

ТЕОРЕТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПОТЕНЦІАЛУ ІОН-ПОВЕРХНЕВОЇ ВЗАЄМОДІЇ ДЛЯ БАГАТОШАРОВИХ АДСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМУ

Т.В. Горайчук, Л.Г. Ільченко, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Показано, що при нанесенні шару SiO_2 завтовшки $\sim 40 \text{ \AA}$ потенціал взаємодії $V_0(x,L)$ в багатошаровій системі метал–кремнезем–вакуум є аналогічним потенціалу взаємодії заряду з поверхнею дисперсного кремнезему.

The deposition of a SiO_2 layer with the thickness of $\sim 40 \text{ \AA}$ has been shown to make the interaction potential $V_0(x,L)$ in the multilayer structure metal-silica-vacuum similar to that of a charge with disperse silica surface.

Вступ

Лікарські препарати на основі високодисперсного кремнезему мають широке використання в медичній практиці [1] завдяки його унікальним адсорбційним властивостям [2]. Подальше використання цих властивостей поверхні аморфних частинок кремнезему пов'язане зі створенням нових багатокомпонентних матеріалів, які б поєднували в собі унікальні властивості препаратів на основі дисперсного кремнезему [1] та в той же час акумулювали в собі нові властивості, наприклад, були б магнітокерованими препаратами точкової дії. Використання таких медичних препаратів нового покоління базується на створенні багатокомпонентних (в тому числі багатошарових) структур.

В роботі [3] встановлено, що нанесенням металевих покриттів на діелектричну підкладку можна значно збільшити потенціал електростатичної взаємодії заряду (електрона, іона) з поверхнею. Навпаки, на прикладі дисперсного кремнезему показано [4], що можливе цілеспрямоване регулювання потенціалу іон-поверхневої взаємодії вихідного діелектричного матеріалу, завдяки вибору матеріалу іншого діелектричного покриття та зміні його товщини L .

Діелектричні плівки сприяють хімічній стабілізації металевої поверхні в зовнішньому середовищі, зменшуючи її поверхневу активність в залежності від товщини L нанесеного покриття. В даній роботі розраховано потенціал іон-поверхневої взаємодії $V_0(x,L)$ зарядженої частинки, що перебуває в повітрі (вакуумі) на відстані x від поверхні, з металевим зразком при збільшенні товщини L моношарового діелектричного покриття з параметрами аморфного кремнезему.

Теоретична частина

Для розрахунку потенціалу іон-поверхневої взаємодії $V_0(x,L)$ зарядженої частинки Z^*e , яка перебуває в повітрі (вакуумі) на відстані $x \geq 0$ від поверхні, з металевим зразком, на який нанесено надтонкий шар діелектрика, будемо виходити з моделі тришарової системи [5, 6], в якій область $x < -L$ відповідає металу з діелектричною проникністю $\epsilon_j(\vec{k})$, в області $-L \leq x \leq 0$

знаходиться шар діелектрика з діелектричною проникністю $\varepsilon_2(\vec{k})$. Схему розглянутої системи наведено на рис. 1.

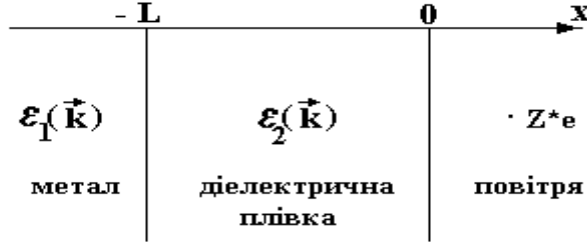


Рис. 1. Тришарова система метал-діелектрик-повітря.

Електростатична енергія точкового заряду Z^*e , що знаходиться у зовнішньому середовищі (вакуумі $\varepsilon_3=1$) ($x \geq 0$) поблизу металу, на поверхню якого нанесено шар діелектрика завтовшки L , визначається виразом [5, 6]:

$$V_0(x, L) = -(Z^*e)^2 \int_0^\infty q dq \left[D_3(q; x, x) + \frac{1}{2q} \right] \quad (1)$$

де $q = \{q_y, q_z\}$ - двовимірна компонента хвильового вектора; k_\perp - хвильовий вектор, перпендикулярний до меж розподілу; $D_j^0(q; x, x)$ - функція Гріна повздовжнього кулонівського поля в кожному з трьох середовищ, яка згідно [5, 6] дорівнює

$$D_3(q, x, x) = \frac{a_3^2(x)}{B(q)} [a_S(-L) + a_A(-L) + 2a_1(-L)] - \frac{1}{2} [a_3(0) + a_3(2x)], \quad (2)$$

$$B(q) = [a_S(-L) + a_1(-L)][a_A(-L) + a_3(0)] + [a_A(-L) + a_1(-L)][a_S(-L) + a_3(0)] \quad (3)$$

$$a_1(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_\perp e^{ik_\perp(x+L)}}{(k_\perp^2 + q^2) \varepsilon_1(k_\perp, q)} \quad (4)$$

$$a_3(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_\perp e^{ik_\perp x}}{(k_\perp^2 + q^2) \varepsilon_3(k_\perp, q)} \quad (5)$$

$$a_{S,A}(q; x) = \frac{2}{L} \sum_{k_\perp} \frac{e^{ik_\perp(x+L)}}{(k_\perp^2 + q^2) \varepsilon_2(k_\perp, q)}; \quad (6)$$

$$k_\perp^S = 2n \frac{\pi}{L}; \quad k_\perp^A = (2n+1) \frac{\pi}{L}; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Як показано в [4-6], для одержання неперервного розподілу потенціалу зображення $V_j^0(x)$ в неоднорідній (багат шаровій) системі необхідно вибрати діелектричні функції металу $\varepsilon_1(\vec{k})$ та діелектрика $\varepsilon_2(\vec{k})$ так, щоб виконувалася умова $\lim_{k \rightarrow \infty} \varepsilon_j(\vec{k}) = 1$, яка забезпечує неперервність (скінченність) потенціалу на межах поділу ($x = -L$ і $x = 0$).

Для врахування просторової дисперсії в діелектричній функції металу $\varepsilon_1(\vec{k})$ скористаємось широко застосовуваним наближенням Томаса-Фермі, згідно якого

$$\varepsilon_1(\vec{k}) = 1 + \frac{\kappa_1^2}{k^2}, \quad k = \{k_\perp, q\}, \quad (7)$$

де κ_1^{-1} - радіус екранування, $\kappa_1^2 = 6\pi e^2 n_1 / E_F^1$, n_1 - концентрація електронів, $E_F^1 = \hbar^2 (3\pi^2 n_1)^{2/3} / 2m_1$ та m_1 ефективна маса вільних електронів металу.

Для врахування просторової дисперсії в діелектричній функції $\varepsilon_2(\vec{k})$ покриття скористаємось інтерполяційною моделлю Інксона, згідно якій $\varepsilon_2(\vec{k})$ має такий вигляд [7]:

$$\varepsilon_2(\vec{k}) = 1 + \frac{\varepsilon_2 - 1}{1 + \left(\frac{\vec{k}^2}{\lambda_2^2}\right)} (\varepsilon_2 - 1), \quad (8)$$

де ε_2 - діелектрична стала кристалічної ґратки (при $\vec{k} \rightarrow 0$), λ_2^{-1} - ефективний радіус екранування зв'язаними (валентними) електронами іонних остовів кристалічної ґратки діелектрика, які по порядку величини близькі до розміру атома (іона).

Результати та їхнє обговорення

Зонна енергетична діаграма для системи метал - плівка кремнезему - повітря з розрахованим згідно запропонованої моделі потенціалом $V_j^0(x, L)$ ($j=1,2,3$) (суцільна крива) відповідно роботам [5, 6] та рівнянням (1)-(8) наведена на рис. 2. Для розрахунку використано такі параметри: для металу $n_1 = 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $m_1 = 0,8407$, робота виходу $\phi_{мет} = 4.6 \text{ eV}$; для кремнезему $\varepsilon_2 = 2$ і $\lambda_2^{-1} = 4,65 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Підставляючи (8) в (6) і (7) в (4), а потім в (3), (2) і (1), розраховано потенціал електростатичної взаємодії $V_0(x, L)$ точкового заряду, що знаходиться в повітрі, з металеву частинкою з нанесеним кремнеземом (рис. 3).

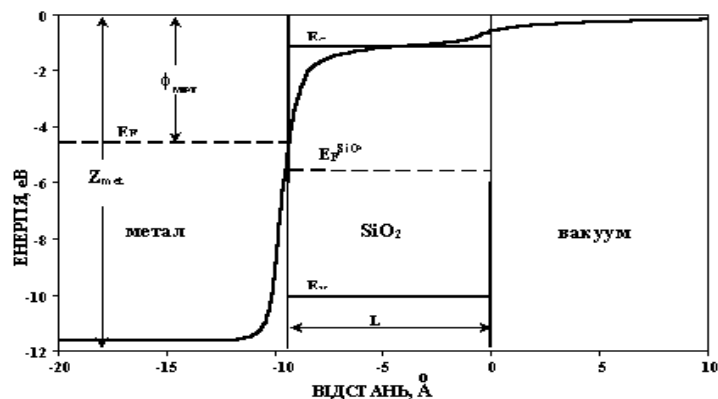


Рис. 2. Зонна енергетична діаграма для системи метал - плівка кремнезему - повітря.

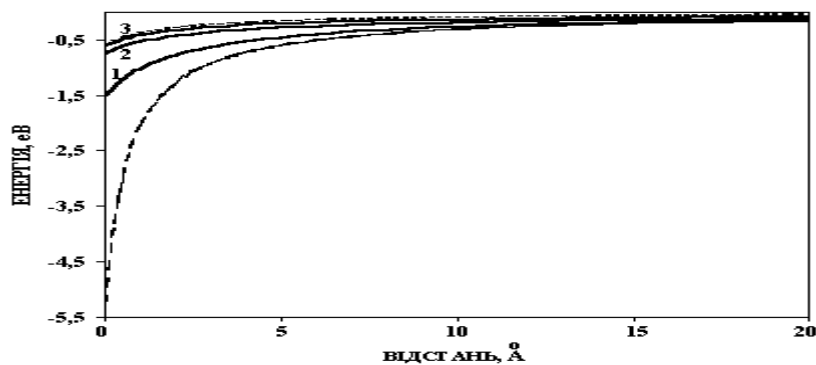


Рис. 3. Потенціал електростатичної взаємодії $V_0(x, L)$ заряду, що знаходиться в повітрі, з металеву частинкою, на поверхню якої нанесена плівка кремнезему (суцільні

криві) завтовшки 5, 20 та 40 Å (відповідно 1-3). Точкова крива - потенціал взаємодії з поверхнею кремнезему, а штрихова - металу.

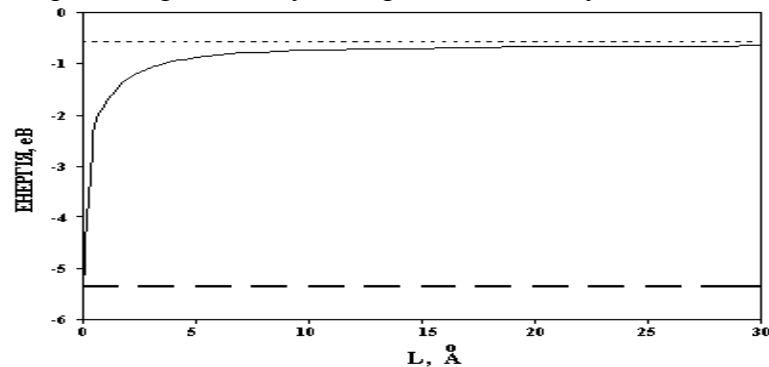


Рис. 4. Залежність електростатичного потенціалу на поверхні плівки кремнезему на металі від її товщини (суцільна крива). Точкова крива - потенціал взаємодії з поверхнею кремнезему, а штрихова - металу.

Проведені розрахунки показали (рис. 4), що для одержання потенціалу взаємодії $V_0(x,L)$ в багатошаровій системі метал–плівка кремнезему–повітря, який би відповідав потенціалу взаємодії заряду з поверхнею дисперсного кремнезему, необхідно нанести шар діоксиду кремнію завтовшки ~ 40 Å. Коли товщина покриття менша (наприклад, складає декілька моношарів SiO_2), металевою підкладкою нехтувати неможна.

Оптимальними розмірами частинок дисперсного кремнезему як лікувального препарату є ~ 100 Å [1]. Наші розрахунки показали, що товщина плівки кремнезему має складати щонайменше 40 Å, тобто для одержання максимального лікувального ефекту розмір диспергованих частинок металу повинен бути меншим за 60 Å. Відомо, що при таких розмірах металевих частинок стають істотними розмірні ефекти, пов'язані зі зміною енергетичного спектру електронів металу [7, 8]. Розмірне квантування може спричинити немонотонну зміну іон-поверхневого потенціалу в залежності від розміру металевої частинки, на якій нанесено шар кремнезему.

Література

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. - Киев: Наук. думка, 2003. – 415 с.
2. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А Чуйко. – В 2-х т. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – 1236 с.
3. Ильченко Л.Г., Гречко Л.Г. Потенциал сил изображения у поверхности диэлектрика с металлическим покрытием // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1991, № 2, С.86-89.
4. Горайчук Т.В., Ильченко Л.Г., Савон О.О. Про вплив надтонких діелектричних покриттів на електростатичну активність неселективних діелектричних поверхонь // Укр. физ. журн. - 2001. - Т. 46, № 5. - С.572-577.
5. Ильченко Л.Г., Пашицкий Э.А., Романов Ю.А. Электростатический потенциал зарядов в слоистых системах с пространственной дисперсией // Физика твердого тела. – 1980. – Т. 22, № 9. - С.2700–2710.
6. P'chenko L.G., Pashitskii E.A. and Romanov Yu.A. Charge interaction in layered systems with spatial dispersion // Surf. Sci. - 1982.- V. 121. - P.375-395.
7. P'chenko L.G., Goraychuk T.V. Image potential between closely separated quantum-size film and a metal // Ultramicroscopy. - 2003. - V. 95. - P.67-73.

8. Il'chenko L.G., Litovchenko V.G., Kryuchenko Yu.V. Electron field emission (FE) from quantum size systems // Appl. Surf. Sci. - 1995. – V. 87/88. - P.53-60.