



ОТ ФИЗИКИ И ХИМИИ К МИНЕРАЛОГИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Д. г. - м. н.

О. Б. Котова

kotova@geo.komisc.ru

К. ф. - м. н.

А. П. Чувохин

СЛИ

Студент

А. В. Понярядов

КГПИ

Наука о явлениях на поверхности охватывает чрезвычайно широкий круг вопросов. Каждое вещество имеет границы, которые являются поверхностью раздела двух сред. К поверхности, как и ко всякой границе, можно подходить с двух сторон. Физики подходят к ней со стороны твердого тела. Они выходят на поверхность из объема, игнорируя при этом окружающую среду [4, 7]. Химики подходят к поверхности по-иному — со стороны газовой фазы и исследуют поверхность в ее взаимодействии с окружающей средой, часто забывая при этом об объеме [6, 10]. Таким образом, поверхность, являясь границей между двумя фазами, представляет собой в то же время границу между двумя науками: физикой и химией. Здесь, выражаясь словами Ломоносова, “физика и химия так переплетены между собой, что одна без другой быть не могут”. Изучение физических и химических свойств этих границ создает достаточно широкое поле деятельности в различных областях науки, в том числе в минералогии и кристаллографии.

Мы попытались обобщить достижения физики поверхности: показать различия между идеальной и реальной поверхностями, привести модели взаимодействия газ — кристалл, схематизировать экспериментальные методы изучения поверхности с целью в перспективе использовать полученные обобщения и схемы для исследования поверхностных минеральных фаз.

Понятие идеальной поверхности имеет смысл лишь при создании теории поверхностей, рассмотрении внутренних свойств твердых тел и жидких веществ. Идеальная поверхностная кристаллическая структура, так же как и идеальная объемная, на практике не реализуется. В реальных структурах всегда присутствуют дефекты. На рис. 1 показаны важнейшие из поверхностных дефектов. Через степень и характер дефектности структуры и состава поверхности минерала, которые определяют мо-

дификацию свойств, можно подойти к созданию моделей процессов минералообразования и далее — к формированию руд [11]. Это одно из приоритетных направлений фундаментальных исследований систем газ—минерал. Важным практическим приложением изучения такой системы является создание новых геотехнологий [2].

Рассматривая проблемы взаимодействия поверхности в контакте со средой, и химики, и физики сталкивались со множеством явлений и процессов [9]. Это адсорбция, катализ, испарение, конденсация, диффузия и другие процессы, происходящие на границах раздела фаз: газ—кристалл, газ—жидкость, жидкость—жидкость, жидкость—кристалл, кристалл—кристалл. Экспериментально доказано, что роль поверхности в физико-химических процессах исключительно велика. Поверхность может оказывать значительное воздействие на формирование свойств кристаллов и соседних фаз. Так, например, магнитная проницаемость, прочность, пластичность, способность к обработке любых веществ сильно зависят от свойств поверхности.

В науке о явлениях на поверхности к числу наиболее существенных процессов относится адсорбция. Адсорбция наблюдается на границах раздела фаз. Суть этого явления состоит в том, что молекулы или атомы из объема одной фазы взаимодействуют с поверхностью раздела фаз и при этом находятся на ней некоторое время, что приводит к повы-

шению концентрации атомов или молекул на поверхности по сравнению с концентрацией в объеме, особенно если речь идет о тонких частицах.

Если одна из фаз является газом, то возможны два случая взаимодействия молекул газа с поверхностью: первый — упругое отражение, второй — захват и пребывание на поверхности некоторое время τ . Это время принято называть средним временем жизни молекул в адсорбированном состоянии. Если τ мало, то обнаружить адсорбированные молекулы трудно. Однако доказательством того, что это время конечно, является происходящий при этом энергообмен. Если τ больше, то его не только можно обнаружить, но и применять адсорбцию на практике.

В ряде случаев используются особые поверхности, которые адсорбируют определенные виды молекул и ускоряют их реакции с другими видами молекул. Этот процесс, названный катализом, широко распространен в природе и нашел применение в различных технологиях.

Современные геотехнологии требуют знания явлений и процессов, происходящих в тончайших поверхностных слоях материалов, включая очистку поверхностей, процессов конденсации, испарения, адсорбции, которые обуславливают формирование поверхностных фаз с заданными свойствами.

Поверхностные явления могут приводить к существенным изменениям оптических свойств твердых тел. Такие оптические характеристики, как коэффициенты отражения, светопропускания и другие параметры, в значительной степени определяются состоянием адсорбированных или конденсационных покрытий поверхностей твердых тел. Аналогичные изменения наблюдаются на минералах. Выявлено влияние адсорбифизических полей на оптические параметры тонкодисперсных минеральных систем. Обнаружено, что для широкозонных минеральных систем не ха-

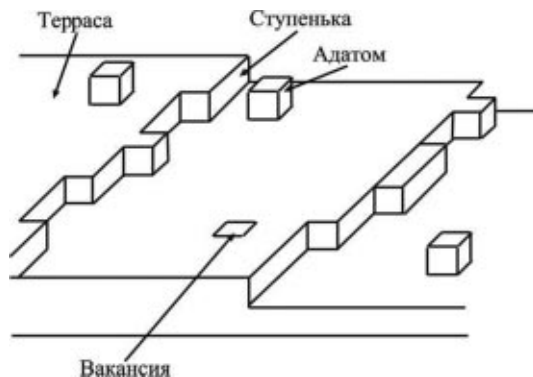


Рис. 1. Схема важнейших поверхностных дефектов



рактрно дефектообразование в объеме кристалла в регулярной решетке за счет распада низкоэнергетических возбуждений, как это происходит на галогенидах щелочных металлов. Наличие дефектообразования в регулярных и собственно-дефектных участках поверхности было установлено на ряде тонкодисперсных минеральных систем. Показано, что большую роль в изменении оптических параметров микроминералов играет поверхностный гидроксильный покров [2].

Таким образом, круг вопросов, которые уже сегодня охватывает физика поверхности минералов, действительно широк. Ограничение объекта исследования системой газ—минерал оказывается недостаточным, поскольку проблема межфазного взаимодействия в такой системе многогранна и сложна. Начальным этапом исследований поверхностей считается “идеальная поверхность”. Такая поверхность, как отмечалось выше, в природе не существует, однако возможны различные приближения, экспериментально реализуемые в некоторых экстремальных условиях. Стремление изучать объект в особых, экстремальных условиях присуще почти всем дисциплинам современного естествознания. Дело в том, что для понимания причин происходящего зачастую приходится искать и выделять наименьшее число самых важных факторов, т. е. факторов, которые наиболее сильно влияют на изучаемое явление. Экстремальные условия в физике поверхности создаются с помощью сверхвысокого вакуума, сверхвысоких и сверхнизких температур и использования в качестве объекта исследования кристаллов с совершенными гранями. Понять динамику процессов, происходящих на поверхности, при наименьшем числе важнейших факторов и научиться ими управлять — такова одна из основных задач современной физики поверхности. Минералы — природные образования, поэтому создание воспроизводимых условий в системе газ—минерал достаточно проблематичная задача. Именно в этом случае разумно воспользоваться достижениями и приемами физики поверхности для решения проблем поверхностей в минералогии.

В основе описания процессов адсорбции-десорбции и переноса энергии и импульса молекул в системе газ—кристалл лежат модели [3]. Общие представления о возможных вариантах по-

ведения частиц на границе раздела этих фаз дает обобщенная модель взаимодействия (рис. 2). Происходящие в этой системе процессы можно схематически представить в виде нескольких стадий. Под термином “молекула” подразумеваются все частицы, существующие в газовой фазе, в том числе и атомы.

1. Молекула претерпевает упругое рассеяние и возвращается в газовую фазу. Как и при упругом рассеянии электронов, этот процесс может привести к эффектам дифракции.

2. Молекула передает кристаллу часть своей кинетической энергии и оказывается удержанной центром слабой адсорбции. Это состояние (А) соответствует самым мелким потенциальным ямам и называется физической адсорбцией. При этом происходит процесс обмена энергией между твердым телом и ударяющейся о него молекулой, и этот процесс называют аккомодацией.

3. Молекула первоначально удерживается кристаллом в состоянии А, связь между молекулой и его поверхностью колебательно возбуждена, но при дальнейшем обмене энергией с кристаллом молекула может оказаться на нижнем уровне потенциальной ямы.

4. Молекула может попасть на нижний уровень потенциальной ямы А не при первичном столкновении с поверхностью, как в случае 3, а перепрыгнув на соседний центр и потеряв при этом энергию возбуждения.

5. Молекула, находящаяся на нижнем уровне потенциальной ямы А, может переместиться к соседнему центру А, получив от кристаллической решетки тепловую энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера E_m .

6. Если на поверхности имеется второй центр (В) с более высокой энергией связи, соответствующий хемосорбции, то молекула соседнего центра А может переместиться в состояние В, получив энергию активации E_{AB} . В этом случае состояние А является подвижным предшественником состояния В.

7. Состояния А и В могут располагаться практически в одной и той же точке поверхности, и молекула, попавшая в состояние А из газовой фазы, мо-

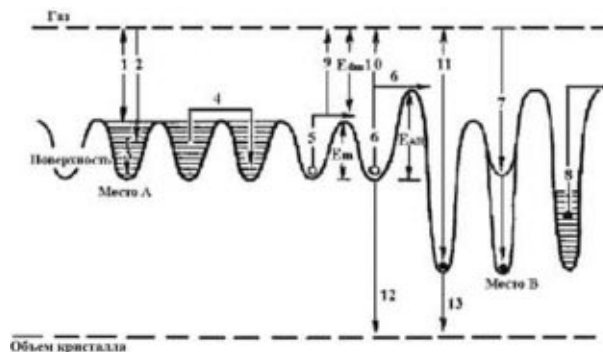


Рис. 2. Схема взаимодействия в системе газ—кристалл. Обяснение в тексте

жет перейти прямо в состояние В без перемещений по поверхности. Такой процесс рассматривался ранее при описании имеющего место в процессе взаимодействия водорода с металлом перехода от физической адсорбции к слабой хемосорбции [2]. В этом случае состояние А называют неподвижным предшественником состояния В.

8. При образовании прочных хемосорбционных связей молекул адсорбата с поверхностью освобождается большое количество энергии, которая, как и на описанной выше стадии 4, не поглощается полностью тем центром В, на котором произошла первоначальная хемосорбция. Тогда молекула будет диффундировать из одного состояния в другое до тех пор, пока не передаст кристаллической решетке достаточное количество энергии, чтобы задержаться на определенном центре.

9. Молекула может десорбироваться. На данной схеме показана десорбция в ходе диффузии (или миграции). При этом молекуле требуется энергия активации E_{dm} .

10. Десорбция из состояния А с энергией активации E_{dA} .

11. Десорбция из состояния В с энергией активации E_{dB} .

12. Перемещение молекулы из состояния А в объем кристалла с образованием трехмерного соединения с адсорбентом.

13. То же из состояния В.

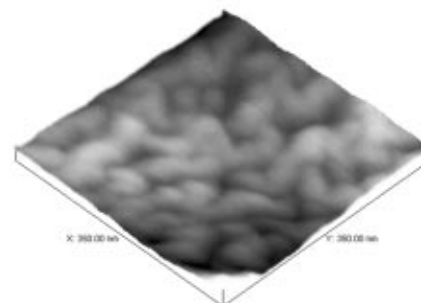


Рис. 3. AFM-снимок поверхности



На перечисленные выше стадии могут влиять взаимодействия между адсорбированными частицами, которые в модели считаются независимыми друг от друга. Теоретического описания всех перечисленных стадий на данный момент нет. Однако имеются достаточно развитые модели первичного соударения молекулы газа с поверхностью. Например, взаимодействие атома газа с кристаллом обычно описывается потенциальной функцией парного взаимодействия между атомом газа и каждым атомом кристалла [5]. Используется, как правило, межатомный, а не межмолекулярный потенциал, так что рассматривается только взаимодействие атомов или одноатомных молекул газа с атомами поверхности кристалла. Взаимодействие многоатомных молекул газа с поверхностью трактуется в теории рассеяния либо точно так же, как для атома газа (т.е. внутренние степени свободы игнорируются), либо как суперпозиция взаимодействий с поверхностью атомов, составляющих молекулу.

Наиболее простой является модель, основанная на представлении о том, что потенциал взаимодействия газ—поверхность является “плоским”, т.е. атом газа ведет себя так, как будто поверхность кристалла представляет собой плоскую поверхность континуума. При этом выражение для потенциала взаимодействия может быть записано в виде интеграла, который иногда берется аналитически (континуальная модель взаимодействия).

Следующим шагом за континуальной моделью является решеточная теория, согласно которой реальный кристалл заменяется “моделью решетки”, а взаимодействие атомов кристалла описывается некоторым законом межатомного взаимодействия в решетке. Решеточная теория опирается на весьма упрощенные модели решетки и межатомных сил, так как общие модели с произвольным взаимодействием не поддаются исследованию. При этом допускается, что роль элементов, выброшенных из модели, несущественна в физических процессах. Кроме того, модель должна обладать минимальным числом параметров.

Несмотря на ряд допущений, решеточные модели (и даже линейная цепочка) относительно сложны, а переход к более реальным моделям довольно труден. Поэтому предпринимались и пред-

принимаются попытки создания математически более простых моделей.

Существующие сегодня экспериментальные методы исследования поверхности можно разделить на три класса. К первому относятся электрические и оптические измерения, используемые при исследовании полупроводников. Эти измерения позволяют получать детальную информацию о поверхностных локальных уровнях, расположенных вблизи уровня Ферми твердого тела.

Второй класс включает в себя спектроскопические методы исследования, при которых поверхность объекта бомбардируется частицами и (или) испускает их. Исследование этих частиц или созданных ими фотонов дает информацию о поверхностных состояниях в широкой области энергий. Но достигаемое при этом разрешение недостаточно для получения данных об электрических или химических связях молекул адсорбата с поверхностью твердых тел. Измерения такого рода выполняются главным образом на металлах, реже на полупроводниках, и совсем незначительное число результатов получено для диэлектриков.

Третий класс экспериментальных методов является главным источником информации о поверхностных состояниях на диэлектриках, а также частично на полупроводниках. К таким методам можно отнести ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, метод термодесорбции, электронный парамагнитный резонанс [3].

Все перечисленные выше методы находят применение в минералогии. Любой минерал можно рассматривать либо как проводник, полупроводник или диэлектрик, либо как более сложный агрегат.

Среди многочисленных методов исследования поверхностной и приповерхностной областей частиц особый интерес вызывает метод, предложенный русским ученым А. Терениным в середине 20-го века. Метод основан на изучении фотоиндуцированных процессов при взаимодействии молекул газовой фазы с поверхностью вещества. А. Теренин и его последователи в России стремились объединить зонную теорию с достижениями химии поверхности в области адсорбции и катализа. Авторы настоящей статьи пытаются использовать этот метод для исследования поверхности в системе газ—минерал [8].

Рассмотренные методы и подходы, изначально разработанные и примененные на проводниках, полупроводниках и диэлектриках, используются для изучения минералов. Многие задачи современной минералогии решаются исходя из связи поверхностных явлений с объемными свойствами образцов. В результате интеграции зонной теории с теорией адсорбции применительно к минералогии были выявлены два типа минералов по фотосорбционной активности к донорным и акцепторным газам. Это минералы с предполагаемым дефицитом поверхностных электронных центров (рутил, бадделит, касситерит, периклаз и др.) и минералы, для поверхности которых характерно наличие долгоживущих электронных центров, например цинкит [1]. Выявлены новые свойства минералов при модификации поверхности в процессе нарушения адсорбционно-десорбционного равновесия: адсорбоэлектрические, адсорбомагнитные, адсорбооптические, в том числе адсорболюминесцентные. В результате изучения поверхностных реакций взаимодействия молекул газовой фазы с тонкодисперсными минеральными системами были установлены принципы и предложены адсорбофизические методы сепарации тонкодисперсного минерального сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kotova O. Adsorbophysical characteristics of precious metals in comparison with other minerals // J. Minerals Engineering, 2004. Vol. 17(6). P. 833—837.
2. Kotova O. B. The role of surface physics in nanomineralogy // The 18th General Meeting of IMA: Abstracts. Edinburgh, Scotland, 2002. P. 100.
3. Борисов С. Ф. Межфазная граница газ — твердое тело: структура, модели, методы исследования. Екатеринбург, 2001.
4. Волькенштейн Ф. Ф. Электроны и кристаллы. М.: Наука, 1983.
5. Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980.
6. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980.
7. Зенгуш Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990.
8. Котова О. Б. Адсорбофизические методы обогащения тонкодисперсного минерального сырья. СПб.: Наука, 2001.
9. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
10. Робертс М., Макса Ч. Химия поверхности раздела металл — газ. М.: Мир, 1981.
11. Юшкин Н. П., Асхабов А. М., Котова О. Б. и др. Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 216 с.