

Studium povrchů

Makroskopický a mikroskopický pohled na fázové rozhraní

Studium povrchů

Syllabus

1. Termodynamický popis fázových rozhraní.
2. Smáčení pevných povrchů a možnosti jeho ovlivnění.
3. Metody měření povrchové energie a smáčivosti povrchů.
4. Atomární struktura povrchů.
5. Spektroskopické metody strukturní analýzy povrchů.
6. Mikroskopické metody studia struktury povrchů.

Studium povrchů

Syllabus

7. Adsorpce látek na fázovém rozhraní.
8. Adsorpční metody studia povrchů.
9. Povrchové monomolekulární a vícevrstvé (LB) filmy.
10. Chemisorpce a katalýza.
11. Povrchový plazmon a jeho využití v praxi (SERS).
12. Praktické metody přípravy anorganických a organických povrchových filmů.

Studium povrchů

Doporučená literatura:

1. J. B. Hudson : Surface Science, Wiley, 1998
2. A. W. Adamson, A. P. Gast : Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, 1997
3. K. Holmberg, Ed. : Applied Surface and Colloid Chemistry I., II., Wiley, 2002
4. P. N. Prasad : Nanophotonics, Wiley, 2004
5. L. Kalvoda, A. Parshin : Vybraná témata z fyziky povrchů, ČVUT Praha, 2000
6. L. Bartovská, M. Šišková: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav VŠCHT Praha, 2005 (<http://vydavatelstvi.vscht.cz/>)

Povrchy - termodynamický pohled

povrch = fázové rozhraní kondenzovaná fáze – plyn

heterogenní = vícefázová soustava

rovnováha v heterogenní soustavě ($\Delta G = 0$) :

a) tepelná: $T^\alpha = T^\beta$

b) mechanická: $p^\alpha = p^\beta$

c) chemická: $\mu^\alpha = \mu^\beta$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Gibbsova rovnice: $v + f = s + 2$

Povrchy – mezimolekulární interakce

„**povrchové**“ molekuly \neq „**objemové**“ molekuly

energie soustavy - přitažlivé interakce snižují E

- odpuzivé interakce zvyšují E

disperzní (Londonovy) interakce:

Lennard-Jonesův potenciál (12/6)

$$V = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{A}{r} \right)^{12} - \left(\frac{B}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

Definice povrchové energie

povrchová energie - důsledek chybějících přitažlivých interakcí povrchových molekul \rightarrow zvýšení energie soustavy

$$\sigma = \left(\frac{dA}{dS} \right)_{T, V} \quad [J \cdot m^{-2}] \quad (2)$$

zvýšení energie soustavy díky existenci povrchu:

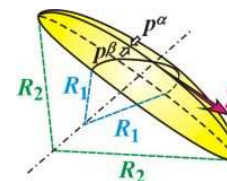
$$A_s = \frac{dA}{dS} \cdot S = \sigma \cdot S \quad (3)$$

Rovnováha v soustavě se zakřiveným fázovým rozhraním

Laplaceova rovnice - důsledek zakřivení povrchu – **kapilární (vnitřní) tlak**

$$\Delta p = p_\sigma = \frac{2\sigma}{r} \quad (4)$$

pro n esf érický povrch – **Laplaceova-Youngova rovnice:**



$$p_\sigma = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5)$$

Rovnováha v soustavě se zakřiveným fázovým rozhraním

Důsledky:

1) změna tlaku nasycených par (rychlosti vypařování)

$$p(r) = p^o \exp\left[\frac{2\sigma V_m^l}{rRT}\right] \quad (6)$$

2) změna rozpustnosti

$$c(r) = c^o \exp\left[\frac{2\sigma V_m^s}{rRT}\right] \quad (7)$$

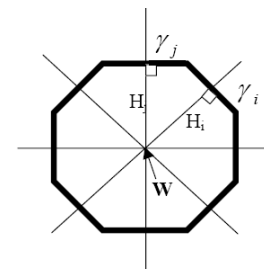
Ostwaldovo zrání – rekrytalizace sraženin

Rovnováha v soustavě se zakřiveným fázovým rozhraním

Důsledky:

3) tvary krystalů – Curie-Wulffův vztah

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i} = konst. \quad (8)$$



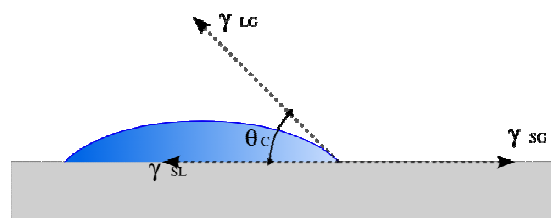
$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_i V_m}{h_i} \quad (9)$$

Rovnováha v třífázové soustavě

Youngova rovnice (rovnováha sil na fázovém rozhraní)

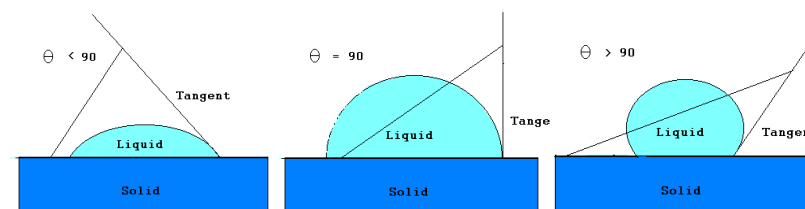
$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cdot \cos \nu \quad (10)$$

$$\cos \nu = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (11)$$



Smáčení – kontaktní úhel

kontaktní úhel ν



smáčí

nesmáčí

Smáčení – vliv nehomogenity povrchu

a) fyzikální (drsnot) – Wenzelova rovnice

$$\cos \nu_W = \frac{r(\sigma_{sg} - \sigma_{sl})}{\sigma_{lg}} = r \cdot \cos \nu_Y \quad (12)$$

r = koeficient drsnosti

b) chemická – Cassieho rovnice

$$\cos \nu_C = f_1 \cdot \cos \nu_1 + f_2 \cdot \cos \nu_2 \quad (13)$$

f_1, f_2 = frakce povrchu o různém chemickém složení

$\cos \nu_C = f_1 \cdot \cos \nu_1 - f_2$ pro drsný povrch (f_2 představuje vzduch)

Stanovení povrchové energie

1. Přímé metody

a) metoda nulového tečení

b) metoda štěpení krystalu

2. Nepřímé metody

a) ze závislosti rozpustnosti částic na jejich velikosti

viz rovnice 7 (Kelvinova rovnice)

b) měření smáčivosti pevného povrchu kapalinou

- goniometricky (sedící či visící kapka)

- Wilhelmyho metoda vyvažování destičky

Stanovení povrchové energie

Dynamická Wilhelmyho metoda

hystereze kontaktního úhlu:

- Θ_{adv} vzestupný (advancing) kontaktní úhel

- Θ_{rec} sestupný (receding) kontaktní úhel

$$\Theta_{adv} > \Theta_{rec}$$

aproximace Youngova rovnovážného kontaktního úhlu:

$$\Theta_{adv} \sim \Theta_Y \text{ resp. } \Theta_Y = \frac{\Theta_{adv} + \Theta_{rec}}{2}$$

hystereze způsobena nehomogenitou povrchu

Stanovení povrchové energie

Aproximativní metody využívající kontaktní úhel

1. Zismanova metoda – určení $\gamma_{lg,krit}$

$$\cos \Theta = f(\gamma_{lg})$$

pouze disperzní interakce (hydrofobní povrchy)

2. Fowkesova aproximace

$$\sigma_{total} = \sigma^d + \sigma^p + \sigma^h + \sigma^i + \sigma^{ab} \quad (14)$$

d=disperzní; p=polární; h=H-vazby; i=indukční interakce; ab=acid/base interakce
obvykle pouze

$$\sigma_{total} = \sigma^d + \sigma^p \quad (15)$$

Stanovení povrchové energie

2. Fowkesova aproximace

γ_{sg} se počítá jako geometrický průměr:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (16)$$

měří se pouze s nepolárními kapalinami za podmínky $\gamma_{lg} = \gamma_l^d$

graf závislosti $\cos \Theta$ na $\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_{lg}}$ dává přímku se směrnicí $2\sqrt{\gamma_s^d}$

Stanovení povrchové energie

3. aproximace podle Owense-Wendta-Kaelbleho (OWK)

oproti Fowkesovi je uvažována i polární komponenta:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (17)$$

měří se s dvěmi kapalinami – pár polární a nepolární kapalina

nepolární kapalina má mít vyšší povrchové napětí než očekávaná hodnota γ_{sg}
(methylenjodid, $\gamma_{lg} = 50,8$ mN/m; 1-bromnaftalen, $\gamma_{lg} = 44,4$ mN/m)

$$\gamma_{lg} (\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (18)$$

metoda je citlivá na výběr páru kapalin

Stanovení povrchové energie

4. aproximace podle van Osseho-Chandhuryho-Gooda (vOCG)

Lifšic-van der Waals/acid-base interakce

$$\sigma_{tot} = \sigma^{LW} + \sigma^{AB} \quad (19)$$

$$\sigma^{AB} = 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-} \quad \text{akceptor, donor}$$

měří se s třemi kapalinami – dvě polární (jedna voda) a nepolární kapalina
nepolární kapalina má mít vyšší povrchové napětí než očekávaná hodnota γ_{sg}
(methylenjodid, $\gamma_{lg} = 50,8$ mN/m; 1-bromnaftalen, $\gamma_{lg} = 44,4$ mN/m)

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}\right) \quad (20)$$

$$\gamma_{lg} (\cos \theta + 1) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}\right) \quad (21)$$

Stanovení povrchové energie

5. práškové materiály – Washburnova metoda

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r \sigma_{sg} \cos \Theta}{4\eta h} \quad (22)$$

měří se změna hmotnosti vzorku w s časem t s požadovanou kapalinou

$$\cos \Theta = \frac{w^2}{t} = \frac{\eta}{\rho^2 \sigma_{lg} C} \quad (23)$$

$$w^2 = \frac{A^2 r \sigma_{lg} \rho^2 \cos \Theta}{2\eta} \quad (21)$$

rozměrová konstanta $C = A^2 r$ se určuje měřením se standardní kapalinou, pro niž platí s jistotou, že $\cos \Theta = 1$ (hexan)

Stanovení povrchové energie

6. práškové materiály – iGC (inverse gas chromatography)