Изотермы адсорбции H_2O и C_6H_{14} не описывались уравнением (1). Это, по-видимому, связано с тем, что емкость монослоя возрастает с увеличением относительного давления адсорбата. Количество адсорбированных молекул воды было почти на порядок больше, чем молекул C_6H_{14} (рис. 1 и 2). Молекулы сополимера имеют дипольный момент, связанный с атомами водорода и фтора, которые расположены на противоположных концах цепочки. Поэтому молекулы гексана, не обладающие дипольным моментом, могут образовывать с адсорбентом ван-дер-ваальсовы связи только поляризационного типа. Дипольные молекулы H_2O могут образовывать более прочные ван-дер-ваальсовы связи ориентационного типа. Кроме того, не следует исключать возмож-

ность образования водородных связей молекул воды с группой CHF, входящей в состав сополимера, из-за электроотрицательности атома фтора [10].

Остановимся на влиянии сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке $VDF/TrFE$ на изотермы адсорбции. Фазовый переход в сополимере при нагревании происходит в широком интервале температур (363–388 К) [3]. Он характеризуется увеличением периода решетки кристалла пленки Л-Б вдоль осей a и b ($a = 0,858$ нм, $b = 0,491$ нм) на 10% [11], т.е. именно вдоль тех осей, которые определяют расстояние между цепочками сополимера, связанными слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Таким образом, очевидно, что фазовый переход, сопровождающийся активизацией движения цепочек сополимера, способствует процессу диффузии молекул адсорбата внутрь адсорбента. При наиболее высокой температуре измерения ($T = 403$ К) процесс перестройки структуры $VDF/TrFE$ уже закончился, структура стала менее подвижной, «набухание адсорбента» уменьшилось. Итак, в настоящей работе нам удалось зарегистрировать влияние фазового перехода первого рода на адсорбционную способность вещества.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Ф. Киселеву, П. К. Кашкарову, Г. С. Плотникову за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Литература

1. Киселев В.Ф., Левишин Н.Л., Поройков С.Ю. // ДАН СССР. 1991. **317**, № 6. С. 1408.
2. Левишин Н.Л., Невзоров А.Н., Петрухин А.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 3. С. 49 (Moscow University Phys. Bull. 1996. N 3).
3. Plato S., Blinov L., Dubovik E. et al. // Europhys. Lett. 1996. **34**, N 6. p. 465.
4. Furukawa T. // Phase Trans. 1989. **18**. P. 143.
5. Bashanova A.E., Kisilev V.F., Saveljeva S.I. // Z. f. Chem. 1969. **9**, N 2. P. 52.
6. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., 1978.
7. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М., 1962.
8. Красильников К.Г., Скоблинская Н.М. // Связанная вода в дисперсных системах. М., 1972. № 2. С. 66.
9. Дубинин М.М., Сарахов А.И., Коношок В.Ф. // ДАН СССР. 1972. **206**, № 4. С. 901.
10. Соколов Н.Д. // УФН. 1955. **57**, № 2. С. 205.
11. Legrand J.F. // Ferroelectrics. 1989. **91**. P. 303.

Поступила в редакцию
17.03.97