

ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И НАДСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЖИДКИХ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СРЕДАХ

**В.П. Шелохвостов, Д.В. Образцов,
В.В. Гумбин, С.В. Головлев**

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический
университет», г. Тамбов*

Рецензент д-р хим. наук, профессор А.Б. Килимник

Ключевые слова и фразы: жидкая среда; кластер; надструктурное состояние; нанокomпонент; наномодифицирование; сверхрешетка; структурное состояние.

Аннотация: Рассмотрены механизмы формирования ионных кластеров в водной среде под воздействием наноразмерных объектов и внешних условий. В качестве предпосылок приняты высокая активность нанообъектов и возможность формирования на их поверхности специфической структуры из морфологических единиц среды, в которой они находятся.

Введение

С развитием методов и технологий создания искусственных наноразмерных частиц многие исследователи изучают их влияние на различные технологические среды и материалы. Наибольший интерес среди них вызывают наномодифицированные среды и материалы, представляющие собой традиционные материалы (модифицированные малыми добавками наноразмерных частиц) со специально введенными наноразмерными частицами. При незначительном изменении химического состава за счет введенных нанокomпонентов существенно изменяются свойства среды, что связывают с высокой активностью наночастиц, меняющих структурное состояние у поверхности раздела. В этом случае изменение свойств модифицированного материала предполагается пропорциональным концентрации и дисперсности добавок за счет увеличения поверхности контакта нанокomпонент – среда, а соответственно, и объема среды с измененными (специфическими) структурой и свойствами. Приведенный механизм воз-

Шелохвостов Виктор Прокопьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология»; Образцов Денис Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции», e-mail: odvgu@gambler.ru; Гумбин Вячеслав Валерьевич – аспирант кафедры «Материалы и технология»; Головлев Сергей Владимирович – аспирант кафедры «Материалы и технология», ТамбГТУ, г. Тамбов.

действия наноконпонентов удовлетворительно объясняет изменение свойств только для значительных концентраций наноразмерных частиц в среде.

В других работах предполагается влияние наноконпонентов на свойства среды за счет формирования в объеме специфических структурных образований – кластеров [1]. Достаточно длительная практика производства наномодифицированных материалов и сред показывает ограниченную применимость каждого из механизмов для описания свойств наномодифицированных сред.

Проведено исследование механизмов образования под воздействием наноконпонентов кластерных структурных состояний в жидких средах и формирования из них надструктурных состояний – динамических «сверхрешеток».

Основные понятия и определения

В современной научной литературе «кластер» рассматривается в виде устойчивых ассоциатов конечного числа атомов или простых молекул, которые могут существовать в газовой, жидкой и твердой фазах [2]. Первопричиной зарождения кластера в жидкости является образование димера из свободных молекул, который впоследствии становится ядром формирующегося кластера [3]. Образовавшийся кластер имеет характерное строение в виде оболочек вокруг ядра. Различают нуклеацию гомогенную – образование новой фазы в однородной среде, и гетерогенную, в которой роль инициатора процесса играет существовавшая ранее частица. Далее в представленной работе под кластером будем понимать структурное образование, получившееся в ходе гетерогенной нуклеации.

Термин «сверхрешетка» введен для твердофазной среды, в которой создано высокоорганизованное расположение кластеров в объеме, с появлением которого кардинально меняются свойства системы. Например, в бериллиевой бронзе, магнитотвердых, жаропрочных сплавах на основе ряда металлических элементов при старении перенасыщенных твердых растворов происходит выделение чрезвычайно дисперсных вторичных фаз с закономерным строением, в виде «сверхрешетки», которую можно описать параметрами элементарной кристаллической кластерной ячейки.

Для жидкофазного состояния чаще употребляется понятие «надмолекулярная» структура. Показано [4], что в жидкости существует иерархия взаимозависимых структур из молекулярных ассоциаций. Многообразие моделей, описывающих эти состояния, сводится к существованию двух типов: 1) льдоподобный каркас с частично заполненными пустотами [5]; 2) размытая тетраэдрическая сетка и случайная сетка водородных связей [6]. Время жизни кластерных образований, если ориентироваться по водородным связям, оценивается во временном диапазоне 0,01...10 пс. При этом сетка водородных связей считается постоянно существующей. Фактически, это динамическое сверхструктурное состояние, которое нельзя назвать сверхрешеткой. Исследований же процессов образования кластерных решеток практически не производилось из-за трудностей формирования устойчивых кластерных компонентов, создания из них закономерных построений и их стабилизации (контроль флуктуаций, внешних полей различного рода и происхождения).

В дальнейшем надмолекулярной структурой жидкости считали набор кластерных образований, а с учетом их закономерного построения – кластерной динамической сверхрешеткой.

Феноменология формирования наномодифицированных сред

Рассматривая физические процессы на поверхности раздела нанообъект – среда (вода), в качестве предпосылок принимаем высокую активность нанообъектов и формирование специфической структуры контактирующего с их поверхностью слоя среды.

Исходя из этих предпосылок, считаем, что наноразмерные частицы при помещении в жидкую среду формируют на своей поверхности ионные слои из морфологических единиц этой среды. Процесс заканчивается формированием вокруг наночастицы, как минимум, ион формирующего и ион компенсирующего слоев. Это приводит к образованию кластеров двух видов в зависимости от заряда частицы (рис. 1).

В результате этих процессов наночастицы теряют свою реакционную активность и их влияние на свойства среды проявляются через специфическую структуру компенсационных слоев (пропорционально их объему). По этой причине для достижения какого-либо заметного изменения физико-химических свойств среды необходимо значительно увеличить концентрацию нанообъектов и их дисперсность, что зачастую становится экономически и технологически нецелесообразным.

Принятый в работе подход заключается в предположении возможного автономного существования отделенных от нанообъекта ион-формирующего и ион-компенсирующего слоев в виде стабильных кластеров.

Для модифицирования среды необходимо генерировать в достаточном количестве кластеры из ион-формирующего и ион-компенсирующего слоев, а также равномерно расположить их во всем объеме. Эффект модифицирования будет увеличиваться по мере накопления в объеме этих кластеров.

Реализовать такой процесс весьма затруднительно по ряду причин:

– уровень прочности сцепления ион-формирующего слоя с нанообъектом находится примерно на уровне прочности самого нанообъекта, и непосредственный отрыв приведет к разрушению конструкции;

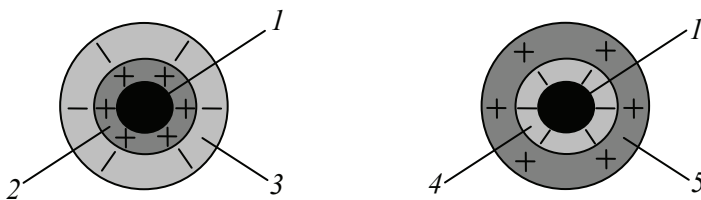


Рис. 1. Схема сформированных кластеров в жидкой среде:

1 – нанообъект; 2 – ион-формирующий слой, состоящий из катионов;
3 – ион-компенсирующий слой, состоящий из анионов; 4 – ион-формирующий слой,
состоящий из анионов; 5 – ион-компенсирующий слой, состоящий из катионов

– вокруг такого многослойного кластера в жидкости существует объемное напряженное состояние, что создает двойную трудность отрыва компенсационных слоев;

– внешняя поверхность многослойного кластера является поверхностью легкого скольжения, что релаксирует любые внешние механические воздействия за счет скольжения молекулярных слоев по этой поверхности.

Общие пути преодоления указанных препятствий заключаются в следующем:

– создать вокруг многослойных кластеров напряженное состояние с высоким уровнем касательных напряжений, что создаст условия деформации компенсационных слоев и их перераспределение относительно поверхности нанобъекта, поскольку сопротивление сдвигу известных нанобъектов и на границах раздела на порядки ниже сопротивлений отрыву;

– заблокировать или устранить легкое скольжение на внешней границе кластеров путем увеличения скорости внешнего воздействия или за счет изменения свойств на поверхности легкого скольжения при снижении температуры среды.

На рисунке 2 представлена упрощенная схема формирования кластера из морфологических единиц среды в жидкости и последующих цепочек генерации различных типов кластеров с участием нанобъектов при благоприятных напряженных состояниях.

Формирование многослойного кластера на основе нанобъекта показано позициями 1–3. В действительности процесс более сложен, поскольку вводимый нанобъект уже после синтеза компенсируется промежуточными средами и перед этапами 1–3 необходим процесс замены сформированных ранее компенсационных слоев.

Позиции 4, 5 символизируют процесс отделения компенсационных слоев от нанобъекта, что возможно в условиях механических воздействий

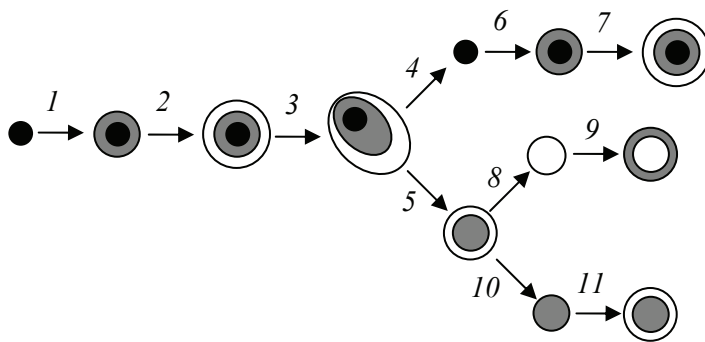


Рис. 2. Схема формирования кластера из морфологических единиц среды в жидкости: 1 – процесс образования ион-формирующего слоя на поверхности нанобъекта; 2 – процесс образования ион-компенсирующего слоя; 3 – процесс динамизации среды; 4 – отделение от нанобъекта ионных слоев; 5 – сформированный кластер из ионных слоев; 6 – процесс образования ион-формирующего слоя на поверхности нанобъекта; 7 – процесс образования ион-компенсирующего слоя; 8 – отрыв внешнего ионного слоя от сформированного кластера; 9 – формирование компенсирующего слоя и образование кластера с обратным расположением слоев; 10 – освобождение ядра кластера от внешнего слоя; 11 – процесс образования ион-компенсирующего слоя

с высокими ускорениями (смена направления движения, торможение на препятствиях, кавитация и др.). С этого момента на нанообъекте в процессах 6, 7 вновь формируются компенсационные слои. Отделившиеся компенсационные слои становятся источниками цепочек 10, 11 формирования кластеров на основе первого компенсационного слоя и процессов 8, 9 формирования кластеров на основе второго компенсационного слоя. При дальнейшем воспроизведении процесса в среде будет происходить накопление самоскомпенсированных, высокоорганизованных кластеров на основе ионных слоев. Фактически это надструктурные состояния, которые потенциально могут быть основой для образования кластерной динамической сверхрешетки (ДСР).

Существование (устойчивость) такой ДСР, даже если она сформирована, проблематично по ряду причин. Основной причиной следует считать тепловое движение молекул и молекулярных ассоциаций. Величина теплового воздействия сравнима с межмолекулярными связями в кластерах, сформированных на основе третьих и четвертых компенсационных слоев. По некоторым данным время их жизни не превышает 10^{-9} с. Кластеры на основе двух первых компенсационных слоев существуют предположительно во временном промежутке $10^{-9} \dots 10^{-5}$ с. Это связано с вероятностью образования при данной температуре тепловых флуктуаций с энергией, превышающей связи в этих кластерах. Вместе с тем с увеличением количества кластеров, уменьшается вероятность возникновения тепловых флуктуаций и увеличивается время жизни кластеров. Частично эти вопросы уже освещены в работе [7, 8].

Выводы

Рассмотренные механизмы формирования ионных кластеров в водной среде под воздействием наноразмерных объектов и внешних условий представляют собой лишь упрощенную схему сложнейших процессов, инициированных присутствием нанообъектов. Каждая из ступеней требует глубокого всестороннего исследования с использованием современного математического аппарата и экспериментальных исследований с использованием современного аппаратного обеспечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 12-03-31495 мол_а.

Список литературы

1. Зенин, С.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С.В. Зенин, Б.В. Тяглов // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 68, № 4. – С. 636–641.
2. Суздаев, И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства / И.П. Суздаев, П.И. Суздаев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 3. – С. 203–240.
3. Мирзоев, Ф.Х. Кинетика образования и роста вакансионных кластеров в кристаллах / Ф.Х. Мирзоев, Е.П. Фетисов, Л.А. Шелепин // Сте-

хиометрия в кристаллических соединениях и ее влияние на их физические свойства. – М., 1987. – С. 99–120.

4. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю.М. Кесслер [и др.] ; отв. ред. А.М. Кутепов. – М. : Наука, 2003. – 404 с.

5. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 185 с.

6. Franks, Ed. By F. Water: A Comprehensive Treatise / ed. by F. Franks. – N.Y.; L. : Plenum Press, 1972. – Vol. 1. – 597 p.

7. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С / под ред. Ф. Френкса. – Киев : Наук. думка, 1985. – С. 76–175.

8. Шелохвостов, В.П. Методы и средства контроля параметров конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты / В.П. Шелохвостов, В.Н. Чернышов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – (Препринт Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та / Тамб. гос. техн. ун-т. – Препринт № 21. Рубрика 01. – 2007. – Т. 13, № 3. – 60 с.).

Phenomenology of Forming Structural and Overstructural States in Liquid Nanomodified Media

**V.P. Shelokhovostov, D.V. Obraztsov,
V.V. Gumbin, S.V. Golovlev**

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: cluster; liquid medium; nanocomponents; nanomodification; overstructural state; structural state; superlattice.

Abstract: The paper studies the mechanisms of forming ion clusters in aqueous medium under the influence of nanoscale objects and environment. The study is based on high activity of nanoscale objects and the possibility of forming a specific structure on their surface from morphological structural units of the environment in which they are located.

© В.П. Шелохвостов, Д.В. Образцов,
В.В. Гумбин, С.В. Головлев, 2012

ДЛЯ ЗАМЕТОК
