

Введение в наноинженерию

Е.Г. Калашников. Введение в наноинженерию. 2016.
-172с.

Кобояси Наоя. Введение в наноинженерию. 2008. –
134с.

М. Рыбалкина. Введение в нанотехнологии. Часть 1 и 2.
Интернет.

Введение. От дисперсных к
наноразмерным объектам и
материалам

Терминология.

Особенности наночастиц и
систем

Терминология и определения. Прежде всего, определимся с терминологией. В наше время большое распространение получили термины с приставкой «нано»: нанотехнология, наночастицы, наноустройства, наноэлектроника, нанохимия и т.п.

В современной литературе понятие *нанотехнология* принято определять, как умение целенаправленно создавать и использовать материалы, устройства и системы, структурные элементы которых имеют размер $\sim 1\text{-}100$ нм. В нанотехнологии используются изменения, которые могут произойти в наноразмерных материалах, связанные и с повышением доли поверхностной энергии, и с увеличивающейся важностью квантовых эффектов.

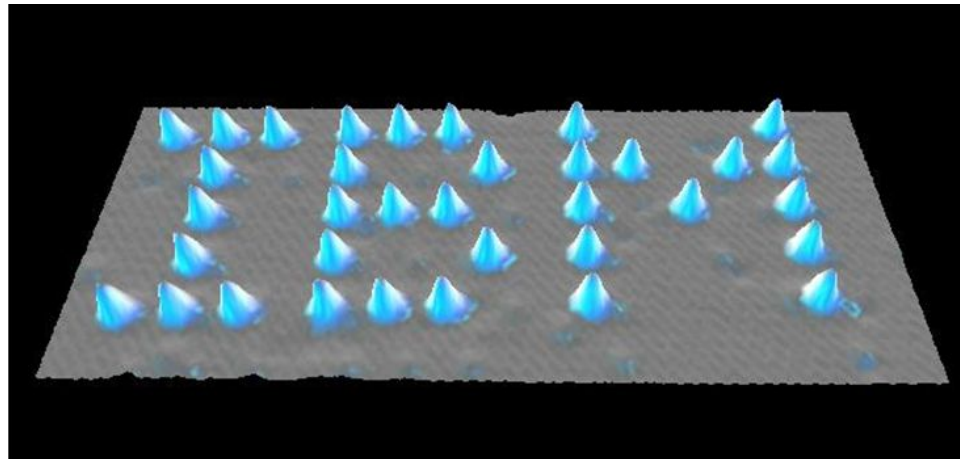
Впервые нетривиальные термодинамические свойства малых металлических частиц, обусловленные дискретностью энергетического спектра электронов, были предсказаны Х. Фрёлихом (1937 г.) и Р. Кубо (1962 г.). Термин «нанотехнология» впервые был использован в 1974 г. в статье К. Танигучи, в которой обсуждалась возможность проектировать материалы на уровне нанометров в интересах электронной техники.



Richard Feynman,
Caltech, 1959

Идентификация понятия *нанотехнологии* приписывается Р. Фейнману, который в своей лекции в 1959 г., названной “Внизу есть много места: приглашение в новый мир физики”, обратил внимание на возможности манипулирования атомами для производства материалов за многие десятилетия до того, как это стало возможным реализовать. В 1960 г. он писал: «Принципы физики, насколько я их понимаю, не запрещают возможности создания вещей атом за атомом. Такие попытки не нарушают каких-либо законов; это возможно в принципе, но на практике мы это не делаем, потому, что мы очень большие».

В 1981 г. появление туннельного микроскопа позволило увидеть атомные кластеры, а в 1991 г. в компании IBM была продемонстрирована способность выстроить индивидуальные атомы ксенона в определённом порядке (в виде аббревиатуры IBM), используя сканирующий туннельный микроскоп, что подтвердило реальность идей атомной архитектуры.



Таким образом, нанотехнология развивается в нескольких направлениях:

(1) - улучшение свойств известных материалов формированием в них наноструктур;

(2) - получение и изучение новых наноструктурных и наноразмерных материалов (типа фуллеренов и углеродных нанотруб);

(3) - проектирование и реализация наноразмерных функциональных устройств, в которых закладывались бы принципы и использовались возможности нанотехнологии, биотехнологии и информационной технологии.

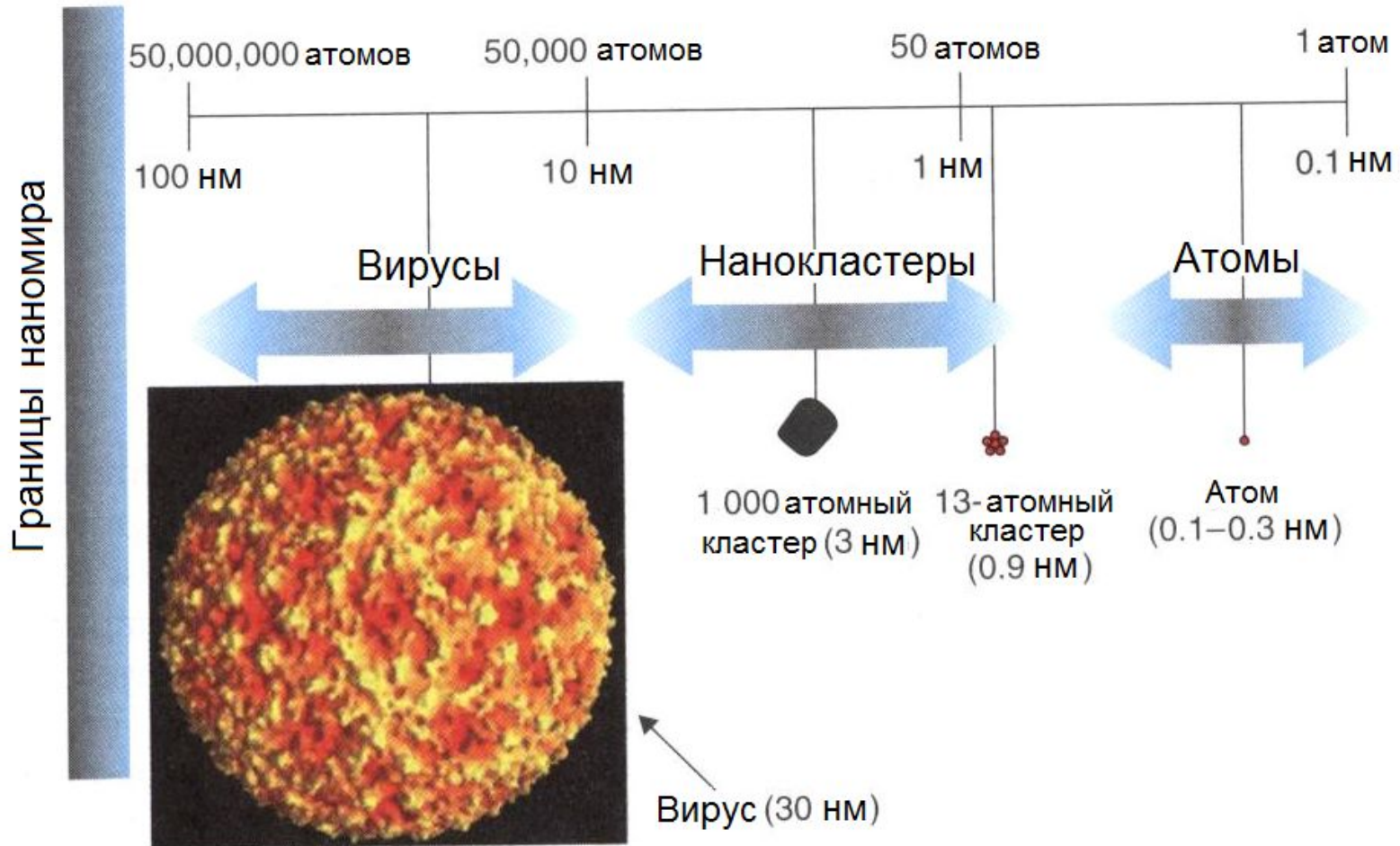
Почему важен размер частиц? Оказывается, размерные эффекты по происхождению бывают двух видов: они являются либо *поверхностными эффектами*, либо *эффектами квантовых ограничений*.

Поверхностный эффект свидетельствует о том, что стабилизация атома в твердой или жидкой среде определяется количеством соседей, с которыми он может образовать связи. Важно то, что атом на поверхности или атом на ребре частицы химически отличен от атома, находящегося в середине поверхности грани, или атома, расположенного на вершине той же грани кристалла. Температура плавления или любой другой фазовый переход связаны с этой стабилизацией и, следовательно, со средним количеством соседних атомов. Это ведет к плавному изменению температуры фазового перехода по отношению к радиусу частицы или толщине слоя или проволоки.

Второй эффект применим только к проводящим (металлическим) или полупроводниковым материалам. Это *квантовый размерный эффект*, который зависит от длины стоячей волны де Бройля, которая может быть подобрана к частицам определенного размера. В том же смысле, как для атомов и молекул, это порождает дискретные (квантованные) энергетические уровни, и для достаточно малых величин это приводит к прерывистому масштабированию.

Тема 1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений

- Место наноразмерных объектов и материалов в нашем мире



Область размеров, представляющая интерес для нанотехнологии.

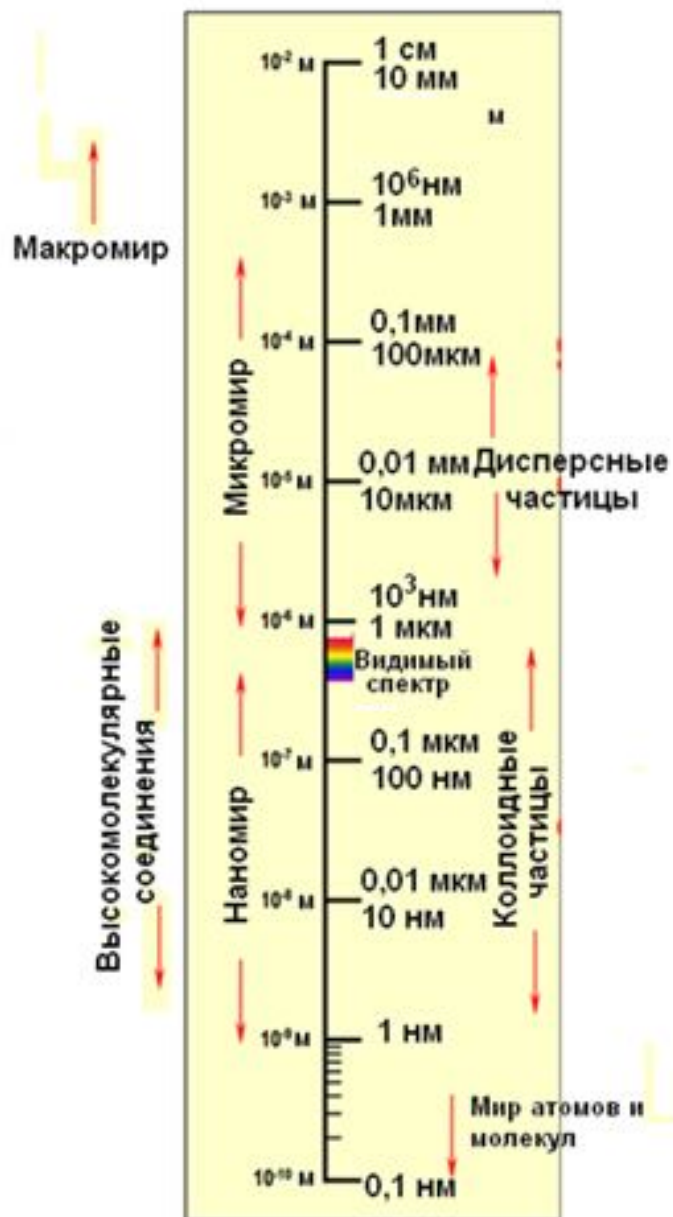


Рис.1.Соотношение размеров «миров» разной степени дисперсности

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой называют *коллоидными растворами*. Такие растворы изучаются в разделе *физической химии*, называемом *коллоидной химией*. Коллоиды образуют частицы с размерами около 10 нм и выше.

Следовательно, *нанодисперсными* системами являются и все системы коллоидной химии на верхних пределах дисперсности.

Классификация дисперсных систем

Дисп. среда: Дисп. фаза:	Твёрдая	Жидкая	Газообразная
Твёрдая	T_1/T_2: <i>Дисперсно-твердеющие сплавы, рубиновое стекло (высокодисперсный золь золота) и др.</i>	T/J: <i>Золи</i> – свободно дисперсные системы. <i>Гели</i> – связно дисперсные системы. <i>Суспензии и пасты</i> (грубые)	T/G: <i>Аэрозоли – пыли</i> (мелкие) и <i>порошки</i> (крупные): дым и т.п.
Жидкая	J/T: <i>Влажные грунты и почвы, ткани живых организмов и др.</i>	J_1/J_2: <i>Эмульсии</i> – капли одной жидкости в другой: молоко, сырая нефть т.д.	J/G: <i>Туманы:</i> кучевые облака и т.п.
Газообразная	G/T: <i>Пористые материалы:</i> пенобетон, пенопласты и т.п.	G/J: <i>Пены, вскипающая жидкость.</i>	G/G: <i>Флуктуации плотности воздуха</i> , обуславливающие голубизну неба.

Молекулярно-кинетическая теория, первоначально разработанная для газов, а затем распространенная на молекулярные или ионные растворы, применима и к дисперсным (коллоидным) системам и растворам высокомолекулярных соединений. Специфика коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений проявляется в том, что масса отдельной частицы или отдельной макромолекулы намного больше массы молекулы дисперсионной среды.

Диффузия. В применении к коллоидно-дисперсным системам и растворам высокомолекулярных соединений диффузией называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций частиц дисперсной фазы или макромолекул в объеме среды вследствие их теплового движения. Характеризуется плотностью потока:

$$j = \frac{dm}{m dS} \left[\frac{d}{dt} \right] \quad j = \frac{dM}{M dS} \left[\frac{d}{dt} \right]$$

А. Фик установил, что поток вещества прямо пропорционален градиенту его концентрации в данной части системы:

$$j = -D \cdot \text{grad} c$$

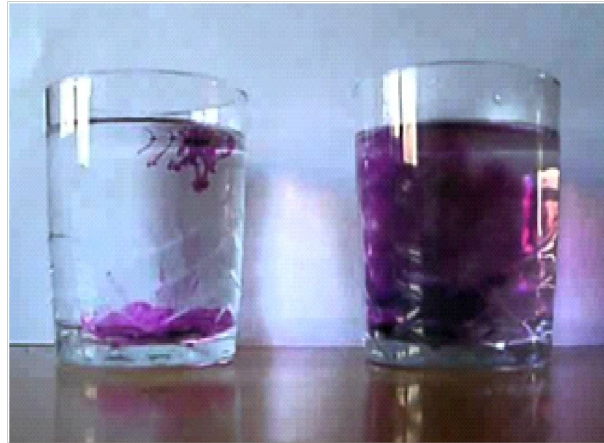
В случае плоской симметрии: $j = -D \cdot (dc / dx)$

D – коэффициент диффузии.

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского. Закон диффузии отвечает на вопрос, какое количество газа $1 \Delta m / (S \Delta t)$ проходит через 1 м^2 в 1 с при заданном градиенте плотности, но не отвечает на вопрос, как далеко за время t переместится в среднем молекула газа 1?

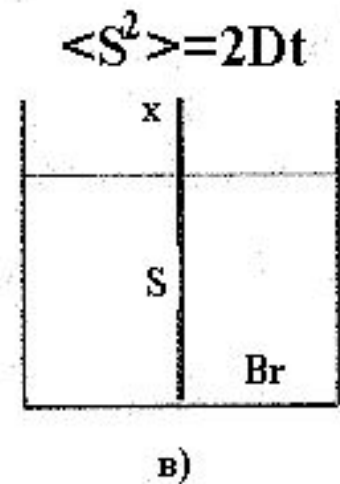
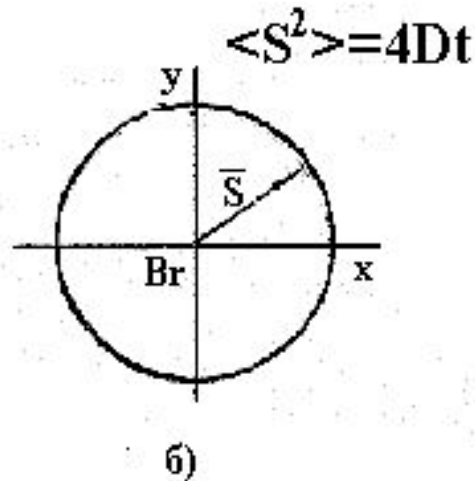
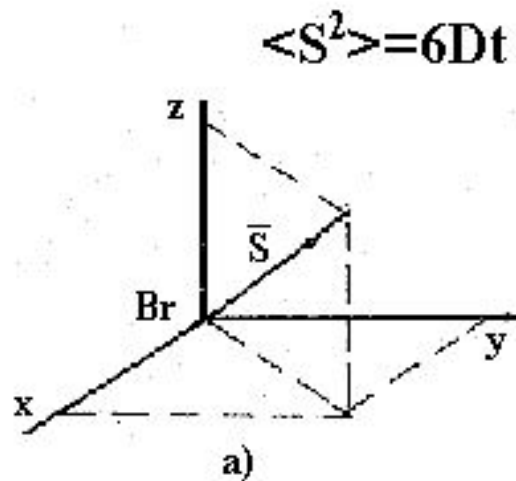
Ответ на этот вопрос, используя метод “случайных блужданий”, получили Эйнштейн и Смолуховский.

В некоторых случаях диффузию газа можно наблюдать визуально. Пусть, например, на дно длинного стакана с воздухом или жидкостью помещена капля брома. Жидкость быстро испаряется и бурый пар медленно расползается по стакану.



Каждая молекула брома достигает какого-то положения через t секунд в результате огромного числа шагов “случайных блужданий”, обусловленных столкновениями молекул. Средний квадрат вектора перемещения такой молекулы $\langle S^2 \rangle$ определяется формулой Эйнштейна-Смолуховского $\langle S^2 \rangle = 6Dt$.

Хотя реально диффузия происходит в трехмерном пространстве, наблюдать же мы можем как трехмерную картину (сферическое облако расширяется от точечного источника - рис. а), двумерную (облако с цилиндрической симметрией распространяется от линейного источника - рис. б) или одномерную (плоское облако в длинном стакане от источника на торце стакана - рис. в).



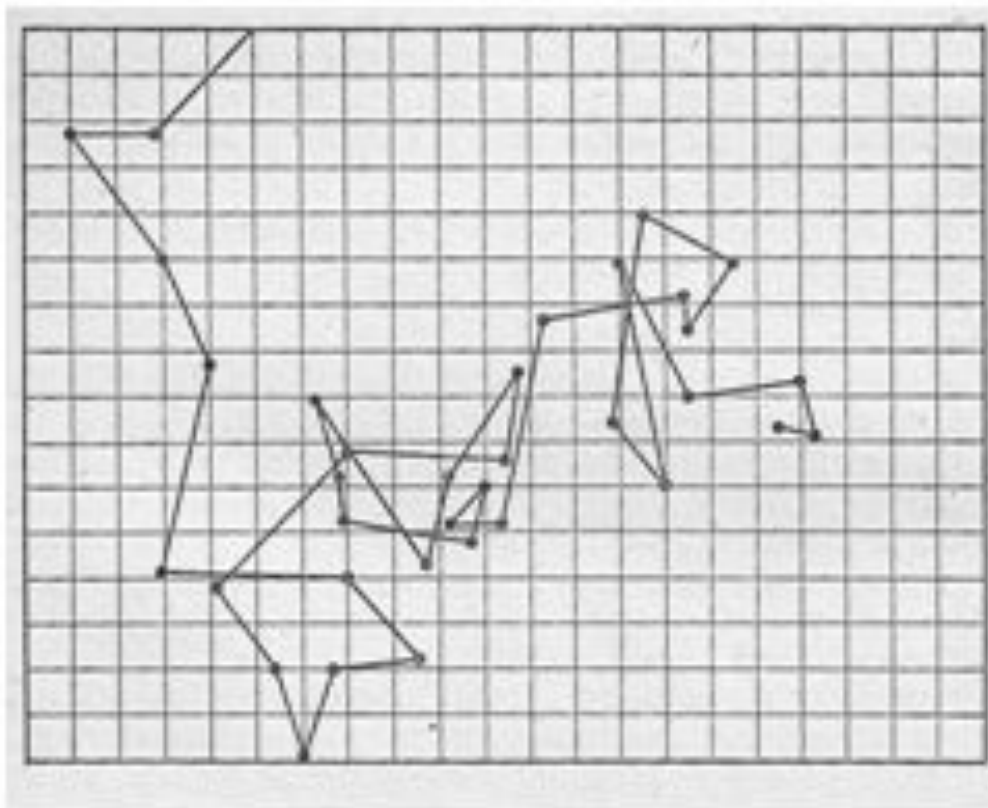
В первом случае $\langle S^2 \rangle = 6Dt$, во втором $\langle S^2 \rangle = 4Dt$, в третьем $\langle S^2 \rangle = 2Dt$. Эти формулы дают способ измерения коэффициента диффузии.

Пусть, например, наблюдения за диффузией брома в воздухе в стакане (рис. в) показали, что средняя высота бурого облака над каплей брома (высота, на которой его прозрачность уменьшается вдвое) равна $S = 0,1\text{ м}$ через $t = 500\text{ с}$. Тогда

$$D = \frac{\langle S^2 \rangle}{2t} = \frac{0,01\text{ м}^2}{2 \cdot 500\text{ с}} = 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{ с}.$$

Формула Эйнштейна-Смолуховского применима для описания смещения броуновской частицы (для этой цели она собственно и была выведена).

Диаграмма броуновского движения. Отмечены точки, где её наблюдали через равные промежутки времени.



Коэффициент диффузии, естественно, зависит от вязкости среды. Эйнштейн установил это соотношение:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

После этого формулу Эйнштейна-Смолуховского для смещения броуновской частицы можно было записать в виде:

$$\langle S^2 \rangle = 2Dt = 2 \frac{kT}{6\pi\eta r} t = 2 \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} t$$

Оценив размеры частицы, определив вязкость среды и измерив величину S , Перрен вычислил число Авогадро из формулы

$$\langle S^2 \rangle = 2 \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} t$$

Найденное им значение $N_A = 6,03 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}$ достаточно близко к принятому в настоящее время значению $6,024 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}$.

С другой стороны, соотношение

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

на основании экспериментального определения коэффициента диффузии D коллоидных частиц и вязкости среды, позволяет рассчитать радиус r этих частиц.

Седиментация. Пусть система содержит одинаковые по размеру частицы сферической формы в жидкой или газовой среде. На каждую частицу действует сила тяжести и архимедова сила. Взяв слой системы на высоте h , где концентрация частиц n , найдем, что равнодействующая всех сил, влияющих на все частицы в объеме 1 см^3 , будет равна

$$f_g = nmg \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_s} \right)$$

Вначале (после перемешивания) частица движется ускоренно, так как при малых скоростях сила тяжести превышает силу трения. По мере увеличения скорости движения сила трения возрастает и в некоторый момент уравнивает силу тяжести, вследствие чего частица начинает двигаться **с постоянной скоростью**.

В общем случае между силой сопротивления (трения) f_f , действующей на частицу, и скоростью равномерного движения v существует зависимость

$$f_f = Bv$$

где B коэффициент сопротивления среды. Для сферических частиц Стокс установил, что

$$B = 6\pi\eta r$$

где r - радиус частицы; η — вязкость среды.

Из условия $f_f = f_g$ легко найти скорость седиментации частицы:

$$v = \frac{m}{B} g \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_s} = \frac{2r^2}{9\eta} g(\rho_s - \rho_l) \quad (*)$$

Скорости седиментации сферических частиц кварца в воде в зависимости от их радиуса (для SiO_2 $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$, для H_2O $\eta = 0,015 \text{ П}$):

Радиус частиц, см	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Скорость седиментации, см/с	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
Время, необходимое для оседания частиц на расстояние в 1 см	31с	51,7 мин	86,2 час	359 дней	100 лет

Из уравнения (*) легко также найти радиус частицы, зная скорость её оседания и значение величин η , ρ_s и ρ_l :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho_s - \rho_l)g}}$$

По этому уравнению легко вычислить радиус частиц суспензии по результатам наблюдения за её оседанием визуально.

Зная плотность вещества частицы и её размер (объём), можно определить массу частицы. Для молекул высокомолекулярных соединений это будет *молярная масса*.

Седиментация, вызываемая гравитационным полем, так мала, что ею можно пользоваться только в случае самых больших и самых плотных коллоидных частиц. Однако её можно увеличить с помощью центрифуг, в которых создаются более сильные поля. Были построены достаточно мощные ультрацентрифуги, чтобы вызывать оседание при измеримых скоростях даже таких маленьких молекул, как молекулы сахарозы.

Скоростные ультрацентрифуги, в которых r равно приблизительно 6 см, обычно работают при 60000 об/мин или 1000 об/сек; тогда их ускорение равно

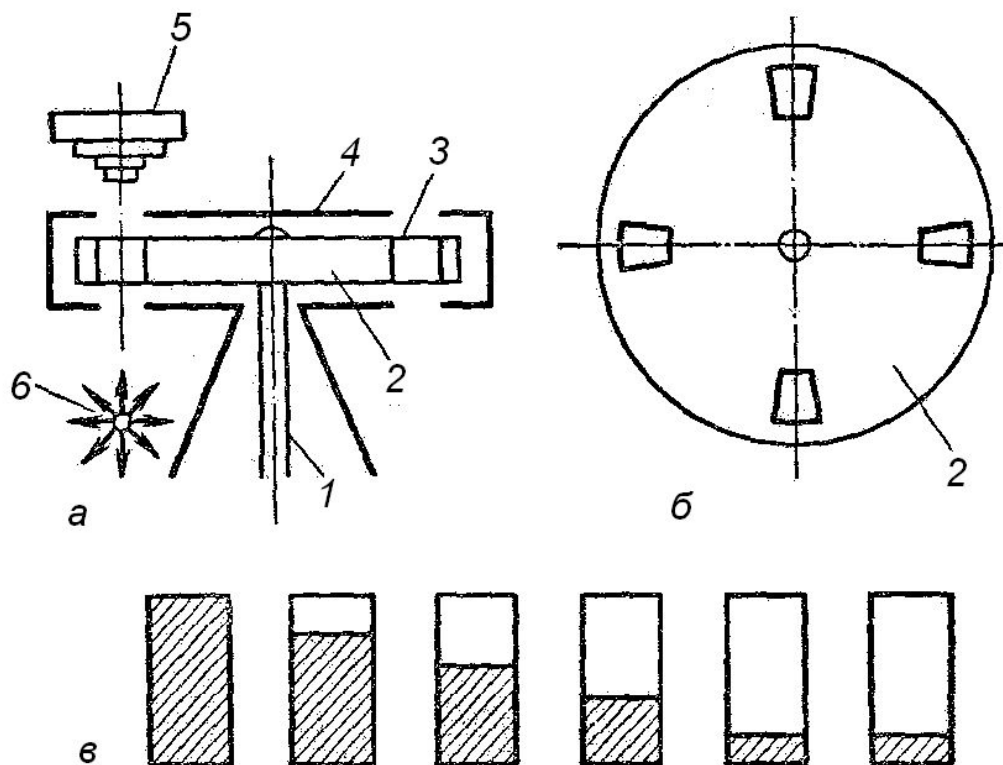
$$\omega^2 r = (2\pi \times 1000 \text{ сек}^{-1})^2 (6 \text{ см}) = 2,36 \times 10^8 \text{ см сек}^2.$$

Так как ускорение поля земного притяжения равно 980 см х сек⁻², то ускорение ультрацентрифуги в 240000 раз больше гравитационного ускорения.

Схема ультрацентрифуги: 1 - ось; 2 - ротор; 3 - кварцевые кюветы; 4 - кожух; 5 - фотокамера; 6 - источник света.

а - вид сбоку, б - вид сверху;

в — перемещение границы золь — дисперсионная среда в кюветах ультрацентрифуги при вращении



Раствор, исследуемый в скоростной ультрацентрифуге, помещается в кювету с толстыми кварцевыми окнами. Она имеет форму сектора, если смотреть под прямым углом к плоскости вращения ротора центрифуги, так как седиментация происходит радиально. По мере того как компонент с высоким молекулярным весом оседает во всем объеме раствора, образуется перемещающаяся граница, за которой находится только растворитель. За движением такой границы в кювете можно проследить с помощью оптической системы, основанной на принципе различного светопропускания.

Т а б л и ц а I

**Физические константы некоторых белковых веществ
при 20° в воде и их молекулярные веса**

Протеин	$s \cdot 10^{13},$ сек	$D \cdot 10^7,$ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$\bar{v},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$M,$ $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$
Инсулин	1,7	15	0,72	12 000
Альбумин молока	1,9	10,6	0,75	17 400
Альбумин яйца	3,6	7,8	0,75	44 000
Альбумин сыворотки крови . . .	4,3	6,15	0,735	64 000
Глобулин сыворотки крови . . .	7,1	4,0	0,75	167 000
Уреаза	18,6	3,4	0,73	490 000
Мозаичный вирус табака	185	0,53	0,72	40 000 000

Гипсометрический закон.

Плотность диффузионного потока $j_D = -D \frac{dn}{dh}$
равна

а плотность седиментационного
потока

$$j_g = vn = \frac{mg}{B} n$$

Тогда

$$\frac{j_g}{j_D} = - \frac{mgn}{BD} = \frac{mg}{kT} \frac{n}{dn/(dh)} \quad (**)$$

где принята во внимание формула
Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{B}$$

Если дисперсная фаза равномерно распределена по объему (например, в результате предварительного перемешивания), то в первое время всегда преобладает седиментация, поскольку вначале $dn/dh=0$. Однако со временем равномерное распределение вещества в системе нарушается, и производная dn/dh приобретает все возрастающие значения. Массоперенос будет продолжаться до тех пор, пока поток j_D не станет равным j_g , т. е. пока в системе не установится равновесие и $j_g/j_D=1$.

$$-\frac{dn}{n} = \frac{mg}{kT} dh$$

$$\ln(n_0 / n_h) = -mgh / kT$$

Учитывая, что концентрация изменяется по высоте, можно написать уравнение (**) для этого случая в виде:

$$-\frac{dn}{n} = \frac{mg}{kT} dh$$

Интегрируя от n_0 до n_h и, соответственно, от 0 до h , получим:

$$\ln(n_0 / n_h) = -mgh / kT$$

или
$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

Если величину n заменить пропорциональной ей величиной давления p , то получим хорошо известную *барометрическую формулу*. Это также называют *гипсометрическим законом*, которому подчиняется распределение молекул газа по высоте.

Это уравнение можно переписать следующим образом:

$$h = \frac{kT \ln(n_0 / n_h)}{mg} \quad (***)$$

С помощью этой формулы удобно вычислять для любой дисперсной системы величину h , представляющую собою высоту, на которую надо подняться, чтобы численная (или, соответственно, весовая) концентрация уменьшилась с n_0 до n_h или в n_0/n_h раз.

В табл. 2 приведены вычисленные по уравнению (***) величины h при $(n_o/n_h) = 2$ и $(n_o/n_h)=10^6$.

Таблица III, 2. Снижение концентрации вещества с высотой в различных дисперсных системах

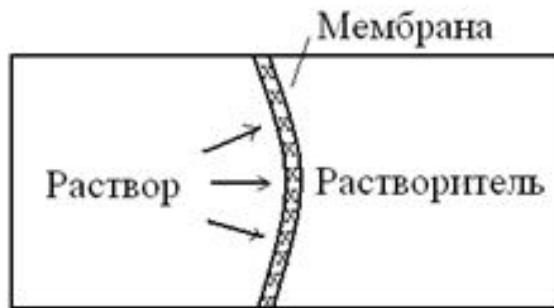
Система	Диаметр частиц, нм	Высота h (в см), на которой концентрация убывает	
		в 2 раза	в 10^6 раз
Кислород	0,27	500 000 (5 км)	10 000 000 (100 км)
Золь золота	1,86	215	4 300
То же	8,35	2,5	50
» »	186	$2 \cdot 10^{-5}$ (0,2 мкм)	$4 \cdot 10^{-4}$ (4 мкм)
Суспензия гуммигута	230	$3 \cdot 10^{-3}$ (30 мкм)	$6 \cdot 10^{-2}$ (600 мкм)

Как видно из данных табл. 2, значение h резко падает с увеличением массы (диаметра) частиц.

Осмос

Осмосом называется односторонняя диффузия дисперсионной среды. Осмос можно наблюдать тогда, когда раствор или же золь отделены от чистой дисперсионной среды или растворителя (или раствора и золя иной концентрации) полупроницаемой мембраной, пропускающей только молекулы растворителя. Вследствие различия концентраций по обе стороны мембраны в отделенных друг от друга частях системы возникает в растворе или золе избыточное по сравнению с другой частью системы давление. Разность давлений называется *осмотическим* давлением.

Осмотическое давление можно обнаружить по деформации мембраны. Для его количественного изучения применяют специальные приборы – *осмометры*.



Осмотическое давление



Схема осмометра

Зависимость осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов от концентрации определяется уравнением, которое называют уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT = \frac{x}{M} RT = \frac{x}{M} N_A kT = nkT$$

Здесь x [кг/м³] - массовая концентрация.