

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИПОЛЬНОГО РОТАТОРА В СИММЕТРИЧНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ

О.Е. Цёмик (Вовченко), В.Е. Клименко, В.М. Розенбаум

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, mohican@inbox.ru*

Получены приближенные и точные выражения для силы электрического тока термостимулированной деполяризации адсорбированной полярной молекулы в симметричном n -ямном потенциале заторможенного вращения. Выведено аналитическое соотношение, позволяющее оценивать энергию активации вращения по температуре максимума кривой спектра термостимулированной деполяризации. Для характерных значений параметров системы гидроксильных групп поверхности кремнезема и коэффициента скорости нагрева образца максимальное значение силы тока оказывается порядка 10^{-13} А при температуре $T = 21,5$ К, что достаточно для экспериментального измерения.

Введение

Многие адсорбированные молекулы и поверхностные группы атомов характеризуются вращательной подвижностью, которая фиксируется различными методами, в частности колебательной спектроскопией, и диэлектрическими измерениями [1 – 5]. Например, поворотное движение гидроксильных групп поверхностей оксидов обусловлено относительно малыми значениями барьеров переориентаций ($\Delta U_\phi \approx 55$ мэВ) по сравнению с характерной тепловой энергией ($k_B T \approx 26$ мэВ при $T = 300$ К). Оно проявляется в возникновении полос инфракрасного поглощения в частотной области $100 - 200$ см⁻¹ и в появлении характерной температурной зависимости (аррениусовского типа) ширины спектральных линий валентных колебаний ОН [1, 2]. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь дипольного ротатора фиксирует стохастический резонанс в области температур от 50 до 150 К, возникающий при частотах приложенного электрического поля порядка частоты тепловых переориентаций молекулы между равновесными угловыми положениями. Такие измерения весьма чувствительны к структуре локального окружения поверхностного центра и несут важную информацию о нем [4, 5].

В работе теоретически рассматривается термостимулированная деполяризация адсорбированной полярной молекулы в симметричном n -ямном потенциале заторможенного вращения. При термостимулированной деполяризации исследуемый образец помещается в статическое электрическое поле напряженности 1 – 100 В/м и охлаждается до низких температур, при которых поляризация образца сохраняется в течение достаточно длительных промежутков времени. Затем температуру увеличивают с постоянной скоростью нагрева и измеряют возникающий электрический ток. Зависимость этого тока от температуры имеет немонотонный характер. Ее максимум характеризует энергию активации движения определенных атомов образца, которое ответственно за его деполяризацию [6 – 8]. Водные суспензии оксидов имеют максимумы спектров термостимулированной деполяризации в области температур выше 100 К [8], что соответствует достаточно большим энергиям активации. Энергетические барьеры

Химия, физика и технология поверхности. 2008. Вып. 14. С. 61 – 66

ры заторможенного вращения поверхностных групп атомов существенно меньше, что должно соответствовать гораздо более низким температурам максимумов спектров термостимулированной деполяризации.

Теория

Зависящий от времени ток термостимулированной деполяризации диэлектрического образца поперечного сечения S определяется скоростью изменения его поляризации $P(t)$: $I(t) = -S dP(t)/dt$. Вклад в поляризацию образца от дипольных ротаторов объемной концентрации C_V , характеризующихся средним дипольным моментом $\mu(t)$, равен $C_V \mu(t)$. Таким образом, искомый ток рассчитывается по формуле

$$I(t) = -S C_V d\mu(t)/dt. \quad (1)$$

Для нахождения временной зависимости среднего дипольного момента ротатора $\mu(t)$ в симметричном n -ямном потенциале заторможенного вращения воспользуемся результатом работы [5], в которой искомая величина выражается через вероятности заполнения $\rho_j(t)$ потенциальных ям j ($j = 0, 1, \dots, n-1$) и единичные векторы ориентаций ям \mathbf{e}_j :

$$\langle \bar{\mu}(t) \rangle = \mu \sum_{j=0}^{n-1} \rho_j(t) \bar{\mathbf{e}}_j, \quad (2)$$

здесь μ – абсолютное значение дипольного момента,

$$\mathbf{e}_j = \left(\cos \frac{2\pi j}{n}, \sin \frac{2\pi j}{n}, 0 \right), \quad (3)$$

а $\rho_j(t)$ определяется соотношениями, приведенными в [5],

$$\rho_j(t) = \frac{1}{n} \sum_{j'} \rho_{j'}(0) \sum_q C_{jq} C_{j'q}^* \exp \left[- \int_0^t z_q(t') dt' \right], \quad (4)$$

где

$$z_q(t) = 4w_0(t) \sin^2 \frac{\pi q}{n}, \quad C_{jq} = \frac{1}{n} \exp \left(\frac{2\pi i}{n} q j \right). \quad (5)$$

Величины $\rho_j(0)$ и $w_0(t)$ задают начальные вероятности заполнения ям и временную зависимость константы скорости ухода ротатора из потенциальной ямы вследствие термоактивационных процессов преодоления потенциальных барьеров, разделяющих ямы.

Подставляя выражения (3) – (5) в (2) и проводя суммирование по j' и q , получаем следующую простую формулу:

$$\langle \bar{\mu}(t) \rangle = \exp \left[- 4 \sin^2 \frac{\pi}{n} \int_0^t w_0(t') dt' \right] \langle \bar{\mu}(0) \rangle, \quad (6)$$

где $\langle \bar{\mu}(0) \rangle$ – начальное значение дипольного момента ротатора, определяющееся той же формулой (2) при $t = 0$. В итоге, искомое выражение для тока (1) принимает вид

$$I(t) = SC_V \mu(0) w(t) \exp \left[- \int_0^t w(t') dt' \right], \quad w(t) = 4 \sin^2 \frac{\pi}{n} w_0(t). \quad (7)$$

Согласно закону Аррениуса, константы скоростей переходов $w_0(t)$ можно записать в виде:

$$w_0(t) = \nu_\varphi e^{-\frac{\Delta U_\varphi}{k_B T}},$$

где ΔU_φ – энергетический барьер, который преодолевает частица при переходе, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ν_φ – характерная частота наскоков частицы на потенциальный барьер, определяющаяся для различных режимов движения теорией Крамерса [9]. В процессе термостимулированной деполяризации температура возрастает со временем по линейному закону от некоторой начальной температуры T_0 , соответствующей начальной поляризации образца $P(t)$ с начальными значениями дипольных моментов $\mu(0)$. Поэтому временная зависимость $w_0(t)$ может быть представлена в виде

$$w_0(t) = \nu_\varphi \exp \left[-\Delta U_\varphi / k_B T(t) \right], \quad T(t) = T_0 + bt, \quad (8)$$

где b – коэффициент скорости нагрева. Вводя для удобства параметры $T_\varphi = \Delta U_\varphi / k_B$ и $k_0 = 4\nu_\varphi \sin^2(\pi/n)$, получаем следующее выражение для зависимости тока деполяризации от текущей температуры нагрева образца:

$$I(T) = SC_V \mu(0) w(T) \exp \left[-b^{-1} \int_{T_0}^T w(T') dT' \right], \quad w(T) = k_0 \exp(-T_\varphi / T). \quad (9)$$

Проведем оценки входящих в это выражение величин на примере параметров групп ОН поверхностей оксидов: $\Delta U_\varphi \sim 55$ мэВ ($T_\varphi \sim 600$ К), $\nu_\varphi = 100 \dots 200$ см⁻¹ ($k_0 \sim 10^{11}$ с⁻¹), $\mu \sim 1$ Д, $C_V \sim 10^{20}$ см⁻³ [1, 2]. Для этих значений параметров характерные времена пребывания ротатора в той или иной потенциальной яме и, соответственно, времена изменения ориентаций ротатора определяются зависимостью $w^{-1}(T)$, представленной на рис. 1.

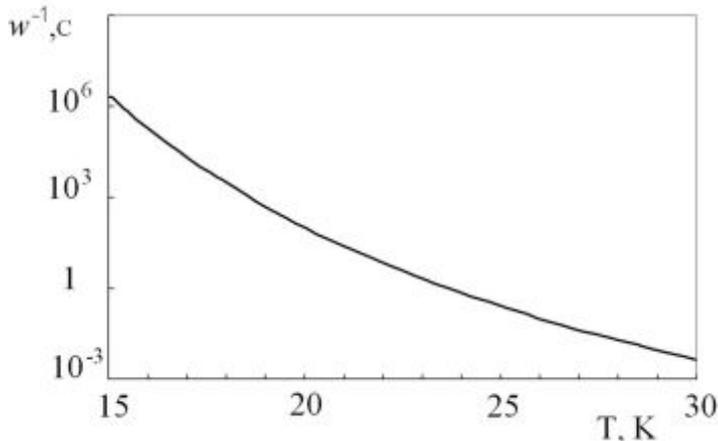


Рис. 1. Температурная зависимость характерных времен пребывания дипольного ротатора в потенциальных ямах заторможенного вращения (см. формулу (8) и значения параметров, указанные в тексте).

Она показывает, что при температуре 15 К время замораживания ориентаций составляет более 25 ч, тогда как, например, при $T = 30$ К оно меньше 10^{-2} с. Из этого следует, что процесс охлаждения образца во внешнем поле достаточно проводить до температуры 15 К, а максимум кривой спектра термостимулированной деполяризации при коэффициенте b скорости нагрева 0,1 К/с попадает в температурную область от 15 до 30 К.

Учитывая экспоненциальный характер зависимости тока деполяризации от величины $w(T)$ и ее малое значение при $T = 15$ К, можно заменить нижний предел интегрирования в интеграле показателя экспоненты (9) на нулевое значение. Тогда

$$\frac{k_0}{b} \int_0^T \exp\left(-\frac{T_\varphi}{\tau}\right) d\tau = \frac{\alpha}{z} E_2(z), \quad \alpha \equiv \frac{k_0 T_\varphi}{b}, \quad z \equiv \frac{T_\varphi}{T}, \quad (10)$$

где интегральная показательная функция $E_2(z)$ и ее асимптотическое разложение для $z \gg 1$ даются соотношениями [10]

$$E_n(z) \equiv \int_1^\infty \frac{e^{-zt}}{t^n} dt = \frac{e^{-z}}{z} \left[1 - \frac{n}{z} + \frac{n(n+1)}{z^2} - \frac{n(n+1)(n+2)}{z^3} + \dots \right]. \quad (11)$$

Более компактное представление формулы (9), использующее функцию $E_2(z)$, имеет вид

$$I(z) = SC_V \mu(0) b T_\varphi^{-1} F(z), \quad F(z) \equiv \alpha e^{-z} \exp[-\alpha E_2(z)/z]. \quad (12)$$

С учетом только главного члена разложения (11) функция $F(z)$ приближенно записывается в следующей форме:

$$F(z) \approx z^2 \xi(z) \exp[-\xi(z)], \quad \xi(z) \equiv \alpha e^{-z}/z^2. \quad (13)$$

На рис. 2 приведено сопоставление точной функции $F(z)$ (12) с $z = T_\varphi/T$ и ее приближенной зависимости, определяемой формулой (13). Как видно, точность приближения достаточно высока и соотношение (13) вполне приемлемо для описания спектров термостимулированной деполяризации. Максимум зависимости $F(T)$ при $\alpha = 10^{15}$ достигает значения 300, когда $T = 21,5$ К ($z = 27,9$). В общем случае максимум функции $F(z)$ определяется соотношением $F_m(z_m) \approx z_m^2/e$, где z_m – корень уравнения $z_m = \ln \alpha - 2 \ln z_m$. Оно позволяет оценивать энергию активации вращения по температуре максимума кривой спектра термостимулированной деполяризации.

Оценим по порядку величины значение тока термостимулированной деполяризации системы групп ОН поверхности SiO_2 . Для значения поляризующего электрического поля $E = 1$ В/м начальное значение среднего дипольного момента группы ОН оцениваемое по формуле $\mu(0) \approx \mu^2 E/k_B T_0$, составляет примерно $1,5 \cdot 10^{-4}$ Д при $\mu = 1$ Д и $T_0 = 15$ К. Тогда для $S = 1$ см², $C_V = 10^{20}$ см⁻³, $b = 0,1$ К/с, $T_\varphi = 600$ К размерный фактор в формуле (12) оценивается так: $SC_V \mu(0) b T_\varphi^{-1} \sim 10^{-15}$ А. Поскольку максимум функции $F(z)$ достигает значения, равного 300, то ток термостимулированной деполяризации имеет порядок 10^{-13} А. Стандартные чувствительные электрометры могут измерять электрические токи в интервале от 10^{-15} до 10^{-5} А (причем наиболее чувствительные из них фиксируют

значения $\sim 10^{-17}$ А), потому деполяризационные электрические токи от системы поверхностных гидроксильных групп вполне доступны для экспериментального измерения.

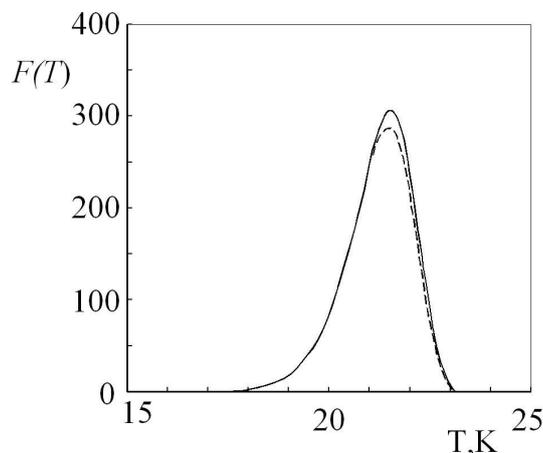


Рис. 2. Температурная зависимость тока термостимулированной деполяризации дипольного ротатора, измеряемого в единицах размерного фактора $SC_V\mu(0)bT_\phi^{-1}$. Сплошная (штриховая) линия соответствует точной (приближенной) зависимости, определенной формулой (12) ((13)) (значения параметров указаны в тексте).

Выводы

Гидроксильные группы поверхностей оксидов совершают поворотное переориентационное движение в локальных потенциалах заторможенного вращения, которое может фиксироваться различными методами, а именно колебательной спектроскопией и диэлектрическими измерениями. В работе предложено фиксировать это движение измерением токов термостимулированной деполяризации. Для этого развита простая теория термостимулированной деполяризации дипольного ротатора в симметричном n -ямном потенциале заторможенного вращения. Получены приближенные и точные аналитические выражения для силы электрического тока термостимулированной деполяризации, максимальные значения которой для характерных значений параметров системы и коэффициента скорости нагрева имеют порядок 10^{-13} А при температуре $T = 21,5$ К, что вполне достаточно для экспериментального измерения. Низкое значение температуры максимума обусловлено относительно малыми значениями энергии активации переориентаций, которые составляют для групп ОН поверхности SiO_2 около 50 мэВ. Выведено аналитическое соотношение, позволяющее оценивать энергию активации вращения по температуре максимума кривой спектра термостимулированной деполяризации.

Таким образом, спектры термостимулированной деполяризации дают независимый метод измерения энергии активации вращения ориентационно подвижных фрагментов на поверхности твердого тела. Дальнейшее развитие теории должно учесть возможную асимметрию потенциала заторможенного вращения, возникающую за счет различных локальных возмущений от ближайших к ротаторам сорбирующихся молекул, а также коллективные эффекты, связанные со взаимодействием дипольных ротаторов между собой. Это позволит определять характеристики указанных факторов из спектров термостимулированной деполяризации.

Литература

1. Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. – Киев: Наук. думка, 1991. – 352 с.

2. Розенбаум В.М., Огенко В.М., Чуйко А.А. Колебательные и ориентационные состояния поверхностных групп атомов // Успехи физ. наук. – 1991. – Т. 161, № 10. – С. 79 – 119.
3. Rozenbaum V.M., Lin S.H. Spectroscopy and dynamics of orientationally structured adsorbates. – Singapore: World Sci. Publ. – 2002. – 200 p.
4. Вовченко О.Е., Корочкова Т.Е., Розенбаум В.М. Тангенс диэлектрических потерь дипольного ротатора в двухъямном потенциале заторможенного вращения // Химия, физика и технология поверхности. – 2007. – Вып. 13. – С. 23 – 33.
5. Rozenbaum V.M., Vovchenko O.Ye., Korochkova T.Ye. Brownian dipole rotator in alternating electric field // Phys. Rev. E. – 2008. – V. 77. – P. 061111-1-9.
6. Thermally stimulated depolarization. A method of measuring / T. Nedetzka, M. Reichle, A. Mayer, H. Vogel // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74, № 18. – P. 2652 – 2659.
7. Dielectric properties of hydrated lyophilized hemoglobin as determined with the method of thermally stimulated depolarization / M. Reichle, T. Nedetzka, A. Mayer, H. Vogel // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74, № 18. – P. 2659 – 2666.
8. TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena / V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, L.S. Andriyko, V.V. Turov, Y.M. Nychiporuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, A.L. Gabchak, V.D. Osovskii, Y.G. Ptushinskii, G.R. Yurchenko, O.A. Mishchuk, P.P. Gorbik, P. Pissis, J.P. Blitz // Adv. Coll. Interf. Sci. – 2007. – V. 131. – P. 1 – 89.
9. Hänggi P., Talkner P., Borkovec M. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // Rev. Mod. Phys. – 1990. – V. 62, № 2. – P. 251 – 341.
10. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовиц, И. Стиган – М.: Наука, 1979. – 830 с.

THERMALLY STIMULATED DEPOLARIZATION OF DIPOLE ROTATOR IN SYMMETRIC POTENTIAL OF HINDERED ROTATION

O.Ye. Tsyomyk (Vovchenko), V.E. Klymenko, V.M. Rozenbaum

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

The approximate and exact expressions for the thermally stimulated depolarization current of adsorbed polar molecule in symmetric n-well potential of hindered rotation have been obtained. An analytical relation is derived for estimation of the rotation activation energy from the temperature of spectrum maxima of thermally stimulated depolarization. The maximum value of the current at temperature $T = 21.5$ K is about 10^{-13} A for the characteristic values of the system of hydroxyl groups on silica surface and the heating rate coefficient; this value is quite sufficient for experimental measurements.