

Размер фазы. Макро-, микро- и нанофазы.

До сих пор мы не говорили о размерах фаз. Рассуждая об изменениях энергии фазы, мы не включили в объединенное уравнение Первого и Второго закона слагаемое, связанное с изменением поверхностной энергии (см. лекция 5, уравнение 8). Действительно, должно быть так

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma d\Sigma \quad (1)$$

В последнем слагаемом σ - поверхностное натяжение, Σ - площадь поверхности. Этим слагаемым обычно пренебрегают, поскольку изменения поверхностной энергии значительно меньше изменений энергии объемной (первые три слагаемые в правой части). Подобное предположение верно для всех *макрофаз* с характерным размером (диаметр), больше 100 нм. Фактически, для абсолютного большинства химических объектов учет поверхностной энергии не требуется. Термодинамические свойства единицы объема или массы подобной фазы не зависят от её размера. Например, если мы говорим об энтальпии образования хлорида натрия, т.е. энтальпии реакции



то эта величина (пересчитанная на моль) не будет зависеть от размера и формы получившихся кристалликов *NaCl*. Образовавшийся моль хлорида натрия может быть порошком, состоящим из отдельных кристалликов (размером 1 микрон, 1 мм, 1 см и т.д) или единым монокристаллом. Энтальпия образования останется одинаковой.

Для фаз, с характерным размером меньше 100 нм, пренебрегать поверхностной энергией уже нельзя. Влияние размера на физико-химические свойства таких *микрофаз* можно наблюдать в простых экспериментах. Микрокристаллы плавятся, а микрокапли испаряются при температурах более низких, чем температуры плавления и испарения макрофаз. Химический потенциал компонента микрофазы (однокомпонентная система) записывают так

$$\mu(T, p, d) = \mu(T, p) + \frac{4\sigma}{d} V_m \quad (3)$$

В правой части первое слагаемое – это знакомый нам химический потенциал макрофазы, зависящий в однокомпонентной системе от температуры T и давления p . Второе слагаемое – это добавка, связанная с поверхностной энергией. Она описывает зависимость химического потенциала от размера d и поверхностного натяжения σ . Это слагаемое практически равно нулю для всех веществ при $d > 100 \text{ нм}$. Микрофаза состоит из объемной части (ядра) и окружающего ядро поверхностного слоя (см. рис. 1 б). Объемная часть сохраняет свойства макрофазы. Параметр V_m , мольный объем, у микрофазы такой же, как у макрофазы.

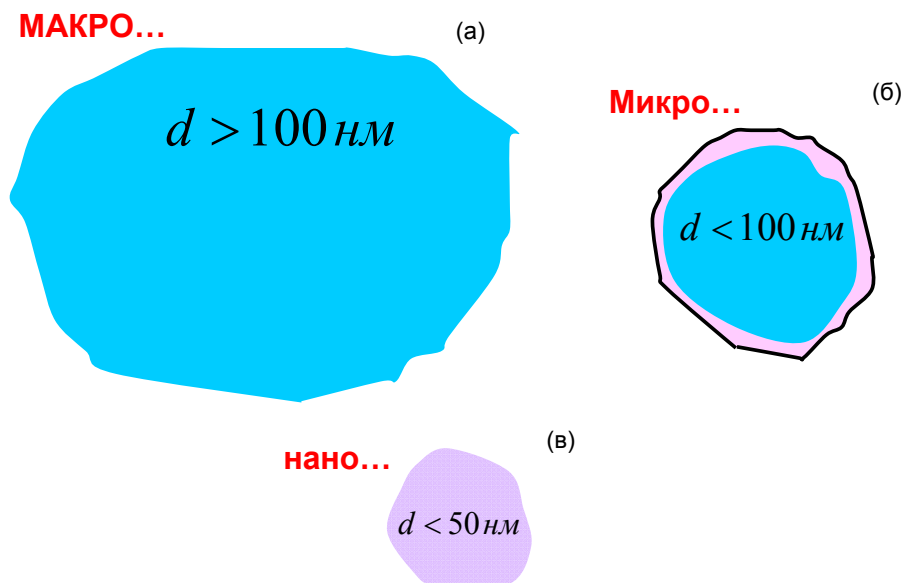


Рис.1 Зависимость свойств фазы от её размера; (а) – макрофаза, (б) – микрофаза, состоящая из ядра, сохраняющего свойства макрофазы, и поверхностного слоя, (в) – нанофаза, как бы «сплошной поверхностный слой».

Нанофаза ($0.5\text{ нм} < d < 50\text{ нм}$) изображена на рис. 1 (в). Здесь свойства макрофазы должны исчезнуть окончательно. Речь идет о какой-то новой структуре, возникающей у нанобъектов. Это – сплошной поверхностный слой (?!). Нанофаза – новое и спорное понятие. Можно говорить о единичных случаях обнаружения подобных объектов в экспериментах.

Так, методика CVD позволяет получать нанодалмазы из графита в области температур и давлений, где для химических потенциалов макрофаз выполняется условие

$$\mu(\text{графит}) < \mu(\text{алмаз}) \quad (4)$$

и, следовательно, согласно II закону образование алмазов невозможно. По-видимому, для нанофазы алмаза неравенство выглядит иначе

$$\mu(\text{нанодалмаз}) < \mu(\text{графит}) \quad (5)$$

Может быть, изменение знака неравенства при переходе от (4) к (5) можно объяснить с помощью уравнения (3) и рисунка 1б? Или обязательно нужно говорить об особенной нанофазе алмаза? На этот вопрос вряд ли сегодня существует точный ответ. Нужны ли вообще два понятия, «микро» и «нанофаза», или для учета размерных эффектов достаточно одного?

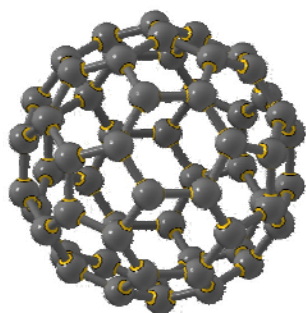
Есть сообщения о том, что кристаллическая структура кластеров золота ($d=2-20\text{ нм}$) отличается от структуры макрофазы золота. Такое же изменение структуры наблюдалось для нанофазы нитрида бора, BN. Примером нанофазы углерода может служить углеродная нанотрубка.

Среди терминов, определяемых Международным Союзом Химиков (IUPAC) «микрофазы» и «нанофазы» пока нет. Эти слова стали использоваться недавно, и у разных авторов они могут иметь не одинаковое значение.

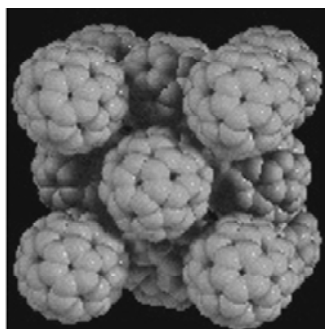
Узнать о микро- и нанофазах больше можно из статьи В. Wunderlich (статью можно посмотреть в этом же разделе сайта).

Новые твердые фазы, образованные углеродом.

Фуллерены – это сферические, полые внутри молекулы, состоящие из углеродных атомов. Наиболее известный пример – C_{60} . Молекулы C_{60} образуют фазу газа и твердую фазу – молекулярный кристалл (см. рисунок).



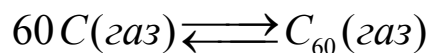
(а)



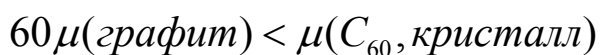
(б)

Рис. 2. Фуллерен C_{60} : а) молекула, $d=0.7$ нм, полая внутри; б) молекулярный кристалл.

Образование фуллеренов можно себе представить следующим образом. При высоких температурах и давлениях получается газ, в котором равновесие



позволяет получать заметные концентрации молекул C_{60} . Если подобный газ быстро охладить, молекулы C_{60} сконденсируются, образуя твердую фазу C_{60} (кристалл). Это - обычная макрофаза, на свойства которой не влияет размер. Экспериментально показано, что при обычных (до 1500 К) температурах и давлениях (до 100 бар) выполняется неравенство



т.е. кристалл фуллерена C_{60} должен превратиться в графит. Однако, такое превращение кинетически затруднено, и твердая фаза C_{60} (кристалл) существует и может храниться сколь угодно долго. Фазе C_{60} (кристалл) пока не нашлось места на равновесной фазовой диаграмме углерода. Не найдена область температур и давлений, где C_{60} (кристалл) имел бы наименьший химический потенциал из всех возможных углеродных фаз. С такой ситуацией мы уже встречались, когда описывали возможные превращения твердых фаз фосфора (см. Лекцию 8).

Наноалмазы – это кристаллы алмаза, диаметром около 5 нм. Есть несколько относительно простых методов синтеза наноалмазов из дешевого сырья. Наноалмаз – по-видимому, пример *нанофазы* (см. выше, уравнения 4 и 5). Химические потенциалы наноалмаза и макрофазы алмаза не равны!

Одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT), можно себе представить, как результат сворачивания графитового листа в одностенный прямой цилиндр без шва (см. рисунки 3 и 4).

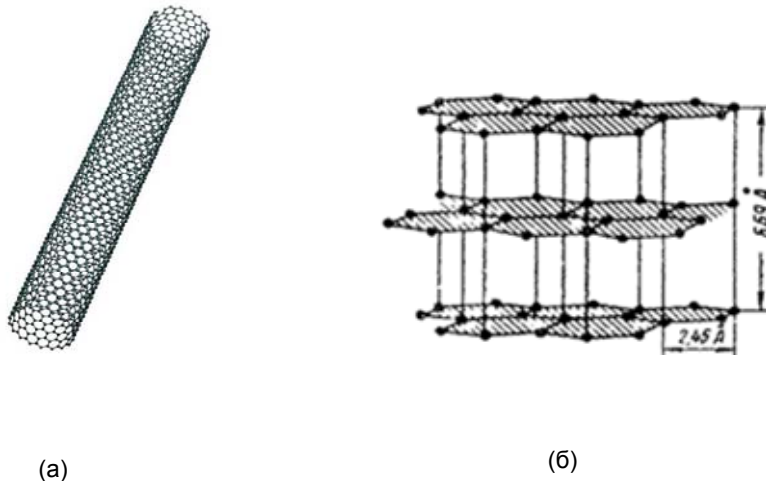


Рис. 3. (а) Углеродная нанотрубка, и (б) структура кристалла графита, состоящая из отдельных графитовых плоскостей.

При свертке (рис.4) точка $(0;0)$ попадет в точку $(m;n)$, а вектор $\{(0;0); (m;n)\}$ образует окружность в основании цилиндра. Вектор может быть направлен произвольным образом. Образуются нанотрубки различной *хиральности*. Хиральность характеризуют числа $(m;n)$. Физические свойства трубок зависят от хиральности. При определенных направлениях вектора свертки получают трубки, проводящие электричество, в других случаях – трубки – полупроводники.

Нанотрубки не образуют макрофазы. Можно рассматривать отдельную нанотрубку как нанофазу. Тогда трубки одной хиральности – это образцы одной и той же нанофазы, а трубки разной хиральности – это разные нанофазы.

Термодинамические свойства углеродных нанотрубок исследованы мало. Неизвестно, как соотносятся химические потенциалы нанотрубок и других углеродных фаз.

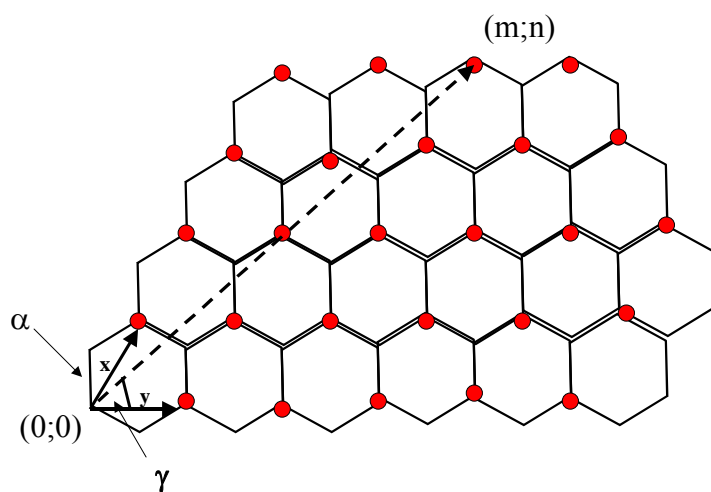


Рис.4. Плоскость в структуре графита, из которой при самопроизвольной свертке образуется цилиндрическая нанотрубка. Пунктиром показано направление свертки. В основании трубки будет окружность, длина которой равна длине вектора свертки $\{(0;0), (m,n)\}$.

Графен – двумерная фаза; одна плоскость, оторванная от слоистой структуры графита.

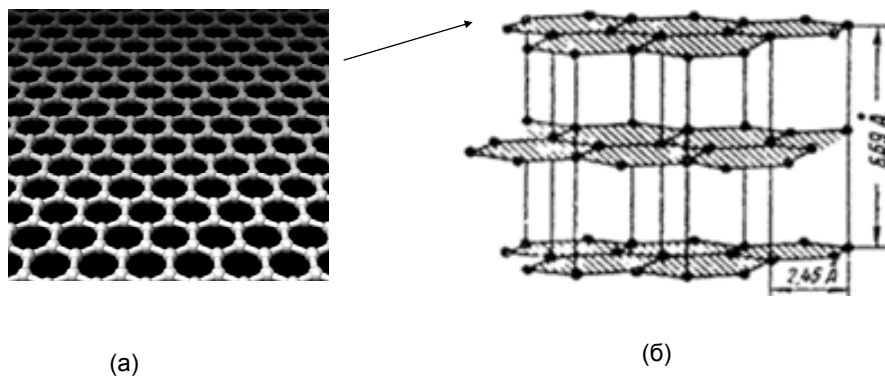


Рис. 5.(а) - Графен, одна графитовая плоскость, отделенная от кристалла графита; (б) – кристалл графита.

Графен обладает уникальными механическими и электрическими свойствами. Термодинамические свойства графена не изучены.

Размерность наноматериала.

Наноалмазы, нанотрубки, графен называют углеродными наноматериалами. На пространственные размеры наноматериалов (длину, ширину, высоту) наложены определенные естественные ограничения. Они заложены в свойствах каждого материала.

Размерность материала R определяется формулой

$$R = 3 - n,$$

где n – число размеров, которые не могут превышать нескольких нанометров.

Для графена $n=1$ и $R=2$. Длина и ширина графенового листа могут быть любыми, а высота (толщина одного углеродного слоя) – меньше 1 нм.

Размерность материала, состоящего из углеродных нанотрубок, $R=1$. Диаметр основания (длина и ширина) нанотрубки меньше 10 нм, на высоту (длину) трубки ограничения не накладываются.

Наноалмазы имеют размерность $R=0$. Все три пространственных размера реально получаемого материала – около 5 нм.

Для сравнения: твердый фуллерен C_{60} – обычный макроматериал. Никаких ограничений на пространственные размеры здесь нет, $R=3$.