

Лекция 2.

Структурообразование и размерный эффект

Наноструктуры могут быть: Равновесные и неравновесные наноструктуры. Квазиравновесные структуры.

Равновесные наноструктуры характеризуются физико-химическими диаграммами состав-свойство. Равновесные наноструктуры самопроизвольно образуются при данном составе и определенных условиях. Для их описания могут быть применены равновесная термодинамика, законы фазового равновесия.

В случае **неравновесных структур** система может проявлять разные свойства в зависимости от удаления от равновесия.

Неравновесные структуры образуются при энергетических воздействиях (диссипации энергии). Для них характерно самопроизвольное возвращение к равновесному состоянию с течением времени. Это обстоятельство ставит вопрос о времени жизни подобных наноструктур. Для неравновесных структур характерно отсутствие фазового равновесия. Процессы, протекающие в неравновесных системах, их скорость и механизм описываются законами кинетики и диффузии.

Наноструктуры могут находиться в объеме фаз и на поверхности раздела фаз (межфазных границах).

Размерный эффект

Закономерности и уравнения, связанные с размерным эффектом были известны еще до начавшегося бума, связанного с нанотехнологией. Однако правомерность их применения в области наноструктур должна быть проверена как экспериментально, так и теоретически.

Рассмотрим некоторые из известных проявлений размерного эффекта.

Закон рассеяния света Рэлея

- В 1871 г. Рэлей вывел соотношение, известное как закон рассеяния света Рэлея, между интенсивностью рассеяния света очень малыми частицами и длиной его волны, которое объясняет, почему небо голубое, а закат красный.
- Более короткие длины волн (голубые) преимущественно рассеиваются мелкими частицами в атмосфере под большими углами, голубой цвет доминирует в рассеянном свете, падающем сверху. Свет же заходящего солнца, если смотреть прямо на него, теряет голубизну из-за бокового рассеяния, и в нем доминируют более длинные волны (красные).

Уравнение Лапласа

Зависимость общего давления внутри пузырька (капли)- P_r от радиуса кривизны - r

Для сферической поверхности:

$$\Delta P = 2\sigma/r$$

где $\Delta P = P_r - P_{ж}$

P_r – давление внутри пузырька (капли)

$P_{ж}$ – давление в объеме жидкости

ΔP – капиллярное давление

Уравнение У.Томсона (Кельвина)

- Уравнение было впервые получено Уильямом Томсоном, 1824-1907, (лорд Кельвин, Kelvin), а затем в более общем виде термодинамически выведено Гиббсом.

У.Томсон (Кельвин) - Член-корр. (1851) и иностр. поч. член (1896)
Петерб. АН. Шкала K^0

- Изменение давления насыщенного пара P_j над поверхностью жидкости в зависимости от кривизны поверхности может быть представлено в виде:

$$\ln (P_j/P_i) = 2v_i\sigma/rRT$$

v_i – парциальный мольный объем i -го компонента жидкости

Допущение: σ не зависит от кривизны поверхности

Виды структурообразования

Два пути создания нанообъектов

Уменьшение размера макрообъектов	Создание наноструктур из атомов и молекул
Top down	Bottom up
диспергирование	структурообразование

Виды структурообразования

Структурообразование за счет самоорганизации исходных молекул.	Структурообразование с использованием ассемблера.
Образование коллоидно-химических структур, кристаллов, мембран, пленок, мицелл, комплексов, кластеров, супрамолекулярных структур и др.	Ассемблер - молекулярная машина, запрограммированная строить молекулярную структуру или устройство из более простых химических структур, молекул, атомов. Пример ассемблера - рибосома в живой клетке. которая строит

	молекулы белка согласно инструкциям, читаемым из молекул РНК.
--	---

Структурообразование

за счет межмолекулярного взаимодействия

- Структуры, образованные за счет коллоидно-химических факторов, Ван-дер-ваальсовых и др. слабых связей,
- Структуры, образованные за счет химического взаимодействия, полимеризации, оляции, оксоляции, гидролитических взаимодействий и т.п.

Структурообразование в дисперсных системах

Структурообразование в дисперсных системах происходит в результате сцепления частиц дисперсной фазы.

Оно приводит к образованию пространственного структурного каркаса и возникновению структурной вязкости или отверждению системы.

Структурообразование жидких дисперсных систем (преимущественно разбавленных) часто называют гелеобразованием.

Различают **коагуляционные** и **конденсационно-кристаллизационные** структуры (возможны и промежуточные случаи).

Коагуляционные структуры

Коагуляционные структуры образуются при потере агрегативной устойчивости системы в результате действия между частицами ван-дер-ваальсовых сил, величина которых обычно не превышает 10^{-8} н ; часто контакт осуществляется через тонкую прослойку дисперсионной среды.

При механическом воздействии контакты обратимо разрушаются, вязкость системы уменьшается; при устранении воздействия структура восстанавливается.

Конденсационно-кристаллизационные структуры

Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются при возникновении между частицами фазовых контактов, прочность которых может достигать прочности самих частиц.

Такие контакты возникают при получении многих металлических и керамических материалов методами холодной сварки, горячего прессования, спекания, при слеживании гигроскопичных порошков, выделении новой фазы из растворов или расплавов.

Этот механизм лежит в основе механизма твердения многих вяжущих материалов, который заключается в растворении исходного вещества в воде, образовании частиц кристаллогидратов и их срастании.

Прочность структурированных дисперсных систем может изменяться от сотен Па (для сыпучих тел и малоконцентрированных гелей) до 1 ГПа (для высокопрочной керамики).

Литература

- Коллоидная химия: Учебник для университетов и химико-технологических вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина.— 5-е издание, исправленное — М.: Высшая школа, 2007.— 444 с.
- Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 464с.
- Ч.П.Пул мл., Ф.Дж.Оуэнс. Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006