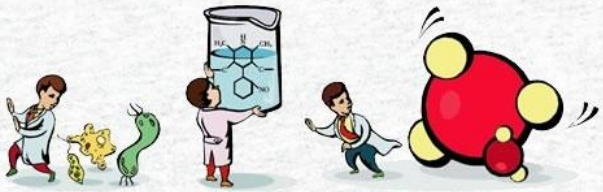
Самоорганізація та самозбірка та наноструктур. Природа зв'язку у супрамолекулярних та наноструктурованих системах

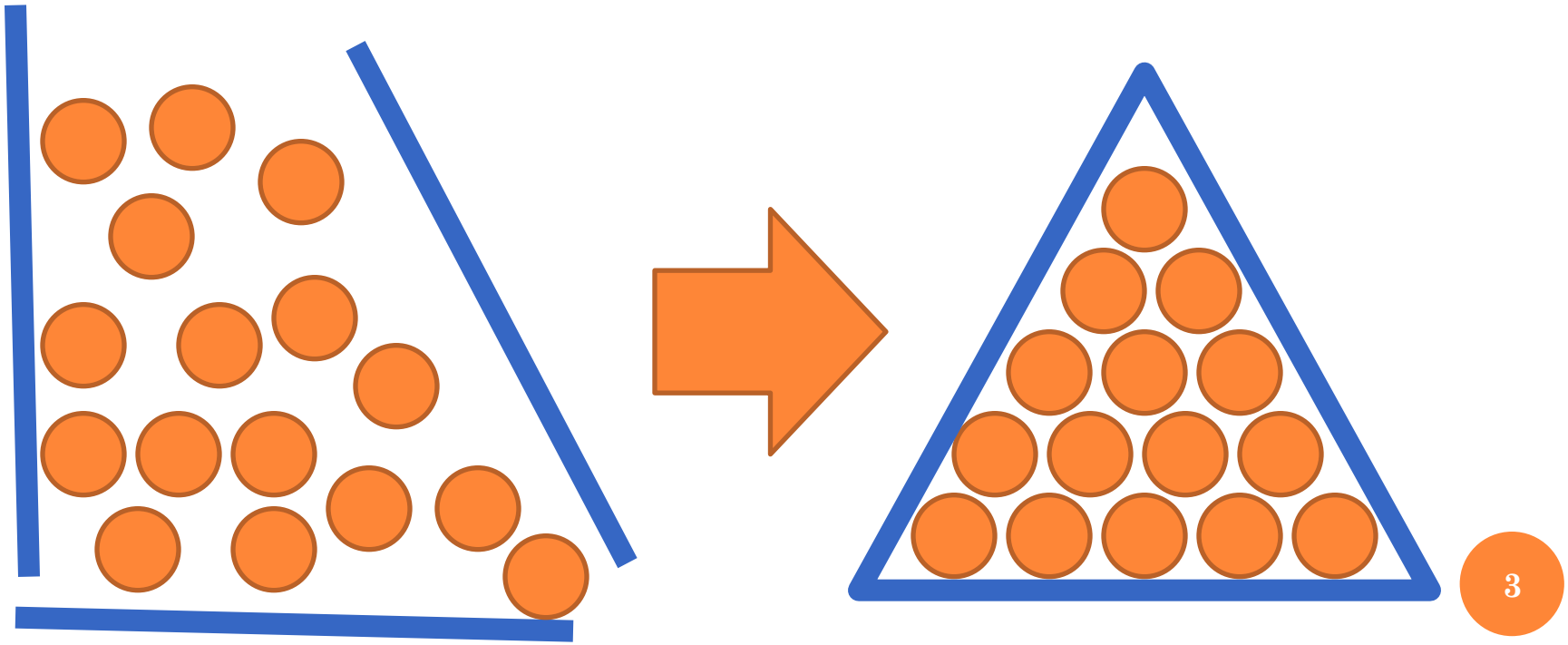
Лекція №2. 24.02.16

Три кити нанохімії

Вступ до поняття Самоорганізація



Самоогранізація - будь-який процес упорядкування в системі за рахунок внутрішніх чинників, без специфічної дії зовні.



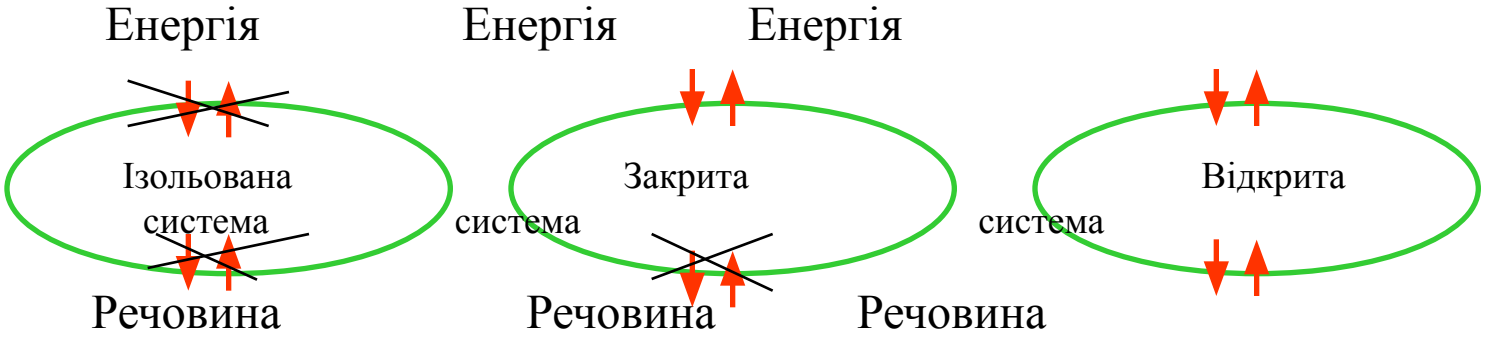
Самоорганізація

дисипативна

Процес упорядкування в відкритій системі за рахунок узгодженої дії множини елементів її складових

консервативна

Процес упорядкування в закритій системі за рахунок мінімалізації вільної енергії у рівноважних умовах



Нерівноважні системи: дисипативна самоорганізація

1

2

3

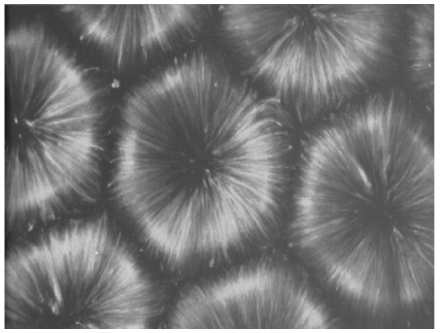
необоротність	Відкритість системи	нелінійність	нерівноважність
дисипативність	флуктуаційність	нестійкість	складність

Рушійні сили в дисипативної самоорганізації:

Конвекція в рідинах:

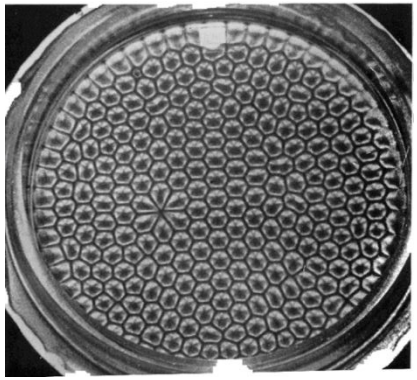
- концентраційні
- Магнітно-гідродинамічні
- Термо-гравітаційні

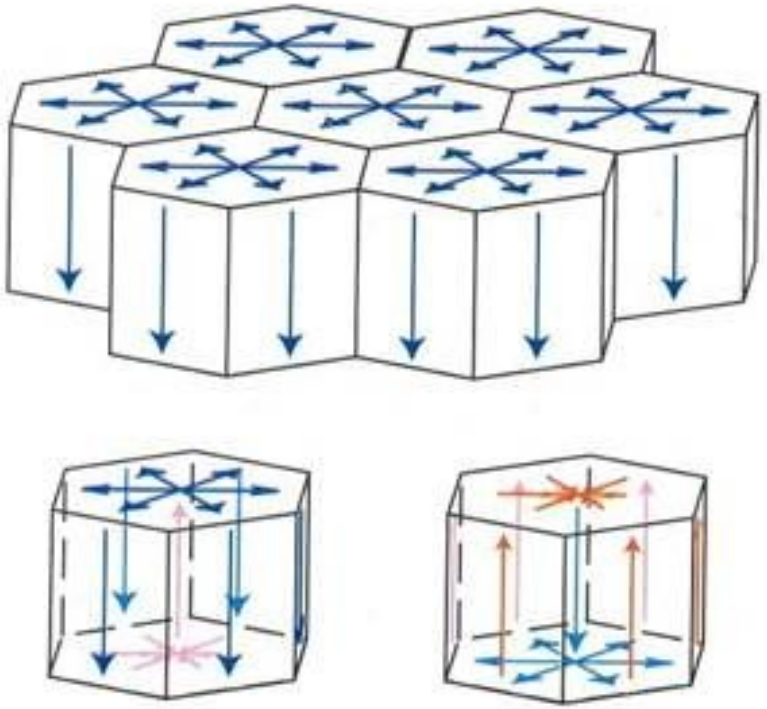
Сила Марагоні виникає в системах з різницею сил поверхневого натягу на поверхні та в глибині нерівномірно нагрітої рідини.



Приклади дисипативної самоорганізації: комірки Бенара

Такіри– глиняні пустелі



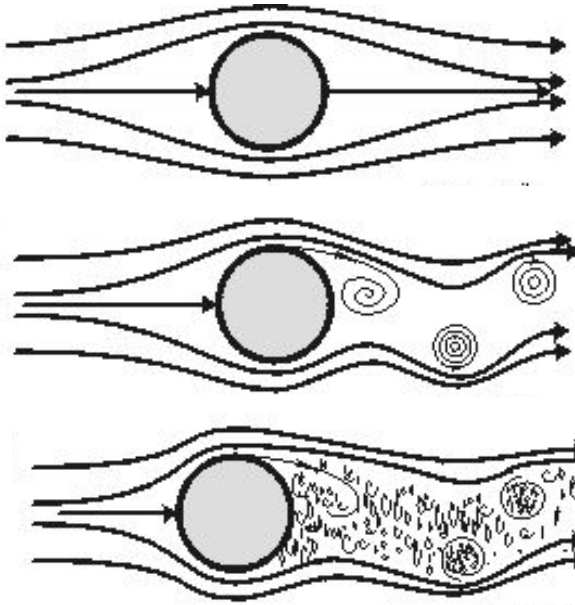


Напрям руху рідини в комірці Бенара.
Червона стрілка – рух гарячих потоків,
Синя – більш холодних

Параметр Релея:

$$Ra = \frac{g \cdot \rho \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot l^3}{\eta \cdot a},$$

g- прискорення вільного падіння;
ρ – густина;
β - коефіцієнт теплового розширення;
ΔT – зміна температури;
l – характерна довжина зразка;
ŋ – в'язкість
a – теплопровідність.

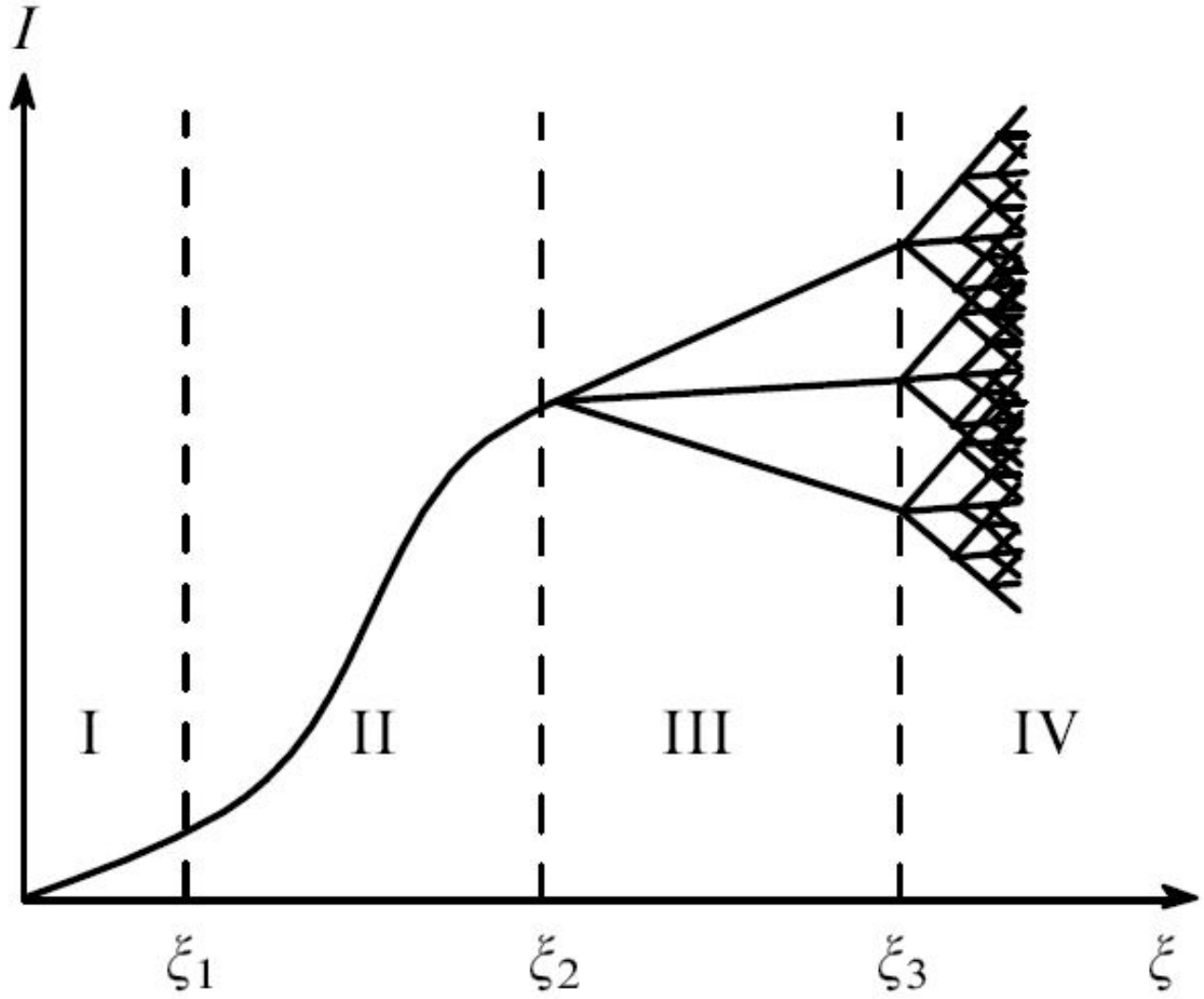


$Ra < 10^3$
- системи з переважним броунівським рухом молекул;

$Ra \approx 10^5$
- Виникають упорядковані системи;

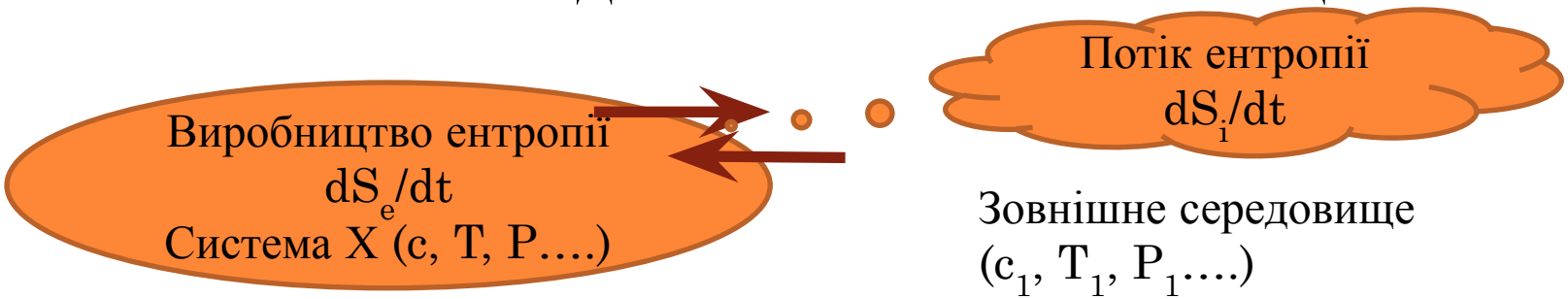
$Ra > 10^9$
- Рух рідини стає турбулентним

Теорія дисипативної організації



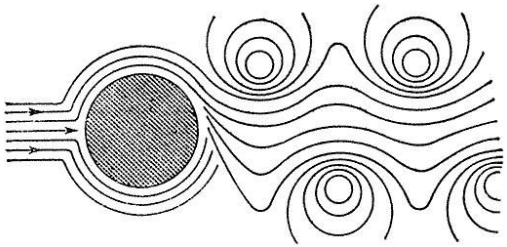
Залежність узагальненого потоку (I) від рушійної сили (ξ)

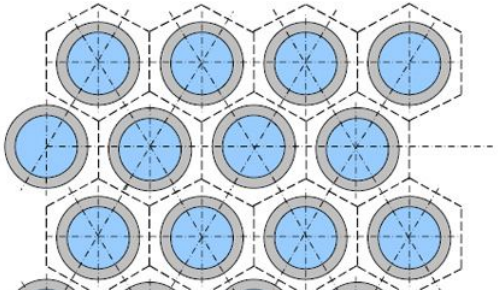
Теорія дисипативної організації



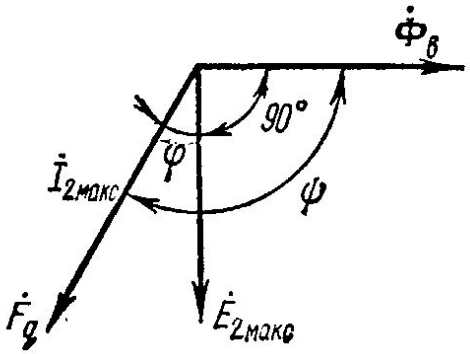
Принцип Кюри	Скалярні термодинамічні величини (температури фазових переходів та хімічна активність) не впливають на векторні величини (дифузія та теплопровідність).
Співвідношення Онзагера	Переходи між мікростанами (наприклад, пєзо – та термоелектричні, магнеторезистентні) є рівно ймовірні.
Теорема Глансдорфа-Пригожина	Стаціонарний стан системи в умовах, що заважає досягненню рівноваги, відповідає мінімальному виробництву ентропії.

Умови дисипативної самоорганізації:

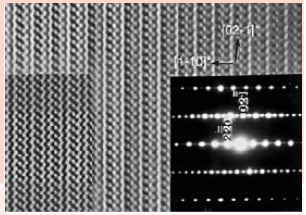
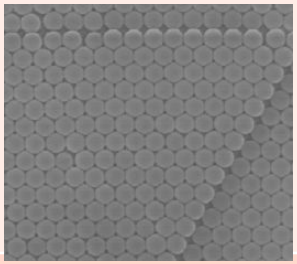
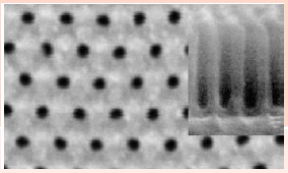
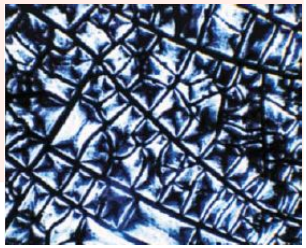




- Наявність декількох протинаправлених градієнтних потоків
- Однорідність системи
- Вплив нескомпенсованих термодинамічних сил



ПРИКЛАДИ УПОРЯДКОВАНИХ НАНОСТРУКТУР ДИСИПАТИВНОГО ТИПУ

Упорядкована система	структура	Градієнтне поле притягання	Градієнтне поле відштовхування
Кристалічні речовини		Кулонівська взаємодія електронів і ядер	Кулонівський потенціал відштовхування електронних оболонок
Комірки Бенара		Конвективний рух, пов’язаний з густиною та теплопровідністю системи	Відштовхування протинаправлених потоків, сили Марагоні
Пористий алюміній оксид		Градієнт концентрації йонів	Різниця потенціалів
Структура кристалів в аморфному склі		Мінімалізація механічних напруг всередині кристаліта	Мінімалізація напруг в ході кристалізації при скороченні об'єму

Консервативна самоорганізація

- Спостерігається лише в закритих системах;
- Рух до зменшення вільної енергії Гіббса:

$$(\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0,\ T\Delta S > \Delta H);$$

- Необхідна наявність мінімуму потенціальної енергії;
- рівноважний процес, що визначається переважно кінетичними факторами.

Стійкий стан

Рівноважний стан

Нестійкий стан

Природа супрамолекулярних взаємодій

Jean-Marie Lehn: *Супрамолекулярна хімія – "це хімія молекулярних ансамблів та міжмолекулярних нековалентних зв'язків"*

Ковалентні взаємодії:

1. C-C (360 kJ mol^{-1})
2. C-O (340 kJ mol^{-1})
3. C-H (430 kJ mol^{-1})

Нековалентні взаємодії:

1. Йон-йонні (100 – 350 kJ mol^{-1})
2. Йон-дипольні (50 - 200 kJ mol^{-1})
3. Диполь-дипольні (5 – 50 kJ mol^{-1})
4. Водневий зв'язок (4 – 120 kJ mol^{-1})
5. Катіон-π взаємодії (5 – 80 kJ mol^{-1})
6. π-π стекинг взаємодії (0 – 50 kJ mol^{-1})
7. Ван-дер ваальсові взаємодії (< 5 kJ mol^{-1})
8. Гідрофобні взаємодії (< 50 kJ mol^{-1})

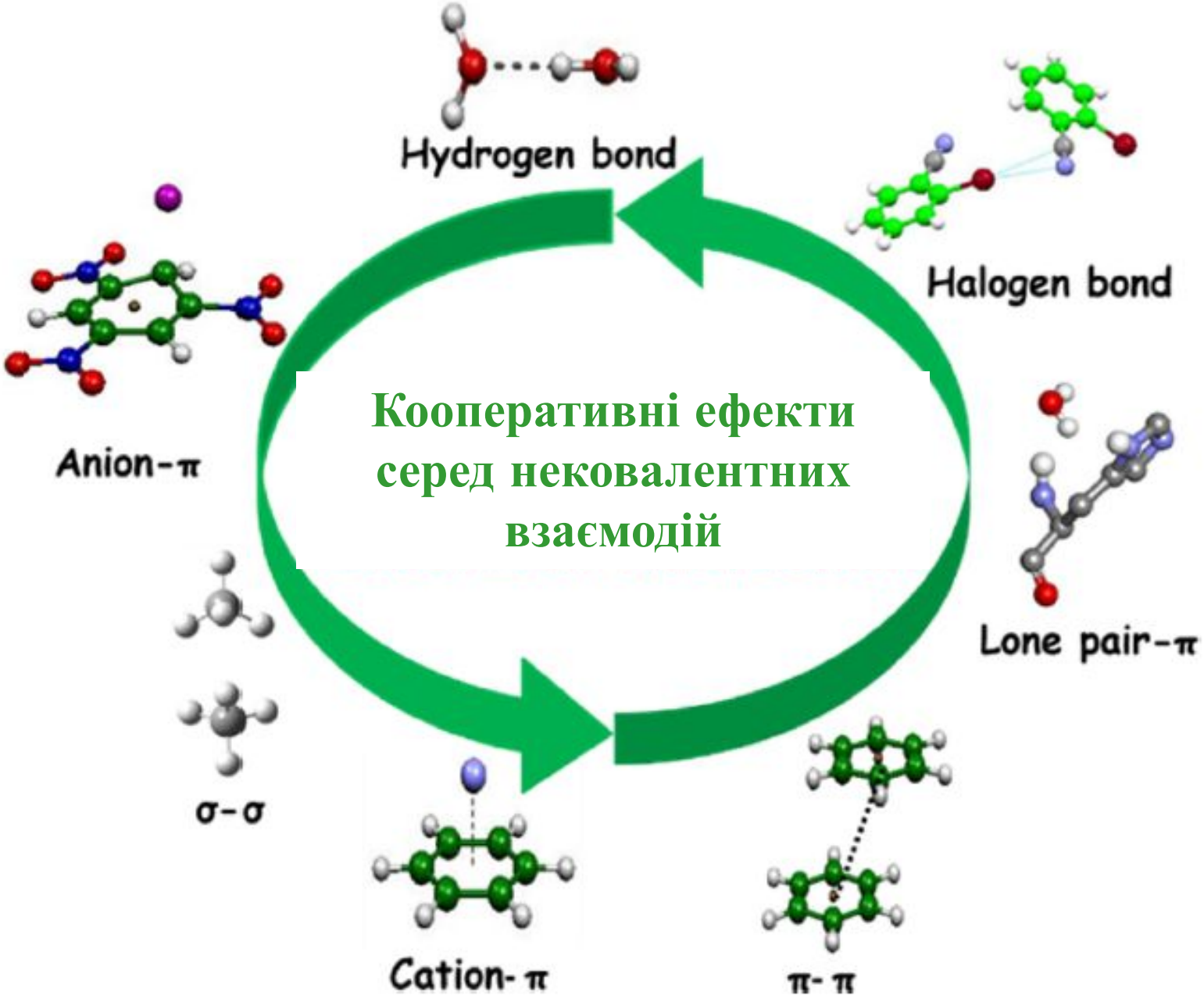
“Чим складніша система тим слабшою взаємодією визначають її поведінку ”
- J. R. Platt

Взаємодія	Сильна	слабша	слабка	найсла бша

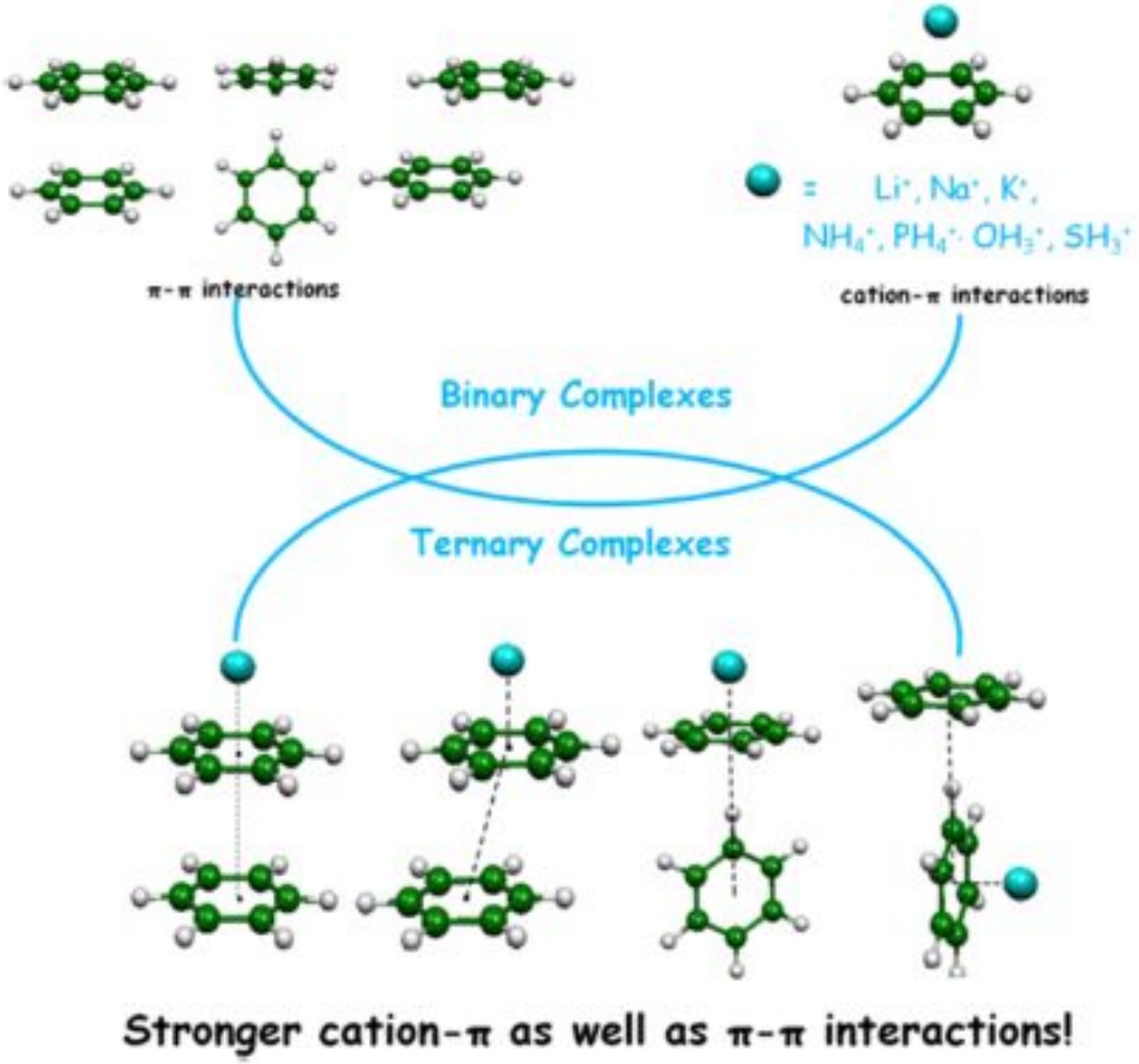
Взаємодія	**Ковалентні зв'язки**	**Нековалентні зв'язки**	**Нековалентні зв'язки**	**гравітаційні**
Система	Прості сполуки	Супрамолеку-лярні структури	Надмолекулярні структури	Всесвіт

Система	Проста	Складніша	складна	Най-складніша

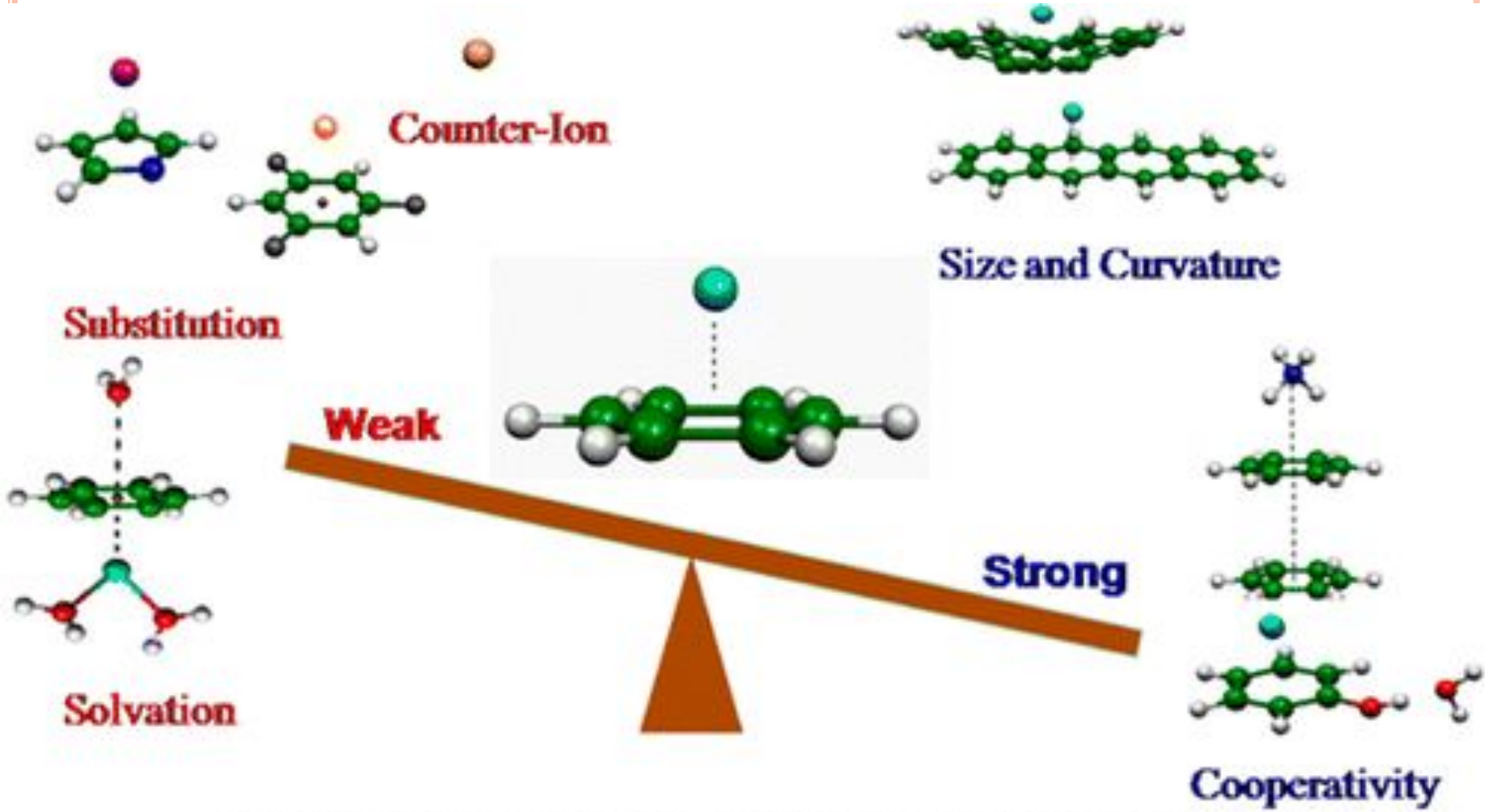
Слабкі взаємодії



Кооперативні взаємодії: дво- та трицентрові варіанти

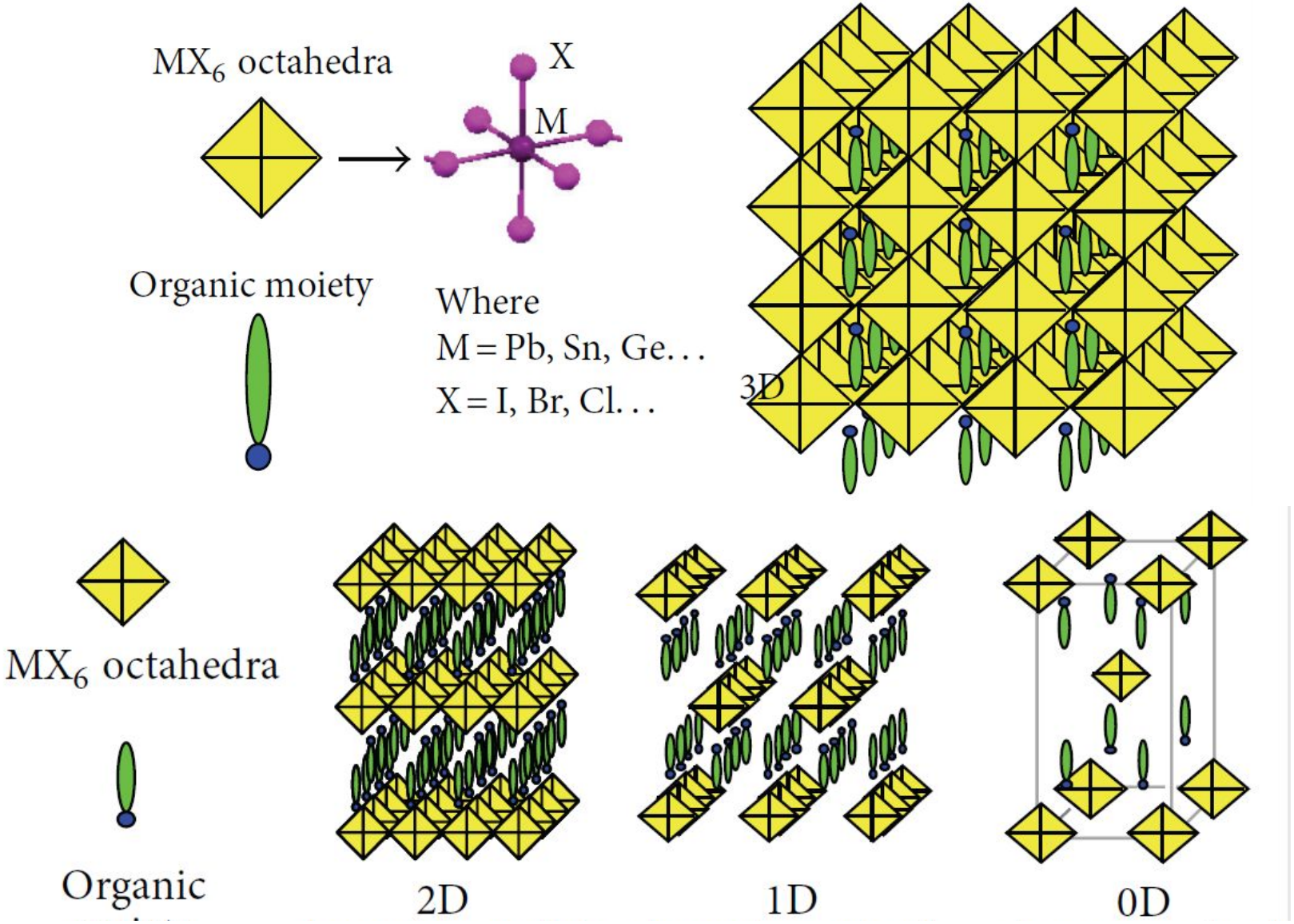


Слабкі взаємодії



Factors modulating cation-π interactions

Молекулярний дизайн: гібридні каркаси



K. Pradeesh. Naturally Self-Assembled Nanosystems Journal of Nanoparticles, 2013

Супрамолекулярна хімія: термінологія

Самозбірка чи самоорганізація?

Короткі нотатки:

- **Самоорганізація** – це процес упорядкування систем складної будови, що обумовлюється колективною поведінкою компонентів.
- Самоорганізація у **відкритий системах** описується за принципами синергетики та **дисипативних процесів**.
- Самоорганізація в **закритих системах** здійснюється за рахунок зменшення вільної енергії системи і **нековалентних взаємодій**.
- До нековалентних взаємодій відносять сили Ван дер Ваальса, водневі зв'язки, гідрофобні взаємодії та π- π стекінгу

Література до лекції №2

1. **A. Subha Mahadevi and G. Narahari Sastry** // Cooperativity in Noncovalent Interactions / *Chem. Rev.*, 2016.
2. **Корольков Б.П.** Термодинамические основы самоорганизации: монография / Б.П. Корольков. – Иркутск : ИрГУПС, 2011. – 120 с.
3. **Зоркий П.М., Лубнина И.Е**. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы. Вестн.Моск.ун-та. Сер.Хим. 1999, №5, с. 300.
4. **Третьяков Ю.Д.** Процессы самоорганизации в хими материалов. Успехи химии, 2003, 72(3) с. 731-763.