

СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И СЛОИСТЫЕ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУРЫ

Гусаров В.В.

*Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН
наб. Макарова 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: gusarov@isc.nw.ru*

В последние годы велись активные исследования по синтезу и изучению слоистых соединений с различной толщиной, структурой, составом, порядком чередования составляющих такие соединения слоев. Было обнаружено, что устойчивость таких соединений понижается с увеличением толщины слоя. При этом для соединений с предельно возможными значениями толщины слоя наблюдается ряд необычных эффектов. Прежде всего – это фазовая неоднородность и чередование слоев меняющейся толщины.

Попытки термодинамического описания подобных соединений показали, что в данном случае, начиная с определенной толщины слоя, как правило, имеющей нанометровые значения, для рассматриваемых систем имеет место термодинамическое состояние, которое может быть охарактеризовано как безразличное равновесие. Проявлением безразличного равновесия таких соединений при синтезе и являются сосуществование слоев разной толщины и фазовая неоднородность. Следует отметить, что с термодинамической точки зрения существуют определенные различия между соединениями с чередующимися слоями разной толщины и фазово-неоднородными системами, имеющими тот же химический состав. Хотя и те и другие близки по величине энергии (энтальпии) их образования, первые имеют определенное предпочтение за счет энтропийного вклада в энергию Гиббса.

Рассматриваемый класс слоистых соединений (с большой толщиной слоев) представляет с термодинамической точки зрения интерес как случай непрерывного перехода (при увеличении толщины слоя до нанометровых значений) от химического соединения со слоистой структурой к гетеронанноструктуре. В качестве примеров практической реализации таких процессов можно указать на синтез некоторых фаз Ауривиллиуса и процесс набухания и распада слоистых соединений со структурой монтмориллонита при образовании полимер неорганических нанокомпозитов.

Следует отметить, что характерное для наноразмерных частиц одновременное образование и устойчивое сосуществование нанокристаллов нескольких структурных модификаций также может рассматриваться как проявление безразличного термодинамического равновесия подобных систем. В последнем случае сближение значений термодинамических свойств различных структурных модификаций наночастиц происходит, как, например, в случае образования нанокристаллов диоксида циркония (моноклинной, тетрагональной и кубической модификаций), за счет вклада поверхностной энергии и изменения состава нанокристаллов.

Таким образом, структурная и фазовая неоднородность, характерная для большого числа наноразмерных систем, по-видимому, является следствием проявления присущего таким системам безразличного термодинамического равновесия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-03-32402).