

Новые научные направления

УДК 541.18

Нанотермодинамика: химический подход

А. И. Русанов

АНАТОЛИЙ ИВАНОВИЧ РУСАНОВ — академик РАН, заведующий кафедрой коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: коллоидная химия, термодинамика растворов и межфазных границ, физическая химия поверхностно-активных веществ, мицелл и везикул, процессы нуклеации и фазовые переходы, методы поверхностного разделения веществ, механохимия и молекулярная динамика.

199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, Менделеевский центр СПбГУ,
E-mail rusanov@AR1047.spb.edu

Введение

Видимо, сначала нужно пояснить само название статьи: что это за «нанотермодинамика» и что это за «химический подход», какие еще подходы бывают? Сначала о нанотермодинамике. Прежде всего хочу заметить, что термин «нанотермодинамика» «запустил» я [1, 2], понимая под ним термодинамику наночастиц, наноструктур и наносистем (макроскопических систем, состоящих их большого числа наночастиц). Надо сказать, что вообще-то коллоидная химия давно имеет и классификацию, и терминологию малых объектов. Но в данном случае «процесс вышел из-под контроля»: приставка «нано» нанизывается куда угодно, и после появления «нанонауки» и «нанохимии» стало очевидно, что неизбежно будет введен и термин «нанотермодинамика». И я решил: пусть это сделаю я сам — человек, всю жизнь занимающийся термодинамикой наночастиц (только раньше они назывались коллоидными частицами). При этом, конечно, учитывал, что идти против моды — вещь безнадежная, а ассимиляция коллоидной химией «нанотерминов» может даже поспособствовать популяризации этой науки.

Теперь о химическом подходе. В данном случае «химический подход» употребляется как альтернатива подходу фазовому. Дело в том, что наночастицы занимают промежуточное положение между фазами и атомами, которые рассматриваются в термодинамике с прямо противоположных позиций. Фазы — макроскопические образования, и для них принято учитывать только внутреннюю энергию. Внешняя энергия фазы никого не интересует. В случае же атомов (или простых молекул) оперируют, наоборот, только внешней энергией. Внутренняя считается постоянной и ее можно отбросить. Для наночастиц же одинаково важны и внутренняя и внешняя энергии. Наночастицы способны участвовать в броуновском движении, и здесь реализуется их внешняя энергия. Существует, например, давление газа наночастиц (или осмотическое давление наночастиц в жидкой среде), и его

можно описать соответствующим уравнением состояния. С другой стороны, наночастицы могут испытывать перестройку своей структуры, и здесь проявляется их внутренняя энергия. Поскольку твердые наночастицы обычно получают путем дробления макрофаз (при этом часто наблюдаются фазовые превращения от одной кристаллической модификации к другой [3, 4]), то фазовый подход для них традиционен. Если же взять такие наночастицы, как мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ), образующиеся в результате агрегативных процессов, то для них типичен химический подход, основанный на законе действия масс, хотя фазовый подход вторгнулся и в эту область и конкурировал с химическим подходом [5].

Что же лучше: рассматривать наночастицы как маленькие фазы или как большие молекулы? Очевидно, нужно начинать с химического подхода, поскольку отбрасывание внешней энергии сразу обедняет теорию. В дальнейшем, не считая внутреннюю энергию постоянной, нужно найти для нее соответствующее выражение (пусть даже и с использованием фазовых представлений).

При последовательном проведении точки зрения на наночастицу как на химическое образование (см., например, [6]) появляется возможность рассматривать не только кристаллические, но и аморфные наночастицы твердых тел как «надмолекулы», их совокупность одной природы и возрастающего размера — как гомологические ряды, а наночастицы одного состава, но разного строения — как изомеры. Лишь недавно подобные идеи были воплощены в строгую термодинамическую теорию с использованием химического потенциала [4]. Химический потенциал — главная величина всей химической термодинамики, и характерной чертой химического подхода является введение химического потенциала наночастицы. При этом автоматически учитывается внешний энергетический фактор, а внутренняя часть химического потенциала (часто полагаемая константой для атомов и молекул) становится предметом специального изучения с использованием или без использования фазового подхода.

да. Как раз последний вариант был продемонстрирован в работе [4], и в данном изложении мы будем ей следовать.

Химический подход к описанию твердых наночастиц

Отвлечемся от понимания того, что наночастица состоит из большого числа атомов и молекул, и представим ее наподобие единой, большой и как угодно сложной молекулы или, если она заряжена, наподобие многозарядного иона. И то, и другое будем называть надмолекулой. Любая надмолекула может быть разделена на какие-либо структурные единицы. Пусть она включает в себя n_1 структурных единиц первого сорта, n_2 структурных единиц второго сорта и т.д. Всю совокупность чисел n_i обозначим как $\{n\}$. Совокупность $\{n\}$ задает состав надмолекулы, как бы являясь ее паспортом. Будем далее использовать обозначение $\{n\}$ в виде индекса для указания принадлежности какой-либо величины к данному виду надмолекул. Как и для всякого другого химического индивидуума, для надмолекул нужно ввести химический потенциал. Обозначим его $\mu_{\{n\}}$ и, пользуясь известными результатами статистической механики для обычных молекул, запишем детальное выражение химического потенциала в виде

$$\mu_{\{n\}} = G^0_{\{n\}} + kT \ln(c_{\{n\}} \Lambda^3_{\{n\}} f_{\{n\}}) \quad (1)$$

где $G^0_{\{n\}}$ — энергия Гиббса надмолекулы сорта $\{n\}$ с покоящимся центром масс в данной среде (жидкости или газе) в отсутствие других надмолекул; k — постоянная Больцмана; T — температура; $c_{\{n\}}$, $\Lambda_{\{n\}}$ и $f_{\{n\}}$ — соответственно концентрация (число надмолекул в единице объема), средняя длина волны де Бройля и коэффициент активности надмолекул. Средняя длина волны де Бройля надмолекулы дается выражением

$$\Lambda_{\{n\}} \equiv h(2\pi m_{\{n\}} kT)^{-1/2} \quad (2)$$

где h — постоянная Планка; $m_{\{n\}}$ — масса надмолекулы, слагающаяся из масс ее структурных единиц m_i

$$m_{\{n\}} = \sum_i m_i n_i \quad (3)$$

Взаимодействие надмолекулы со средой уже учтено в величине $G^0_{\{n\}}$. Коэффициент активности $f_{\{n\}}$, отражающий взаимодействие надмолекул друг с другом, в составе, величины $kT \ln f_{\{n\}}$ также можно включить в $G^0_{\{n\}}$. Тогда выражение (1) примет вид:

$$\mu_{\{n\}} = G^0_{\{n\}} + kT \ln(c_{\{n\}} \Lambda^3_{\{n\}}) \quad (4)$$

где $G^0_{\{n\}}$ уже понимается как энергия Гиббса надмолекулы сорта $\{n\}$ с покоящимся центром масс в дисперсионной среде, содержащей другие надмолекулы (теперь $G^0_{\{n\}}$ учитывает взаимодействие надмолекулы не только со средой, но и с другими присутствующими в системе надмолекулами).

Имея в виду возможность проведения расчетов энергии Гиббса $G^0_{\{n\}}$, детализируем эту величину следующим образом. Прежде всего необходимо принять во внимание разницу в энергетическом состоянии структурных единиц, находящихся на поверхности и внутри надмолекулы. Примем, что на поверхности имеется $b_i n_i^{2/3}$ структурных единиц i -го сорта, где b_i — численный коэффициент, определяемый химическим строением и геометрической формой надмолекулы.

Представим теперь, что вначале структурные единицы надмолекулы были разобщены и находились в вакууме при неподвижном состоянии их центров масс. Энергия Гиббса такого состояния есть $\sum_i g_i^0 n_i$, где g_i^0 —

энергия Гиббса отдельно взятой структурной единицы i -го сорта с неподвижным центром масс в вакууме. Перенос такой структурной единицы вглубь надмолекулы (обозначим внутреннюю область надмолекулы символом α) потребует работы w_i^α . Очевидно, $w_i^\alpha < 0$, так как энергия связи в твердом теле по абсолютной величине превышает положительную кинетическую энергию колебательного движения, приобретаемую структурными единицами в результате такого переноса. Последующий перенос структурной единицы на поверхность надмолекулы требует дополнительной работы $w_i^{\alpha\sigma}$ (σ указывает на поверхностную область надмолекулы, порядок индексов — направление перехода). Поскольку такой переход сопровождается разрывом связей, то очевидно $w_i^{\alpha\sigma} > 0$. Теперь можно записать выражение

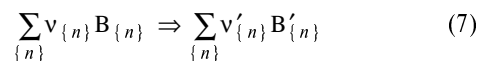
$$G^0_{\{n\}} = \sum_i g_i^0 n_i + \sum_i w_i^\alpha n_i + \sum_i w_i^{\alpha\sigma} b_i n_i^{2/3}, \quad (5)$$

а уравнение (4) после подстановки в него (5) принимает вид

$$\mu_{\{n\}} = \sum_i g_i^0 n_i + \sum_i w_i^\alpha n_i + \sum_i w_i^{\alpha\sigma} b_i n_i^{2/3} + kT \ln(c_{\{n\}} \Lambda^3_{\{n\}}) \quad (6)$$

В принципе величины w_i^α и $w_i^{\alpha\sigma}$ даже в случае разбавленных системах зависят от $\{n\}$ и, в частности, от размера надмолекулы. Однако необходимость учета такой зависимости возникает, во-первых, лишь для очень малых (можно сказать, предельно малых) частиц и, во-вторых, лишь для слабых химических связей (приближающихся к обычным молекулярным силам).

После того, как получено детальное выражение для химического потенциала наночастицы, можно приступить к решению многих практических задач. Дело в том, что определенная в каждом случае комбинация химических потенциалов образует химическое средство, управляющее всеми физико-химическими процессами, включая химические реакции. Подобно тому, как химический потенциал — главная величина термодинамики, химическое средство занимает центральное место в кинетике (знак химического средства определяет направление процесса, а величина химического средства — его скорость). Если процесс изобразить символически уравнением



(здесь слева записаны исходные вещества, а справа — продукты процесса помечены штрихом, $\nu_{\{n\}}$ — стехиометрические коэффициенты), то его химическое средство A дается выражением [7]

$$A \equiv \sum_{\{n\}} (\nu_{\{n\}} \mu_{\{n\}} - \nu'_{\{n\}} \mu'_{\{n\}}) \quad (8)$$

где $\mu_{\{n\}}$ — химические потенциалы веществ $\mathbf{B}_{\{n\}}$, фигурирующих в уравнении (7).

Начальное и конечное состояния химической системы могут различаться во времени и пространстве. Если в процессе участвуют надмолекулы (наночастицы), то и их химические потенциалы войдут в выражение (8). Последующий анализ производится как это принято в химической термодинамике (как равновесной, так и неравновесной).

Для иллюстрации рассмотрим процесс растворения наночастицы, который в литературе описывается с позиций типично фазового подхода. Мы же будем трактовать его с позиций химического подхода как реакцию диссоциации надмолекулы на ее составные части. Примем для простоты, что надмолекула состоит из структурных единиц только одного вида (такая ситуация имеет место, например при растворении молекулярного кристаллика). Тогда символ $\{n\}$ можно заменить на n (число структурных единиц в надмолекуле), и выражение (6) упрощается:

$$\mu_n = g^0 n + w^\alpha n + w^{\alpha\beta} b n^{2/3} + k T \ln(c_n \Lambda^3) \quad (12)$$

В результате диссоциации структурные единицы обретают самостоятельность, и для них может быть введен свой химический потенциал

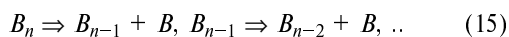
$$\mu = g^0 + w^\beta + k T \ln(c \Lambda^3) \quad (13)$$

где β обозначает фазу раствора; w^β — работа переноса отдельной структурной единицы с покоящимся центром масс из вакуума в фиксированную точку реального раствора (знак работы w^β определяется характером взаимодействия структурной единицы с растворителем).

Обращаясь к (2) и (3), заключаем, что в рассматриваемом случае однокомпонентной надмолекулы ее средняя длина волны де Бройля Λ_n и средняя длина волны де Бройля отдельной структурной единицы Λ связаны простым соотношением

$$\Lambda_n = \Lambda n^{-1/2} \quad (14)$$

С химической точки зрения процесс растворения представляет собой последовательность реакций диссоциации



Соответствующее химическое сродство (на примере первой реакции) есть

$$A_n = \mu_n - \mu_{n-1} - \mu \quad (16)$$

При подстановке (12) и (13) в (16) для простоты будем считать, что величины w_i^α , $w_i^{\alpha\beta}$ и b не зависят от n (это значит, что рассматриваются частицы достаточно большого размера; для самых малых частиц порядка 1 нм такую зависимость надо учитывать). В результате, учитывая также (14), получим

$$A_n = w^\alpha - w^\beta + w^{\alpha\beta} b [n^{2/3} - (n-1)^{2/3}] - k T \ln(c \Lambda^3) + k T \ln \frac{c_n n^{-3/2}}{c_{n-1} (n-1)^{-3/2}} \quad (17)$$

Очевидно, разность работ $w^\alpha - w^\beta$ представляет собой работу переноса $w^{\beta\alpha}$ структурной единицы из раствора внутрь надмолекулы (напоминаем, порядок индексов указывает направление переноса). Величина $w^{\beta\alpha}$ отрицательна, а обратная ей величина $w^{\alpha\beta}$ положи-

тельна (перенос сопровождается разрывом связей в надмолекуле):

$$w^\alpha - w^\beta \equiv w^{\beta\alpha} = -w^{\alpha\beta} \quad (18)$$

Пользуясь биномиальным разложением, приходим к соотношению

$$n^{2/3} - (n-1)^{2/3} \approx \frac{2}{3} n^{-1/3}, \quad (19)$$

которое оказывается приемлемым приближением практически для любых структурных единиц n .

Обратимся к последнему слагаемому в (17). Будем считать, что в начальном состоянии надмолекулы сорта $n-1$ отсутствовали и все они образовались в результате отщепления одной структурной единицы от надмолекул сорта n . Тогда, если пренебречь изменением объема системы при растворении, можно положить $c_n = c_{n-1}$. В результате величина последнего слагаемого в (17) будет отлична от нуля только за счет разницы чисел n и $n-1$ и при любых n будет составлять доли kT . В этих условиях последнее слагаемое в (17) становится пренебрежимо малым и его можно исключить. Перепишем теперь (17) с учетом (18) и (19):

$$A_n \approx -w^{\alpha\beta} + \frac{2}{3} w^{\alpha\beta} b n^{-1/3} - k T \ln(c \Lambda^3) \quad (20)$$

Первое слагаемое в правой части (20) отрицательно и постоянно, тогда как второе — положительно и зависит от n . Произведение $c \Lambda^3$ имеет смысл объемной доли (и близко к реальной объемной доле для структурных единиц атомных размеров), поэтому всегда меньше единицы, так что последнее слагаемое в правой части (20) также положительно. При заданной температуре оно зависит только от концентрации и с ее уменьшением возрастает. Очевидно, независимо от размера надмолекулы при достаточно малых концентрациях последнее слагаемое в (20) обеспечит положительное значение всей правой части уравнения, и мы приходим к условию $A_n > 0$, означаящему, что процесс растворения происходит (при равновесии $A_n = 0$). Тогда соотношение (20) дает детальное выражение для растворимости частицы размера n :

$$c \approx \frac{1}{\Lambda^3} \exp \left\{ \left[-w^{\alpha\beta} + \frac{2}{3} w^{\alpha\beta} b n^{-1/3} \right] / k T \right\} \quad (21)$$

Из (21) следует, что растворимость частицы возрастает с уменьшением ее размера. При переходе к макроскопическому твердому телу ($n \rightarrow \infty$) растворимость приобретает постоянное значение, определяемое работой выхода структурной единицы из объема твердого тела в раствор:

$$c \approx \frac{1}{\Lambda^3} \exp \left(- \frac{w^{\alpha\beta}}{k T} \right) \quad (22)$$

Таким образом, приходим к выводу, что соотношение (20) хорошо отображает все известные закономерности процесса растворения.

Суммируя все выражения (16), можем записать сродство полного растворения частицы, состоящей из n структурных единиц:

$$A = \mu_n - n \mu \quad (23)$$

Подставив сюда (12) и (13) с учетом (14), находим

$$A = -w^{\alpha\beta}n + w^{\alpha\sigma}bn^{2/3} - nk\text{Пн}(c_n\Lambda^3) + k\text{Пн}(c_n\Lambda^3n^{-3/2}) \quad (24)$$

Пренебрегая изменением объема системы при растворении, запишем условие баланса массы как $c = c_n n$. Тогда последним слагаемым в выражении (24) при достаточно большом n можно пренебречь, в результате получаем

$$A \approx -w^{\alpha\beta}n + w^{\alpha\sigma}bn^{2/3} - nk\text{Пн}(c_n n\Lambda^3) \quad (25)$$

При $A > 0$ процесс осуществляется и, следовательно, условие полного растворения наночастиц заданной концентрации c_n можно записать в виде

$$-w^{\alpha\beta}n + w^{\alpha\sigma}bn^{2/3} - nk\text{Пн}(c_n n\Lambda^3) > 0 \quad (26)$$

где c_n играет роль постоянной.

Точное аналитическое решение этого неравенства проблематично, но, если пренебречь логарифмическим членом (при $w^{\alpha\beta} \gg kT$ и $w^{\alpha\sigma} \gg kT$), можно получить приближенное решение

$$n^{1/3} < \frac{bw^{\alpha\sigma}}{w^{\alpha\beta}} \quad (27)$$

Конкретный результат зависит от величины правой части (27), но принципиальное значение этой формулы состоит в том, что она указывает на возможность наличия границы размеров частиц, ниже которой их устойчивое существование становится невозможным (они самопроизвольно растворяются). В области размеров ниже этой границы частицы могут возникать лишь путем флуктуаций, и это положение, как известно, является краеугольным камнем всей физической теории нуклеации фаз. Таким образом, химический подход приводит к тем же выводам, что и фазовый.

При выводе уравнения (17) мы принимали, что концентрация надмолекул разных размеров одинакова, так как они переходят друг в друга в процессе одновременного растворения. Рассмотрим теперь случай, когда в равновесии могут находиться надмолекулы разных размеров, а следовательно, и разных концентраций. Возвращаясь к выражению (24), мы должны положить $A = 0$, тогда условие равновесия запишется так

$$c_n = c^n \Lambda^{3n-1} n^{3/2} \exp[(-w^{\alpha\beta}n + w^{\alpha\sigma}bn^{2/3})/kT] \quad (28)$$

В данном случае концентрация c играет роль постоянной, и выражение (28) показывает, что в равновесии со свободными структурными единицами заданной концентрации могут одновременно находиться надмолекулярные гомологи разной массы, но каждый характеризуется своей индивидуальной концентрацией c_n . Напомним, что величины $w^{\alpha\beta}$ и $w^{\alpha\sigma}$ включают в себя взаимодействие надмолекул друг с другом, поэтому сами зависят от n и c_n . Лишь в случае разбавленной системы, когда таким взаимодействием можно пренебречь (это означает, что коэффициент активности $f_{\{n\}}$ в формуле (1) равен единице), правая часть (28) будет явной функцией n , выражая в явном виде равновесное распределение надмолекулярных гомологов. Внимательный читатель, конечно, заметил, что запись (28) содержит в себе закон действия масс. По существу наши выкладки сводились к тому, чтобы найти выражение для константы закона действия масс в терминах параметров исследуемой системы.

Химический подход в описании мицелл

Наноструктуры образуются не только в результате диспергирования макроскопических фаз, но и путем самопроизвольного агрегирования свободных молекул или ионов. В ряду наноструктур такого рода широко известны образующиеся в жидкой среде мицеллы (замкнутые монослой) и везикулы (замкнутые бислои) дифильных (амфифильных) соединений, а также их комплексы с высокомолекулярными соединениями.

Мицеллы ПАВ можно отнести к типичным наноструктурам, принимая во внимание как размер (от 3 нм и больше), так и их характеристики. В отличие от молекулярных агрегатов, которые являются зародышами новых фаз и потому могут находиться лишь в неустойчивом равновесии с материнской фазой (как и в отличие от везикул, которые, в принципе, неустойчивы, хотя и могут существовать длительное время), мицеллы — подлинно равновесные и устойчивые образования. Они могут существовать даже в пересыщенных растворах, и это лишний раз подтверждает, что мицеллы не являются зародышами фаз. Применительно к мицеллам термин «наноструктура» обретает свой подлинный смысл, поскольку, в отличие от рассмотренных выше твердых наночастиц часто со структурой объемных фаз, мицеллы не имеют макроскопических аналогов и существуют благодаря своему уникальному строению только в виде малых форм.

Молекулы дифильных веществ состоят из полярной и неполярной частей. В полярных средах и прежде всего в воде молекулы дифильных веществ объединяются своими неполярными частями и образуют прямые мицеллы или везикулы (рис. 1). В неполярных средах в результате взаимного притяжения полярных групп возникают обратные мицеллы и везикулы дифильных соединений. При этом они демонстрируют многообразие геометрических форм, а следовательно, и наноструктур. Как уже говорилось выше, энергия Гиббса $G_{\{n\}}^0$ в формуле (1) относится к наночастице с покоящимся центром масс. Но вращение частицы при этом не запрещено, и, конечно, она будет находиться в состоянии броуновского движения, интенсивность которого зависит от температуры. В рамках такого формализма любая наночастица считается круглой. Чтобы «увидеть» ее настоящую форму в энергии Гиббса, частицу нужно остановить полностью, т.е. выключить статическую сумму вращательного движения $\Lambda_{\{n\}\text{rot}}^{-3}$ из величины $G_{\{n\}}^0$, перенеся ее во второе слагаемое. Соответственно формула (1) тождественно преобразуется к виду

$$\mu_{\{n\}} = G_{\{n\}}^{00} + k\text{Пн}(c_{\{n\}}\Lambda_{\{n\}}^3\Lambda_{\{n\}\text{rot}}^3 f_{\{n\}}) \quad (29)$$

где $G_{\{n\}}^{00}$ — энергия Гиббса изолированной в данной среде частицы с покоящимся центром масс в отсутствие вращения. Величина $\Lambda_{\{n\}\text{rot}}$ — безразмерный вращательный аналог средней длины волны де Бройля, определяется выражением

$$\Lambda_{\{n\}\text{rot}}^3 \equiv \frac{h^3}{8\pi^2 (I_1 I_2 I_3)^{1/2} (2\pi kT)^{3/2}} \quad (30)$$

I_1 , I_2 и I_3 — главные моменты инерции частицы. Благодаря им величина $\Lambda_{\{n\}\text{rot}}$ зависит от формы частицы, как и коэффициент активности $f_{\{n\}}$, который теперь нецелесообразно включать в энергию Гиббса.

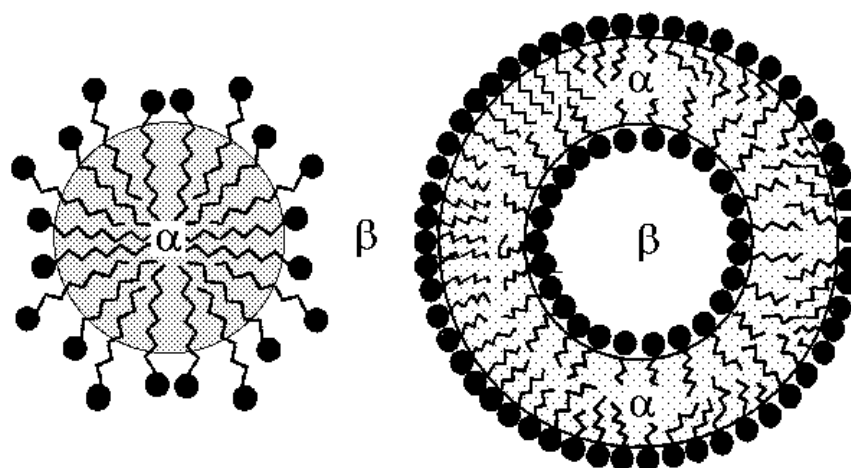


Рис. 1. Прямая мицелла и прямая везикула в водном растворе поверхностно-активного вещества.
 α — углеводородная (фторуглеродная) область, β — водная фаза

С учетом сделанных преобразований, можно привести выражение для химического потенциала (12) в случае структурных единиц одного сорта к еще более детальной форме

$$\mu_n = g^0 n + w^\alpha n + w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} + k T \ln(c_n \Lambda^3 n \Lambda^3 m o f n) \quad (31)$$

где работы переноса w^α и $w^{\alpha\sigma}$ относятся к изолированной частице в отсутствие вращения.

Используем выражение (31), чтобы найти условие для наиболее вероятной формы мицеллы. При агрегативном равновесии частицы с одними и теми же числами агрегации $\{n\}$ имеют одинаковый химический потенциал, но каждой форме частиц будет соответствовать своя концентрация. Очевидно, наиболее вероятной форме отвечает наибольшая концентрация. В свою очередь, наибольшей величине $k T \ln c_n$ отвечает наименьшее значение, за ее вычетом, остающейся правой части выражения (31). Отбрасывая постоянные члены, можем записать условие для наиболее вероятной формы мицеллы:

$$w^\alpha n + w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} - (k T / 2) \ln(I_1 I_2 I_3) + k T \ln f_n = \min \quad (32)$$

Если считать, что работа w^α переноса структурных единиц (для мицеллы это молекулы или ионы) вглубь частицы не зависит от ее формы, условие (32) упрощается к виду

$$w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} - (k T / 2) \ln(I_1 I_2 I_3) + k T \ln f_n = \min \quad (33)$$

В работе [8] это условие названо обобщенным принципом Гиббса—Кюри и записано в виде

$$\sum_j \sigma_j A_j - (k T / 2) \ln(I_1 I_2 I_3) + k T \ln f = \min \quad (34)$$

где σ_j и A_j — соответственно работа образования единичной поверхности и площадь поверхности j -го участка кусочно-гладкой поверхности частицы.

Без второго и третьего слагаемых условие (34) широко известно в термодинамике как принцип Гиббса—Кюри (принцип минимума свободной поверхностной энергии при заданном объеме тела), лежащий в основе определения равновесной формы монокристаллов.

В свое время этот принцип был выведен на основе фазового подхода. Выражение (34) наглядно показывает, насколько более точным оказывается химический подход, приводящий к выявлению двух поправок. Для частиц кристаллических тел с высокими значениями σ ими можно пренебречь, и тогда (34) переходит в классический принцип Гиббса—Кюри. В случае же мицелл и везикул с очень низкими значениями σ поправки могут оказаться заметными.

Применительно к прямым мицеллам и везикулам принцип Гиббса—Кюри подразумевает постоянство объема, обусловленное плотной упаковкой углеводородных радикалов молекул или ионов ПАВ, а также плотную упаковку полярных групп, требуемую условием минимизации первого члена в (34). Эти факторы описываются уравнением упаковки монослоя дифильных молекул [5, 9, 10]:

$$\frac{v}{a} = l \left[1 \mp \frac{l}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{l^2}{3 R_1 R_2} \right] \quad (35)$$

где v — объем углеводородной части дифильной молекулы; a — посадочная площадь ее полярной группы; l — толщина углеводородной части монослоя; R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности углеводородного слоя, на которой располагаются полярные группы. Двойной знак в (35) указывает на различие упаковок на выпуклой (знак «минус») и вогнутой (знак «плюс») поверхностях. Полезность уравнения (35) состоит в том, что оно позволяет предсказывать геометрическую форму молекулярного агрегата по геометрическим параметрам молекул ПАВ.

Сам факт полиморфизма мицелл, казалось бы, свидетельствует о твердopodobности их структур, однако спектроскопические данные говорят об их жидкоподобном поведении. Такой дуализм сам по себе удивителен. Действительно, ориентированные дифильные молекулы в мицеллах и везикулах обладают способностью свободно перемещаться в тангенциальном направлении (вдоль границы полярной и неполярной областей наночастицы), они ограничены лишь в движении по нормали. Поэтому мицеллы и везику-

лы можно условно назвать двумерно жидкими и одномерно (в радиальном направлении) твердыми объектами. Но этого уже оказывается достаточно для реализации несферических форм молекулярных агрегатов (цилиндрических или пластинчатых мицелл, везикулярных нанотрубок и т.п.).

Мицеллы обладают целым рядом других удивительных свойств. Прежде всего это то, что они не растут постепенно, а возникают почти скачком при достижении критической концентрации мицеллообразования. Данный факт объясняется тем, что максимально уйти от контакта углеводородных радикалов с водой (как этого требует гидрофобный эффект) возможно лишь, если радикалы находятся в достаточно большом агрегате (в нескольких десятках или сотен молекул). Строгая теория мицеллообразования строится на основе химического подхода (закона действия масс), когда объединение n молекул вещества В в мицеллу М рассматривается наподобие химической реакции, где мицелла играет роль надмолекулы



В действительности процесс осуществляется через стадии последовательного присоединения $B + B = B_2$, $B_2 + B = B_3$ и т.д., и если приписать каждой стадии одну и ту же константу закона действия масс K , то закон действия масс для всей реакции (36) можно записать так:

$$\frac{\alpha}{(1 - \alpha)^n} = (Kc)^{n-1} \quad (37)$$

где α — степень мицеллизации (доля вещества, находящегося в мицеллярном состоянии); c — брутто-концентрация вещества В. Число агрегации n играет роль стехиометрического коэффициента. Для обычных химических реакций он не превышает нескольких единиц, но в данном случае значение этого коэффициента огромно, что вызывает резкое изменение степени мицеллизации при прохождении произведения Kc через единицу (если показатель степени велик, то любое число меньше единицы в этой степени — почти нуль, а число больше единицы — очень велико, например, при $n = 101$ имеем $0,9^{100} \approx 2,6 \cdot 10^{-5}$, $1,1^{100} \approx 13781$). Хотя само изменение степени мицеллизации непрерывно, резкий характер изменения создает иллюзию излома на кривых концентрационной зависимости различных свойств раствора при прохождении через критическую концентрацию мицеллообразования (рис. 2). Универсальность такого поведения при изменении концентрации можно пояснить следующим образом. До критической концентрации мицеллообразования концентрация частиц в растворе увеличивается пропорционально числу прибавляемых молекул ПАВ, а выше критической концентрации мицеллообразования — пропорционально числу молекулярных пакетов (мицелл) с числом молекул в каждом, равном числу агрегации. В узкой области критической концентрации мицеллообразования происходит как бы изменение масштаба концентрационной оси, а это само по себе должно вызывать излом любых концентрационных кривых.

Еще одно удивительное свойство мицелл, как показывает эксперимент, состоит в том, что химический потенциал молекул в мицелле меняется в одном направле-

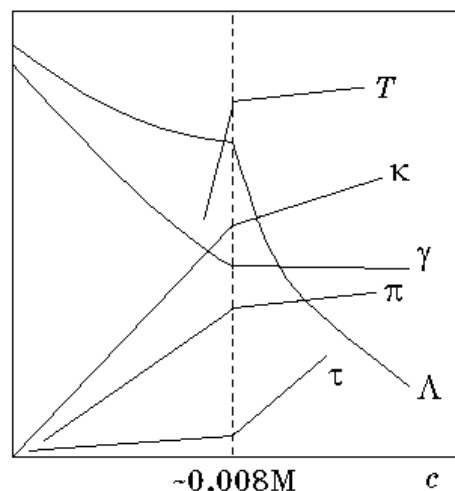


Рис. 2. Изменение хода концентрационной зависимости различных свойств водного раствора додецилсульфата натрия при прохождении через критическую концентрацию мицеллообразования:

T — температура равновесия с твердой фазой ($c(T)$ — кривая растворимости), κ — удельная электропроводность, γ — поверхностное натяжение, π — двумерное давление адсорбционного монослоя, Λ — эквивалентная электропроводность, τ — мутность (светорассеяние)

нии с изменением числа их агрегации. Траектория концентрации свободных молекул, находящихся в равновесии с мицеллой, как показатель растворимости последней, можно сформулировать это наблюдение в виде правила: растворимость мицеллы возрастает с увеличением ее размера. Казалось бы, это противоречит тому, чему раньше учила термодинамика. Классические уравнения Кельвина для давления пара над малой каплей и Оствальда—Фрейндлиха для растворимости малой частицы предсказывают, наоборот, уменьшение растворимости с ростом молекулярного агрегата.

Парадокс устраняется термодинамикой агрегативного равновесия, существенно дополняющей термодинамику гетерогенных систем [5, 11], т.е. введением химического подхода в дополнение к фазовому. Прежде всего нужно отметить, что указанные уравнения классической термодинамики являются асимптотическими соотношениями для больших частиц и справедливы лишь для верхнего предела наноразмерного диапазона (в этом приближении велось рассмотрение для твердых наночастиц в первой части статьи, где мы пришли к полному согласию с традиционными предсказаниями термодинамики). По существу названные классические уравнения представляют собой первый член разложения по кривизне межфазной поверхности и могут быть дополнены членами более высокого порядка (уточненные уравнения Кельвина и Оствальда—Фрейндлиха уже получены [12]). Что касается молекулярных агрегатов малого размера, то необходимо различать два их класса по расположению агрегатов на кривой равновесного распределения по размерам (рис. 3). Критические зародыши новой фазы мицелл и жидких кристаллов (состоящие из готовых мицелл) располагаются в минимумах и соответствуют неустойчивому фазовому равновесию со средой, тогда

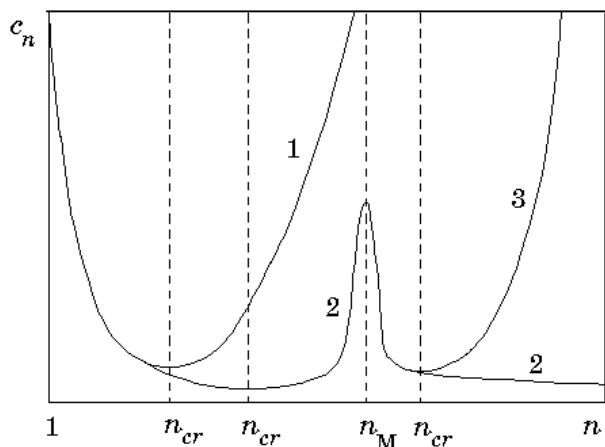


Рис. 3. Распределение молекулярных агрегатов по числам агрегации:

кривая 1 соответствует популяции зародышей новой фазы, кривая 2 — популяции молекулярных агрегатов в мицеллярной системе, кривая 3 — популяции зародышей жидкого кристалла. Минимумы отвечают критическим зародышам (первый — фазовому, второй — мицеллярному, третий — жидкокристаллическому), максимум — мицеллам

как мицеллы располагаются в максимуме и являются наиболее устойчивыми в пределах всей кривой распределения. Точки экстремумов на кривой равновесного распределения агрегатов являются одновременно точками фазового равновесия агрегатов со средой. Тип же экстремума определяет тип зависимости растворимости молекулярного агрегата от его размера в соответствии с термодинамической формулой [5, 12]:

$$\frac{d \ln c_1}{dn_e} = \pm kT \left(\frac{d^2 \ln c_n}{dn^2} \right)_{n=n_e} \quad (38)$$

где c_1 — равновесная концентрация мономеров; c_n — концентрация молекулярного агрегата с числом агрегации n ; n_e — число агрегации в экстремальной точке.

Сама эта формула удивительна: производная слева относится к физической зависимости растворимости от размера частицы (в ходе которой распределение агрегатов по размерам меняется), а производная справа характеризует форму кривой распределения. Получается, что по кривой распределения для какого-то одного фиксированного состояния системы можно предсказать поведение системы при изменении ее состояния. Знак производной справа зависит от типа экстремума: для минимума — «плюс», для максимума — «минус». Отсюда следует, что характер зависимости растворимости частицы от ее размера оказывается противоположным для зародышей и мицелл.

Отметим, что критические зародыши, хотя и находятся в неустойчивом равновесии со средой, играют исключительно важную роль в кинетике. Кинетическая теория мицеллообразования может быть построена по той же схеме, что и кинетика нуклеации, и демонстрирует насущную необходимость изучения такого класса наночастиц, как критические зародыши мицелл [13]. К сожалению, к настоящему времени о них мало что известно, и это «белое пятно» остается серьезным вызовом как теоретикам, так и экспериментаторам.

Обратимся теперь к поведению ионных мицеллярных растворов. Химику трудно представить, что добавление новой порции сильного электролита к его раствору может сопровождаться снижением концентрации хотя бы одного из ионов электролита в растворе. Но именно это наблюдается в мицеллярных растворах ионных ПАВ: концентрация поверхностно-активного иона до критической концентрации мицеллообразования, естественно, растет с увеличением брутто-концентрации ПАВ, затем в районе критической концентрации мицеллообразования проходит через максимум и уменьшается, тогда как концентрация противоиона неизменно возрастает. Умозрительное предсказание такого рода было сделано еще в 1935 году [14], но, видимо, к нему не отнеслись серьезно, пока эффект не был обнаружен экспериментально. Химический подход и здесь оказался успешным. Можно показать, что для качественного объяснения эффекта достаточно совместного использования закона действия масс и условия электронейтральности раствора [15]. Однако в данном случае мы опять сталкиваемся с кажущимся противоречием с термодинамикой: условия устойчивости требуют, чтобы химический потенциал ПАВ в растворе возрастал вместе с его брутто-концентрацией, а ведь химический потенциал электролита складывается из химических потенциалов ионов. Впрочем, указанное требование не распространяется на концентрации отдельных ионов, а согласно ему средняя активность электролита должна возрастать с увеличением его брутто-концентрации в растворе. Действительно, как показывает эксперимент, хотя активность поверхностно-активного иона, как и концентрация, уменьшается, активность противоиона продолжает увеличиваться настолько, что средняя активность электролита слабо, но все же возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-03-32134) и программы поддержки научных школ (грант НШ-789.2003.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А.И. Тез. 2 Межд. сов. «Нуклеация и нелинейные проблемы в фазовых переходах I рода». СПб., 2002, с. 13—15.
2. Русанов А.И. Ж. физ. химии, 2003, т. 77, № 10, с. 1736—1741.
3. Lin I.J., Nadiv S. Mater. Sci. Eng., 1979, v. 39, p. 193—209.
4. Русанов А.И. Ж. общей химии, 2002, т. 64, № 4, с. 532—549.
5. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
6. Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений. Л.: Изд. ЛГУ, 1990.
7. Русанов А.И. Ж. общ. химии, 2000, т. 70, № 3, с. 353—382.
8. Русанов А.И. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 4, с. 917—920.
9. Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1976, v. 72, № 9, p. 1525—1568.
10. Rusanov A.I. Colloids Surf., 1993, v. 76, № 1, p. 7—13.
11. Rusanov A.I., Kuni F.M., Shehkin A.K. Ibid., 1997, v. 128, № 1—3, p. 13—16.
12. Русанов А.И. Коллоид. ж., 1987, т. 49, № 5, с. 932—938.
13. Русанов А.И., Гринин А.П., Кунин Ф.М., Шекин А.К. Ж. общей химии, 2002, т. 64, № 4, с. 651—666.
14. Murray R.C., Hartley G.S. Trans. Faraday Soc., 1935, v. 31, № 164, p. 183—189.
15. Русанов А.И. Вест. ЛГУ, 1988, сер. 4, вып. 4, с. 35—41.