

Курс «Химия твёрдого тела»

Поверхность кристалла

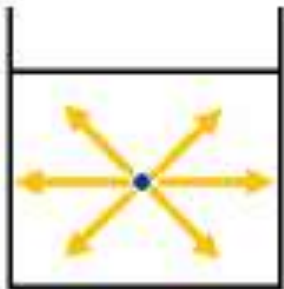
НГУ 2015

Общий план лекции

- Поверхность как дефект строения твердого тела.
- Поверхностная энергия кристалла. Энергии разных граней.
- Равновесный и неравновесный габитус.
- Методы управления формой кристаллов.
- Искажение структуры и электронного строения в приповерхностных слоях.
- Реальное строение поверхности – дефекты поверхности, поверхностные соединения.
- Поверхностная диффузия.
- Гетерогенные включения. Влияние на электронные свойства. Строение границы раздела фаз.
- Методы изучения строения границы раздела.

Поверхностная энергия изотропного материала

bulk:

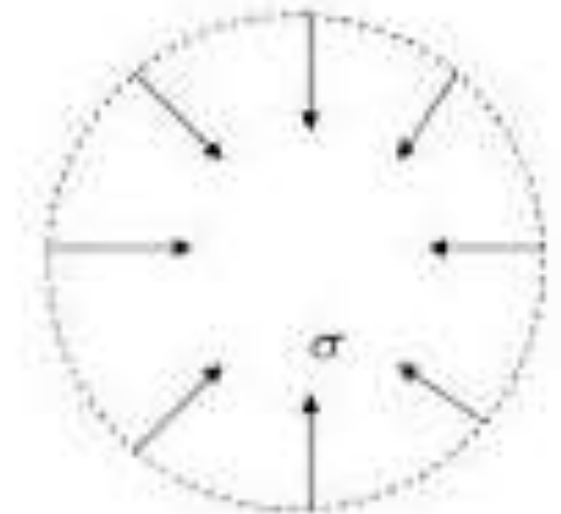


**a zero net force
on the molecules**

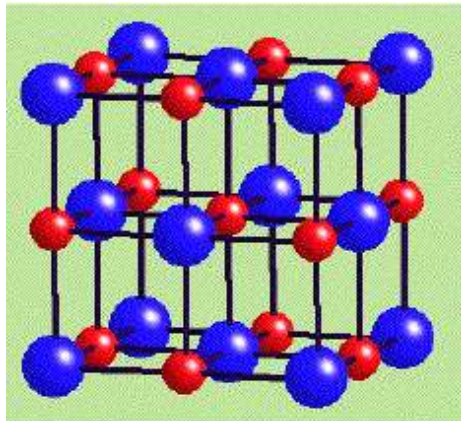
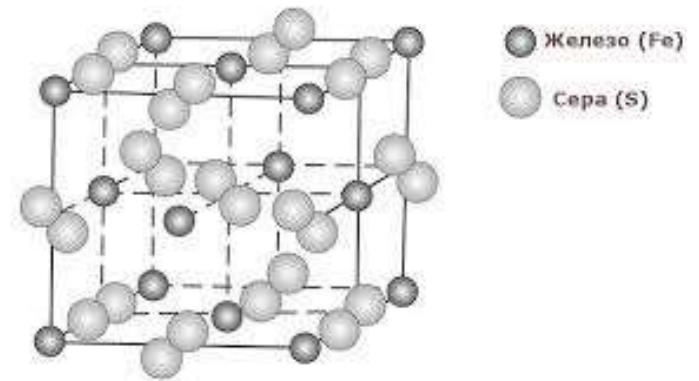
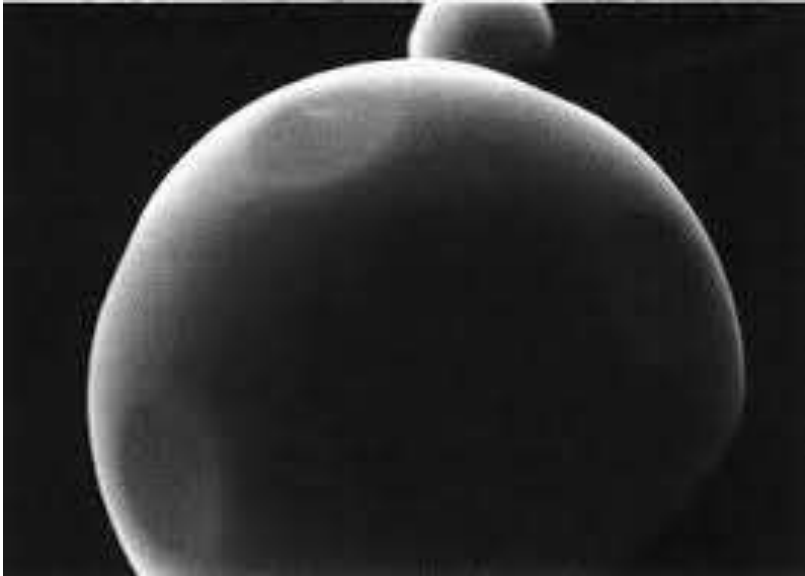
surface:

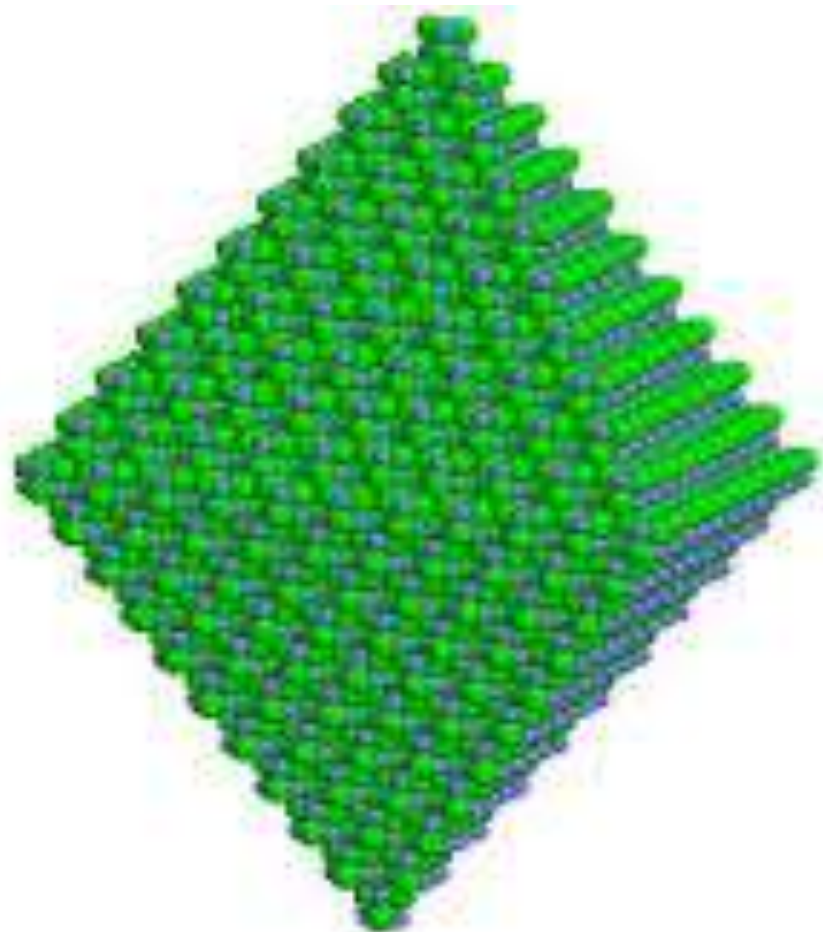
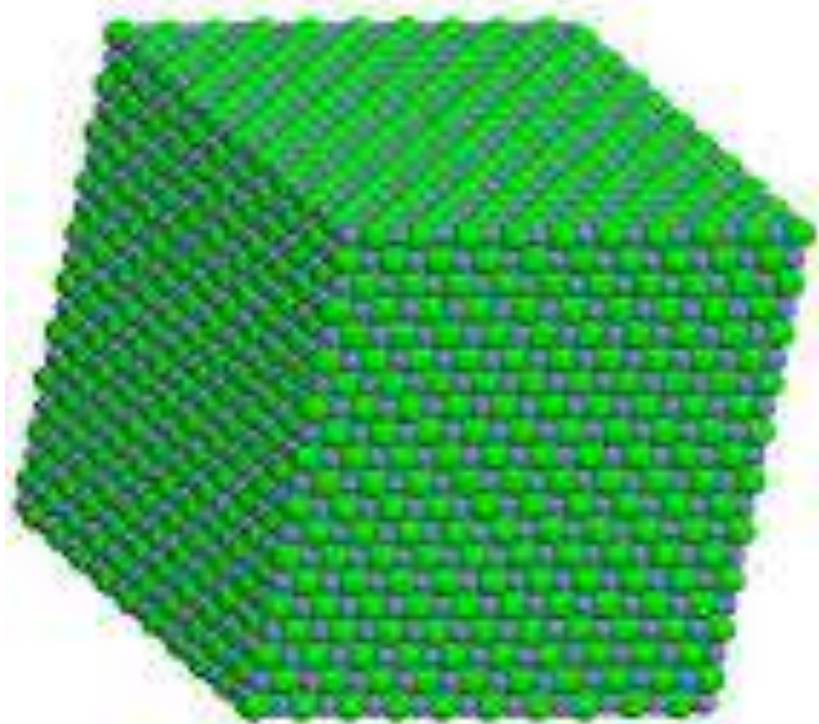


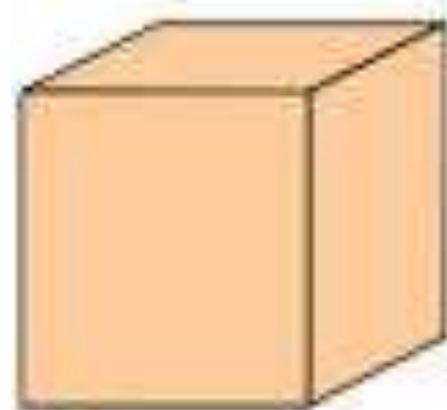
**a net attractive force pointing
toward liquid interior.**



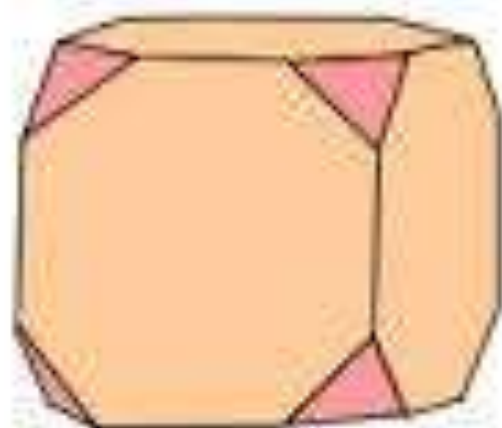
Поверхностная энергия анизотропного материала



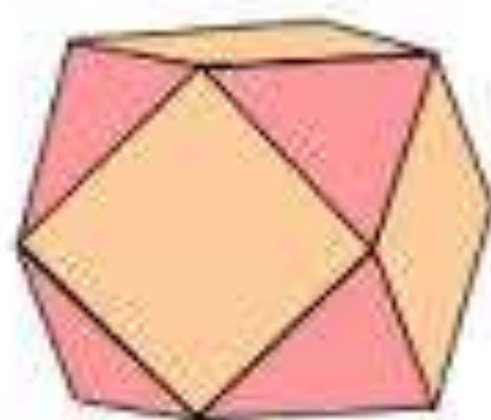




1



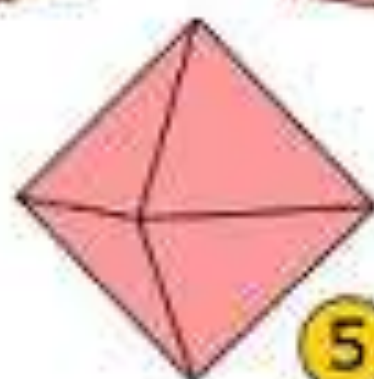
2



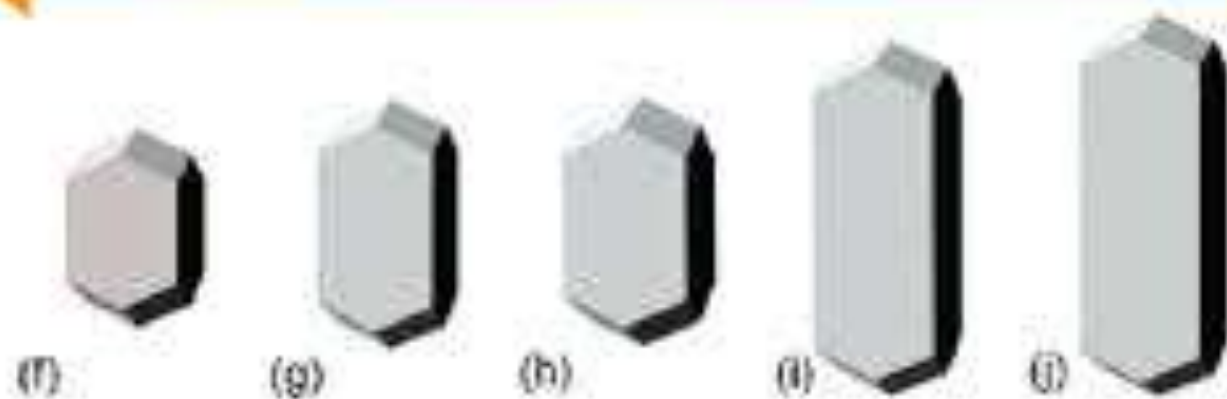
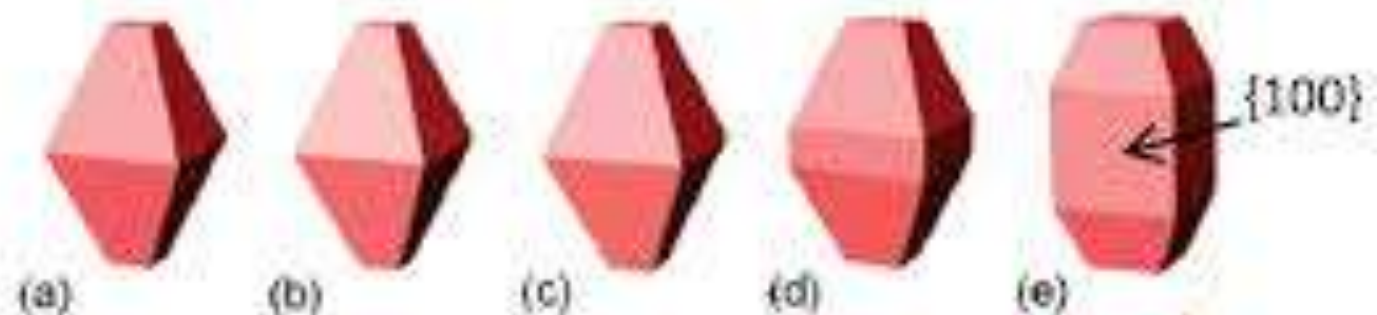
3

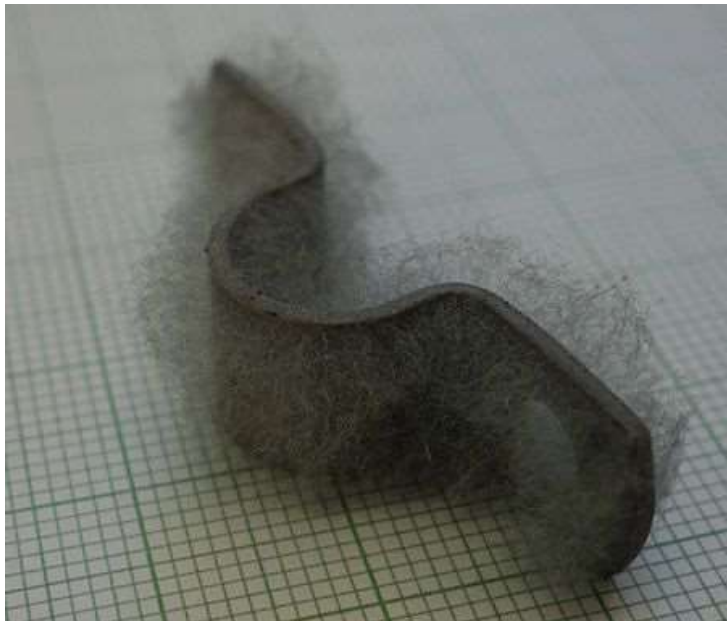
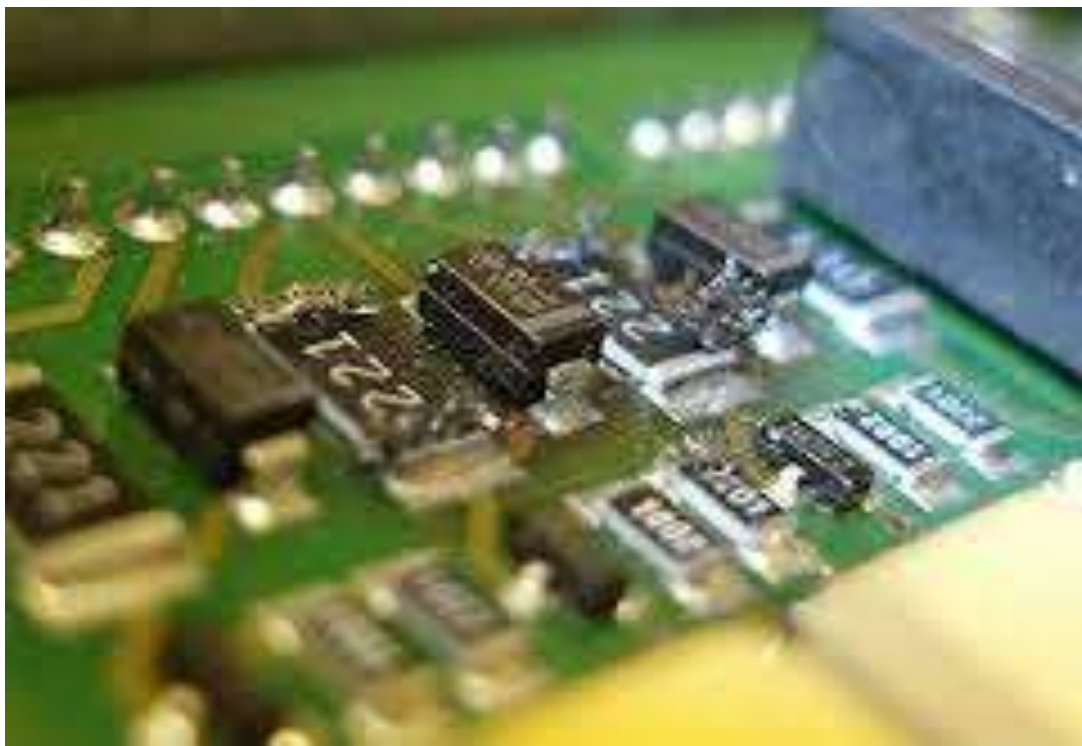


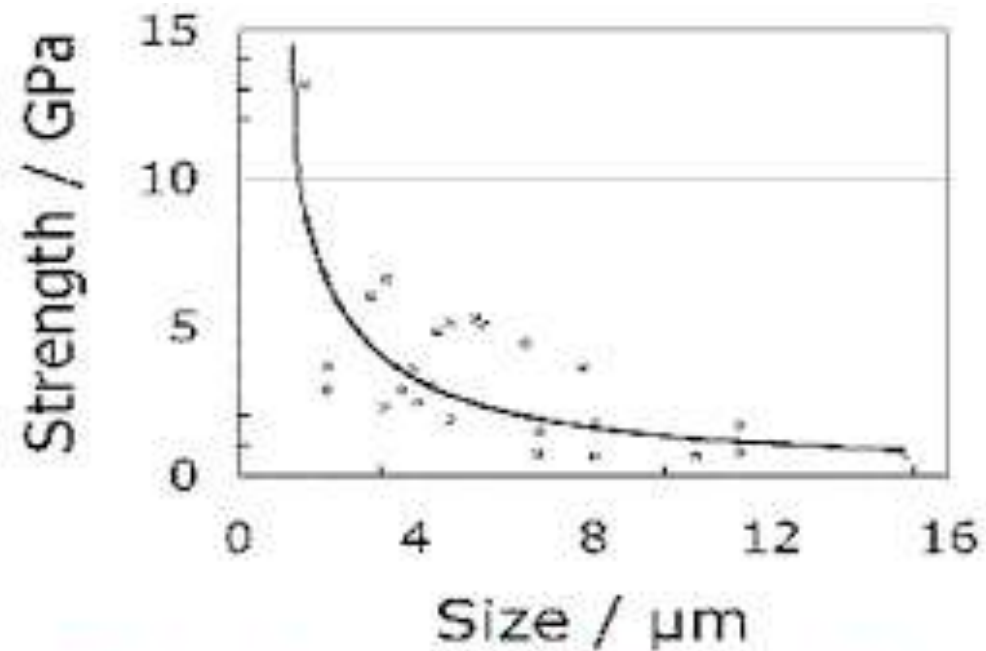
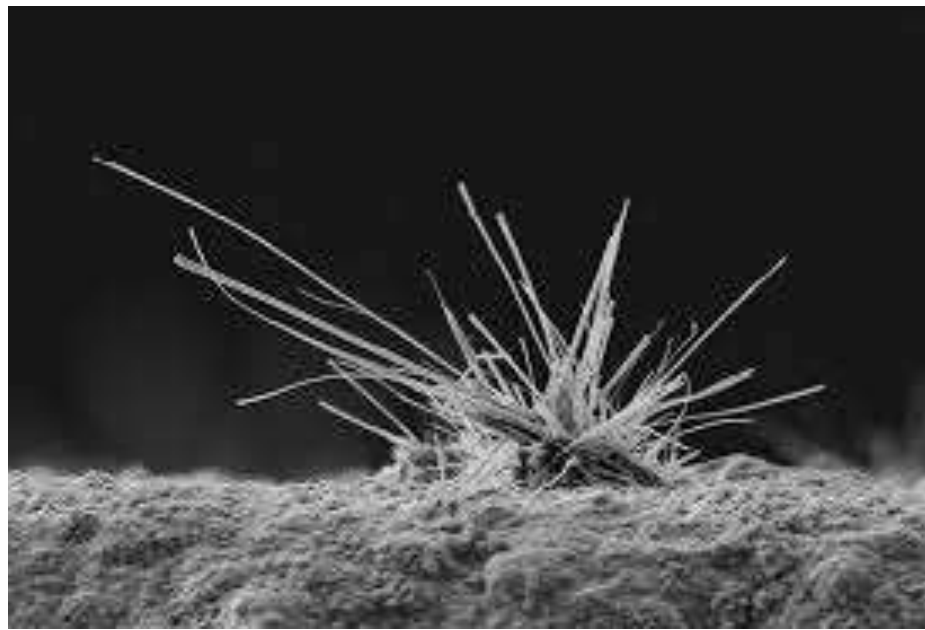
4



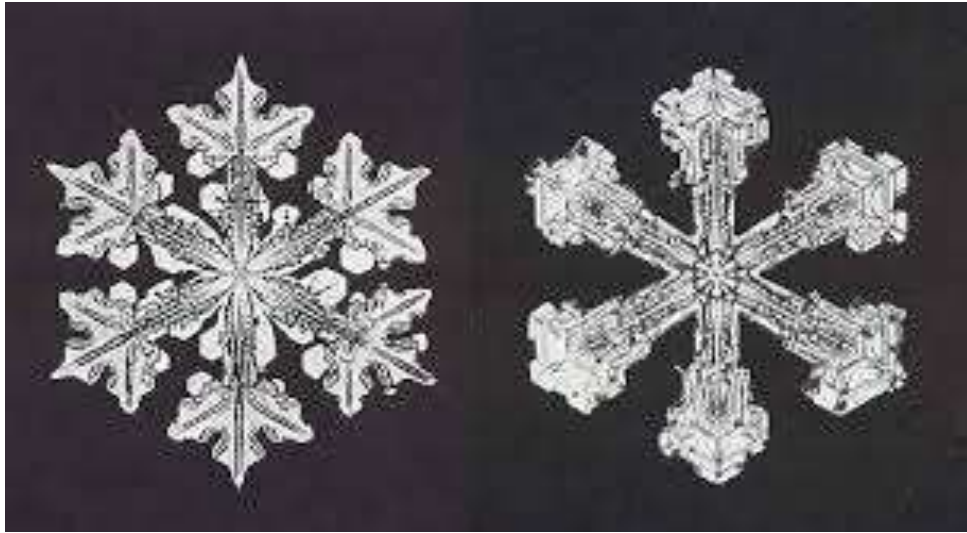
5

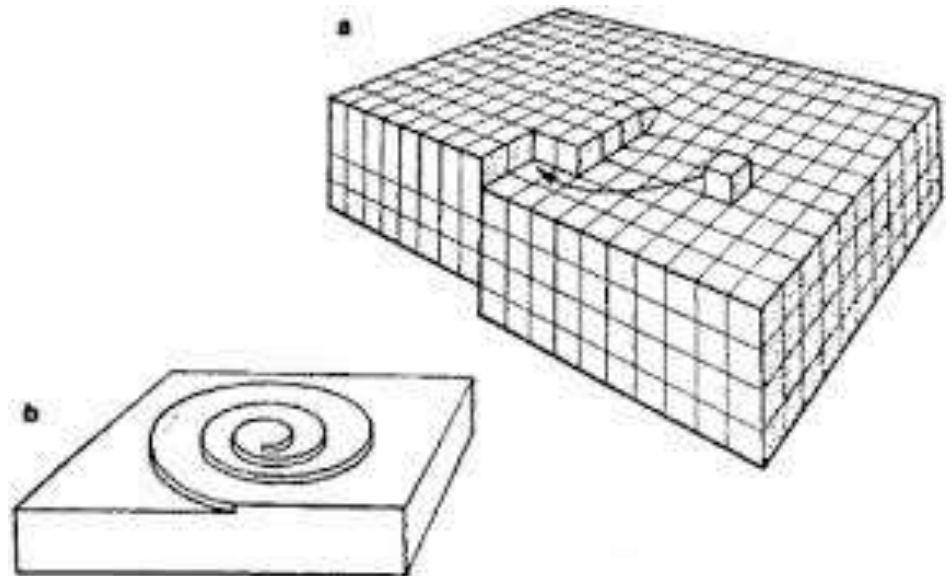






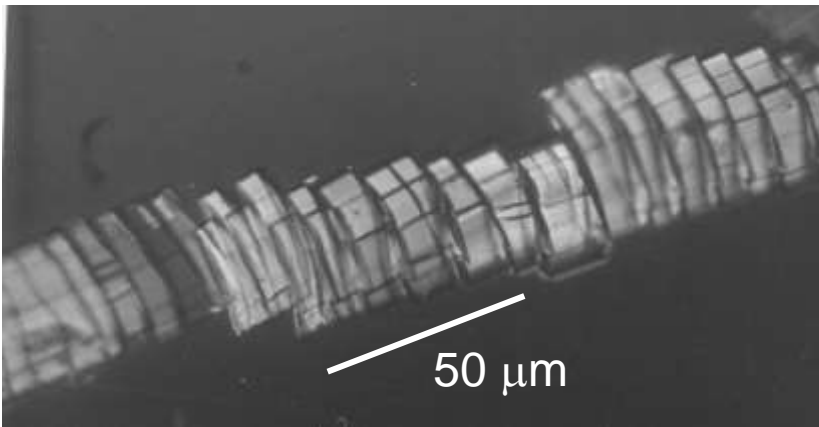
The tensile strength of whiskers of Iron
H.K.D.H. Bhattacharya Forming and Steelmaking, 32 (2006) 405-410





Particle size and shape control

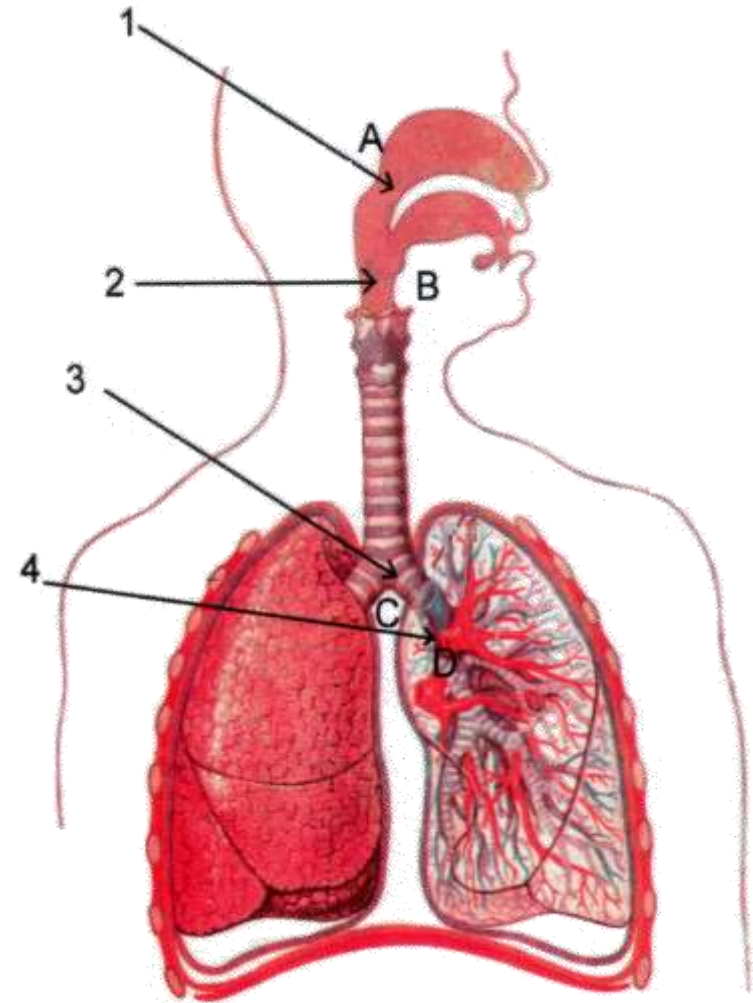
- Crystallization (anti-solvent, supercritical crystallization, spray-drying, freeze-drying)
- Mechanical / ultrasonic treatment
- Dehydration / desolvation
- Polymorphic transitions
- Solid-state reactions



The size of particles and inhalation

Where the particles of different size go?

1. $A > 10 \mu\text{m}$ – nasopharynx
2. $B \geq 5 \mu\text{m}$ – central airways
3. $C = 2 - 0,5 \mu\text{m}$ – peripheral airways
4. $D < 0.5 \mu\text{m}$ – lungs

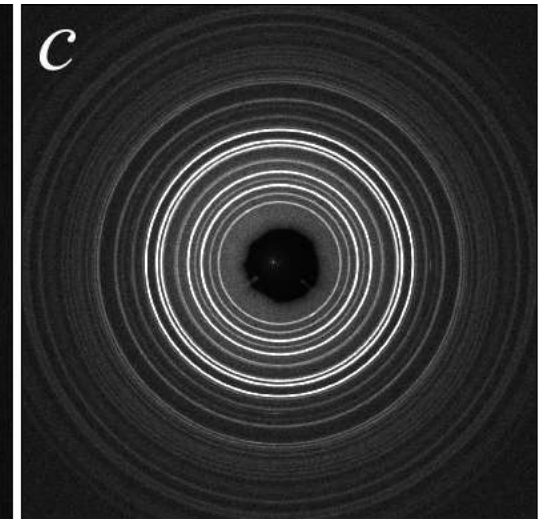
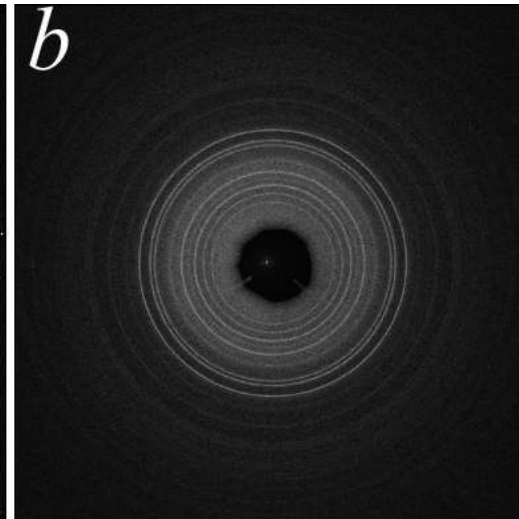
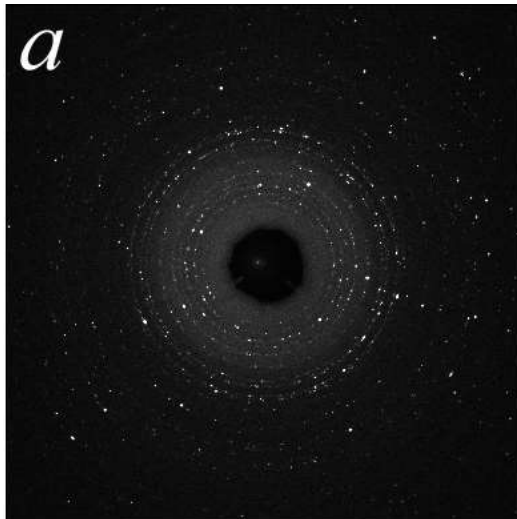
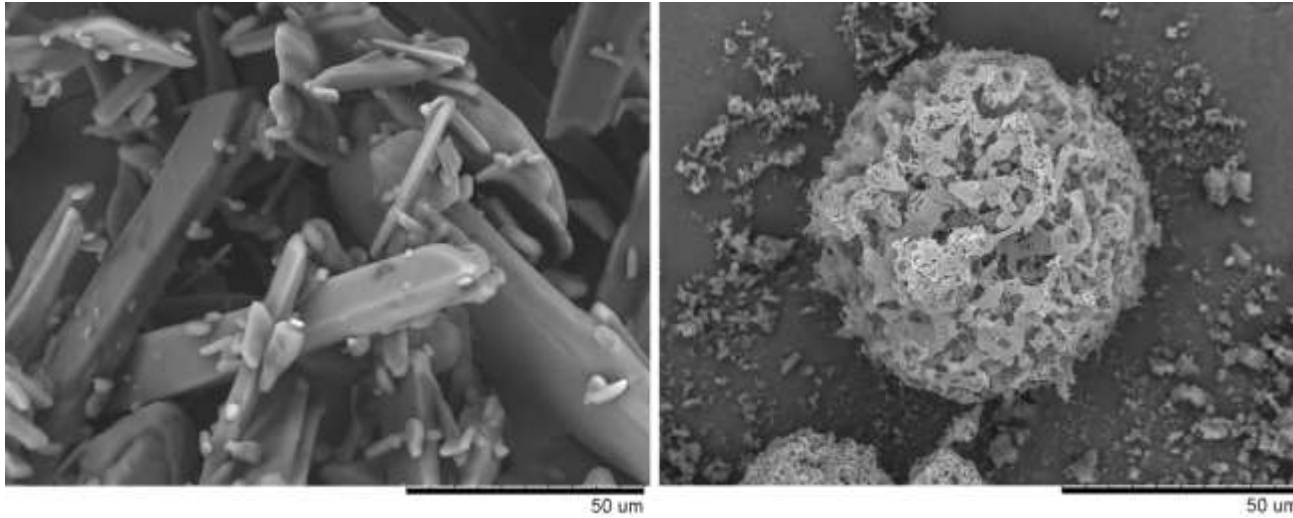


Nanoparticles – brain structures!

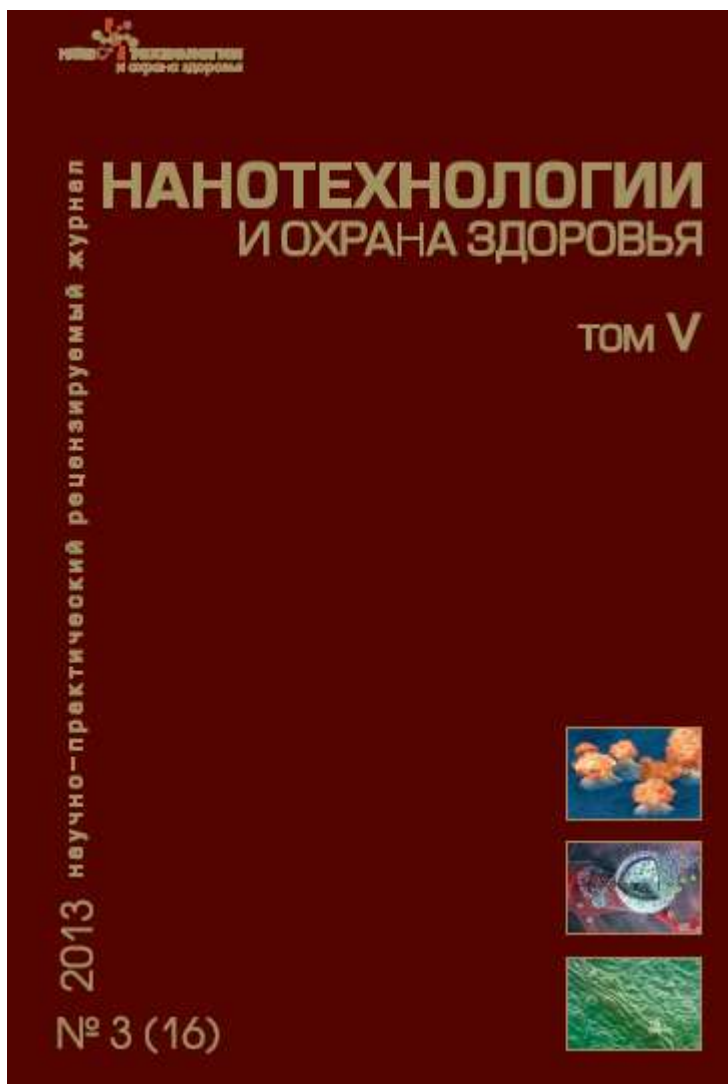


Narrow size distribution is needed

Freeze-drying and clathrate decomposition



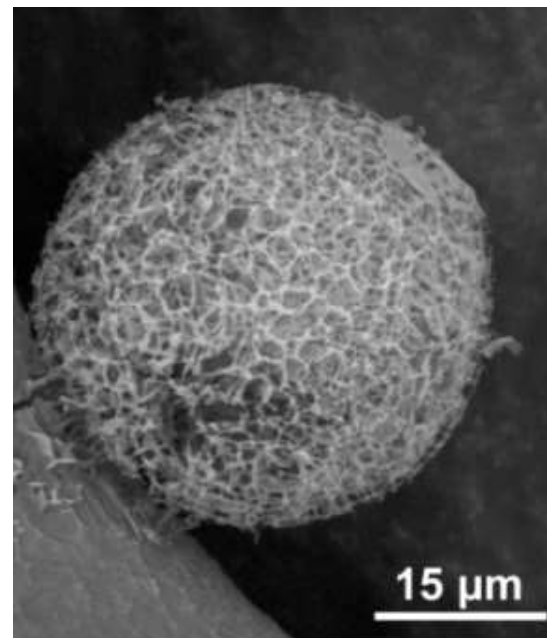
Inhalation powders without freons



Дизайн нанокompозитов сальбутамол/глицин для ингаляционной терапии: лекарственная форма нового поколения без использования хладонов

Зевак Е. Г.^{1,2}, Огиенко А. Г.^{1,2}, Болдырева Е. В.^{1,2}, Мыль С. А.^{1,2},
Огиенко А. А.^{1,2}, Коваленко Ю. Е.³, Колосов Б. А.^{1,2}, Дробушак В. А.^{1,2},
Трофимов Н. А.⁴, Мавыков А. Ю.^{1,2}, Болдырев В. В.^{1,2}

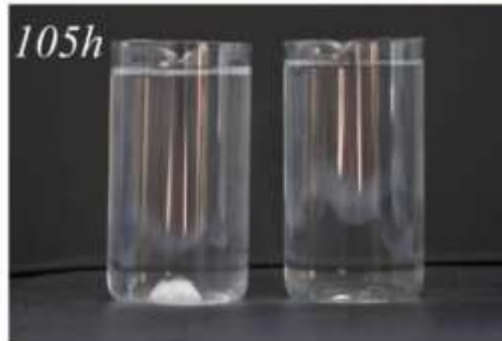
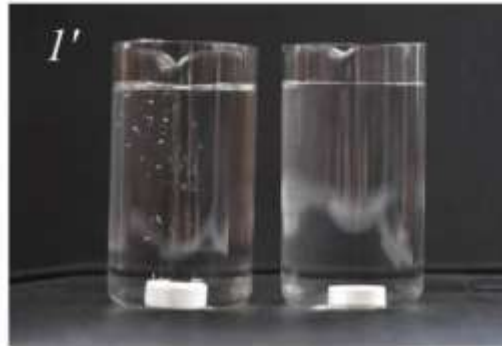
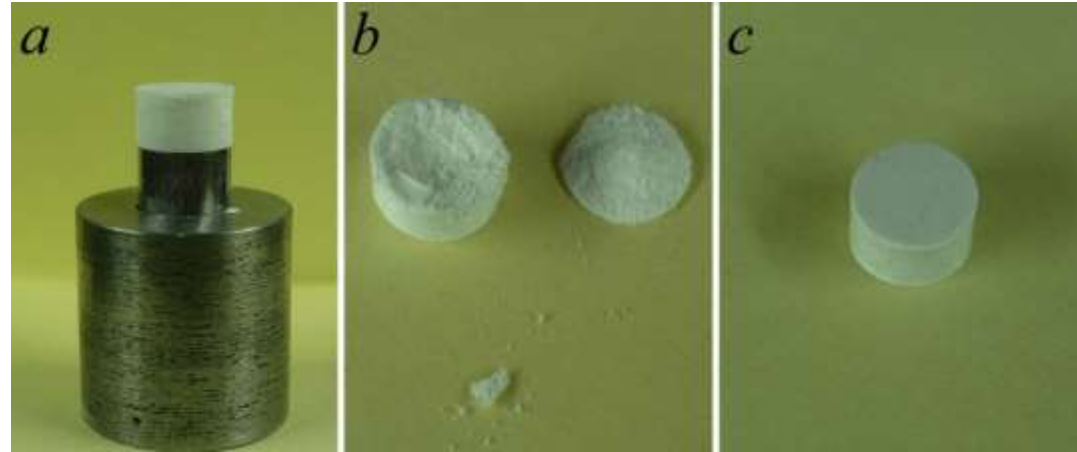
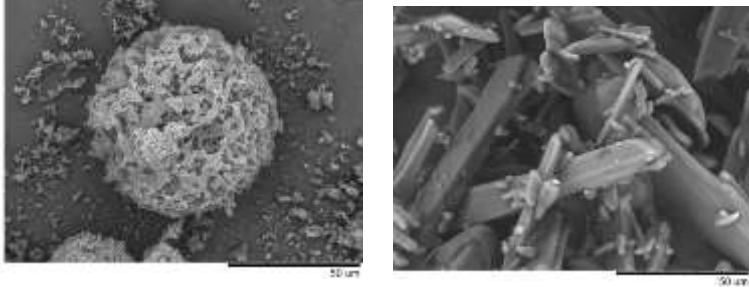
¹ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»,
НСЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии», г. Новосибирск
²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск
³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск
⁴Институт цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск
⁵ООО «Натива», г. Москва
⁶Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск



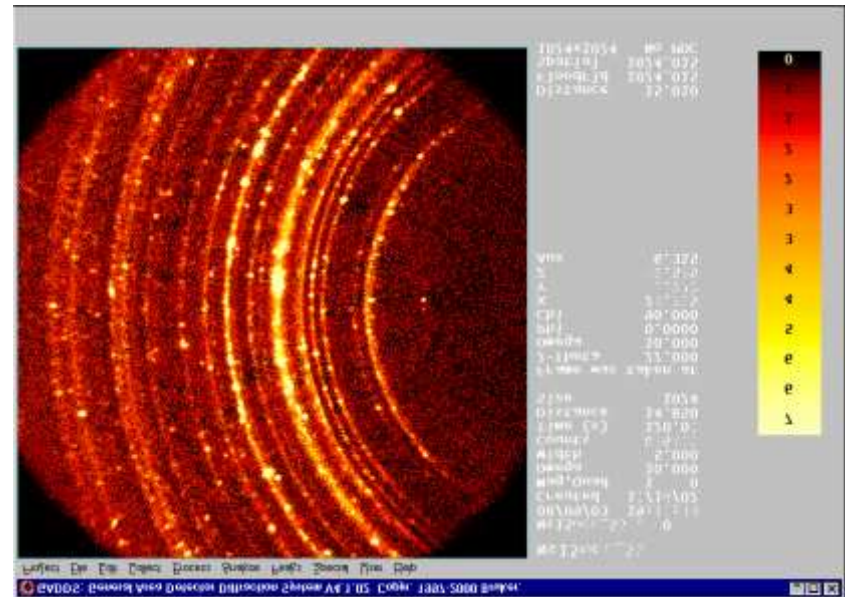
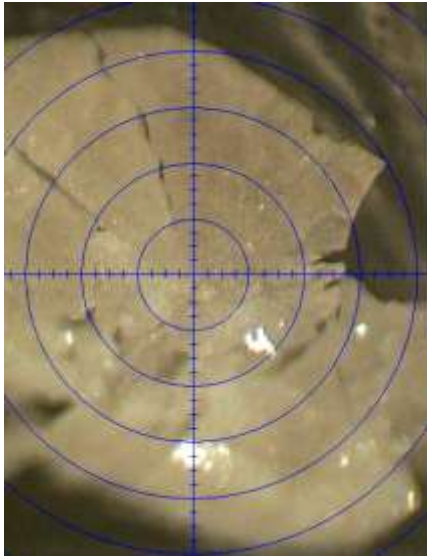
Freeze drying + decomposition of chathrates + molecular composites

A.G. Ogienko , E.G. Bogdanova, E.V. Boldyreva et al., 2014

Technological characteristics

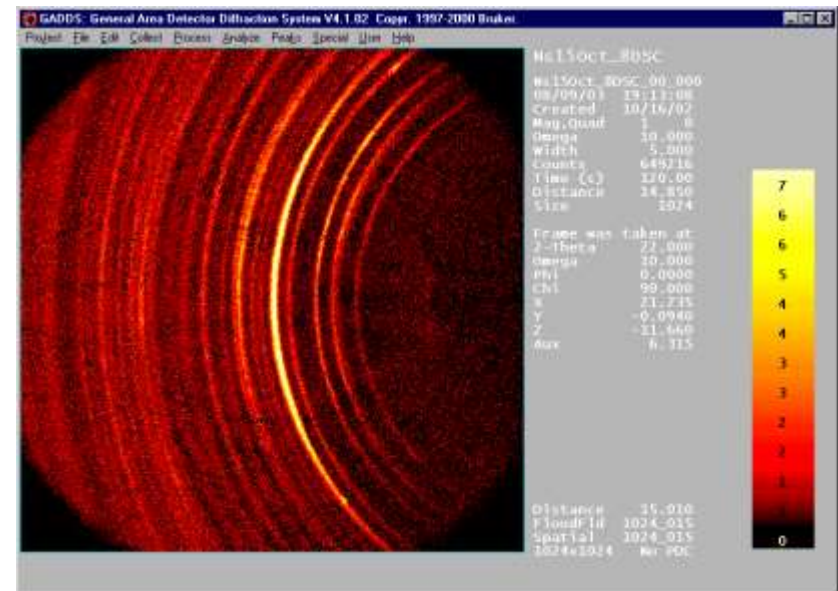


Полиморфный переход как способ диспергирования



Товарный реактив (порошок)

Внешний вид кристалла после фазового перехода сохраняется, не считая появления крупных видимых трещин (псевдоморфоза); но удельная поверхность и дифракционная картина соответствуют порошку



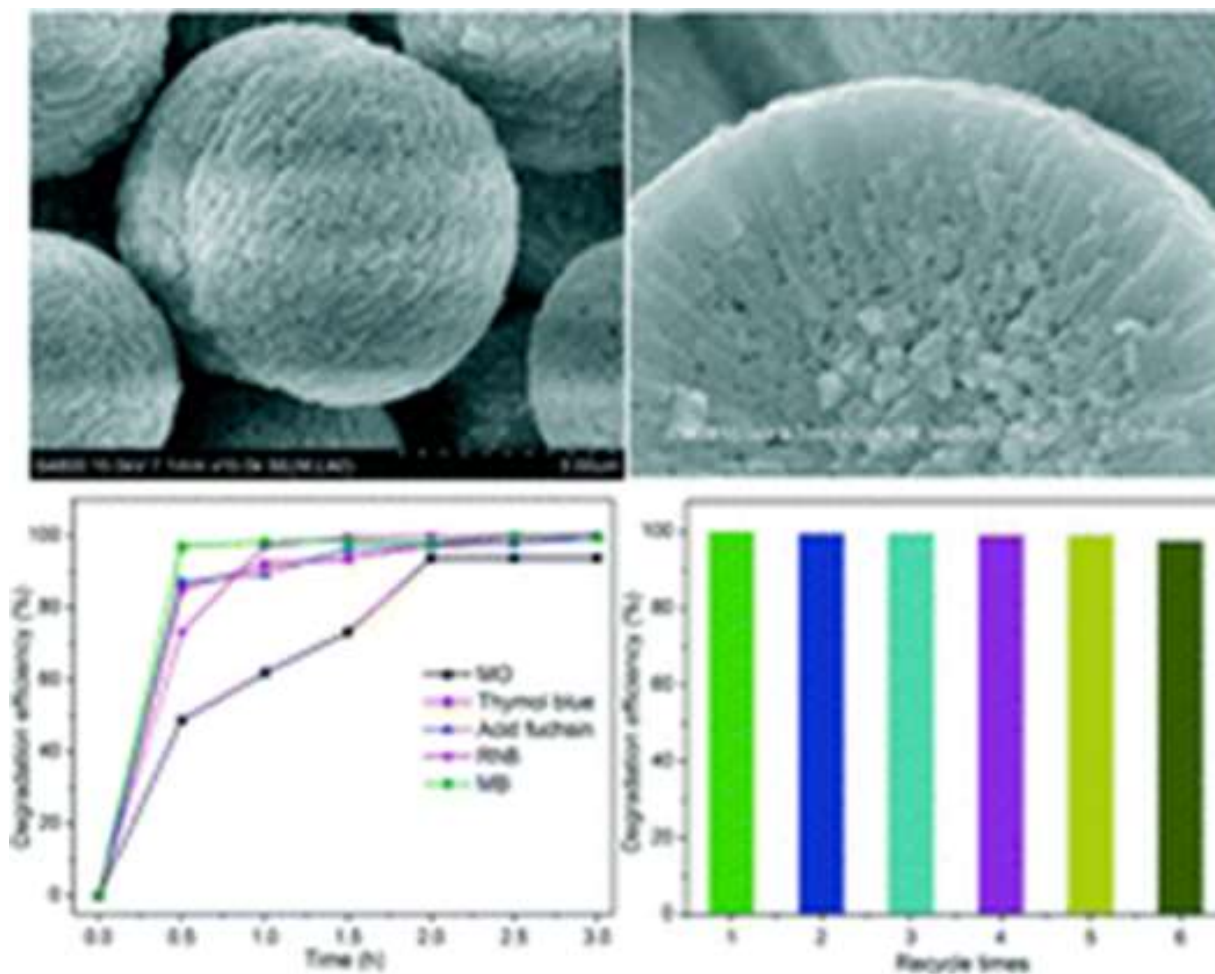
После фазового перехода

**T. Drebuschak, V. Drebuschak,
E. Boldyreva, 2005**

Facile preparation of Chevrel's salt ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mesocrystalline microspheres and their high photocatalytic activity

Mingyun Guan, Yan Jian, Jianhua Sun, Tongming Shang, Qi Liu and Zheng Xu

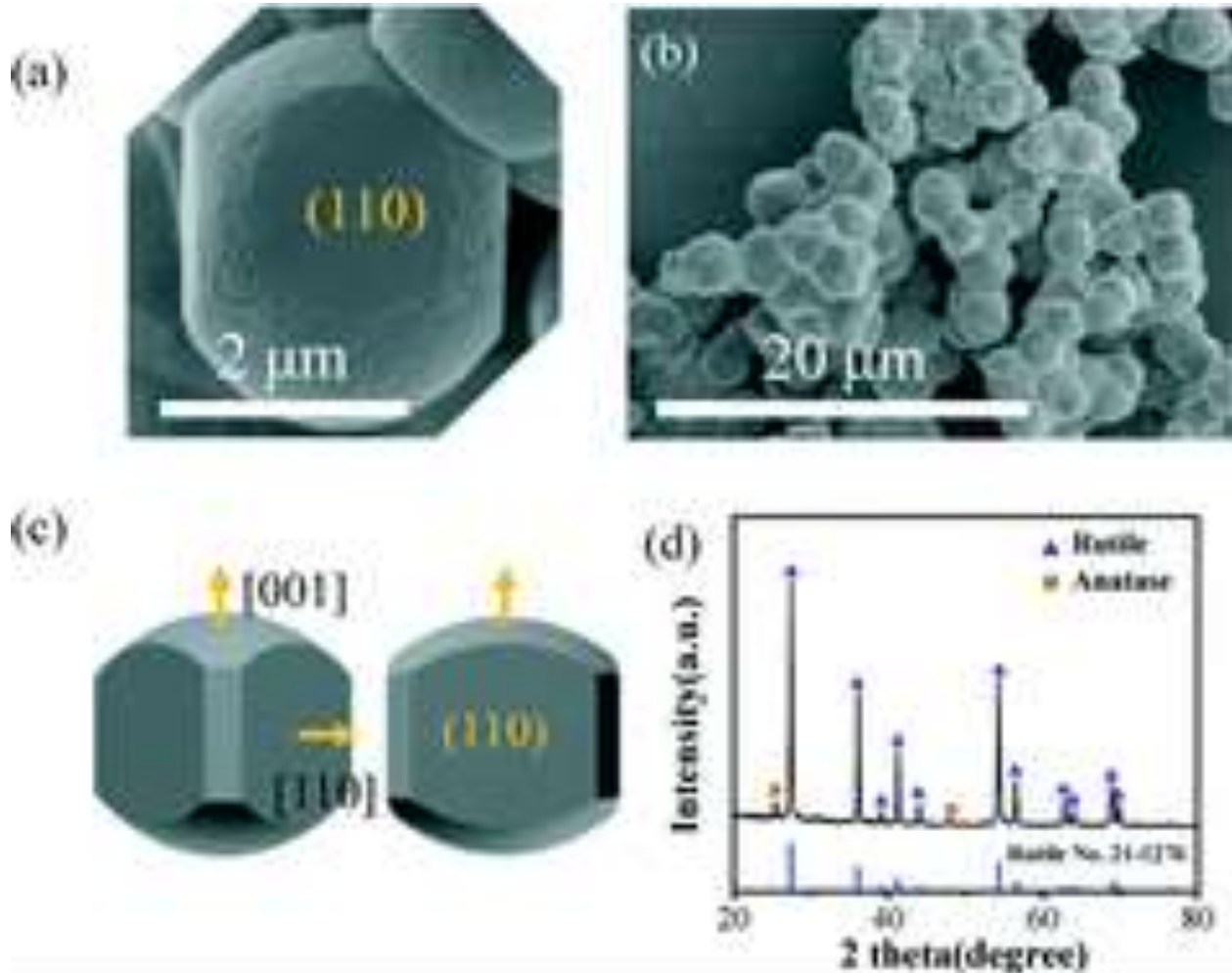
CrystEngComm, 2015, Advance Article



Controllable synthesis of rutile titania with novel curved surfaces

Hanglong Wu, Hengbo Li, Jun Li, Bin Lu, Yueke Yang, Wentao Yuan, Yong Wang and Ze Zhang

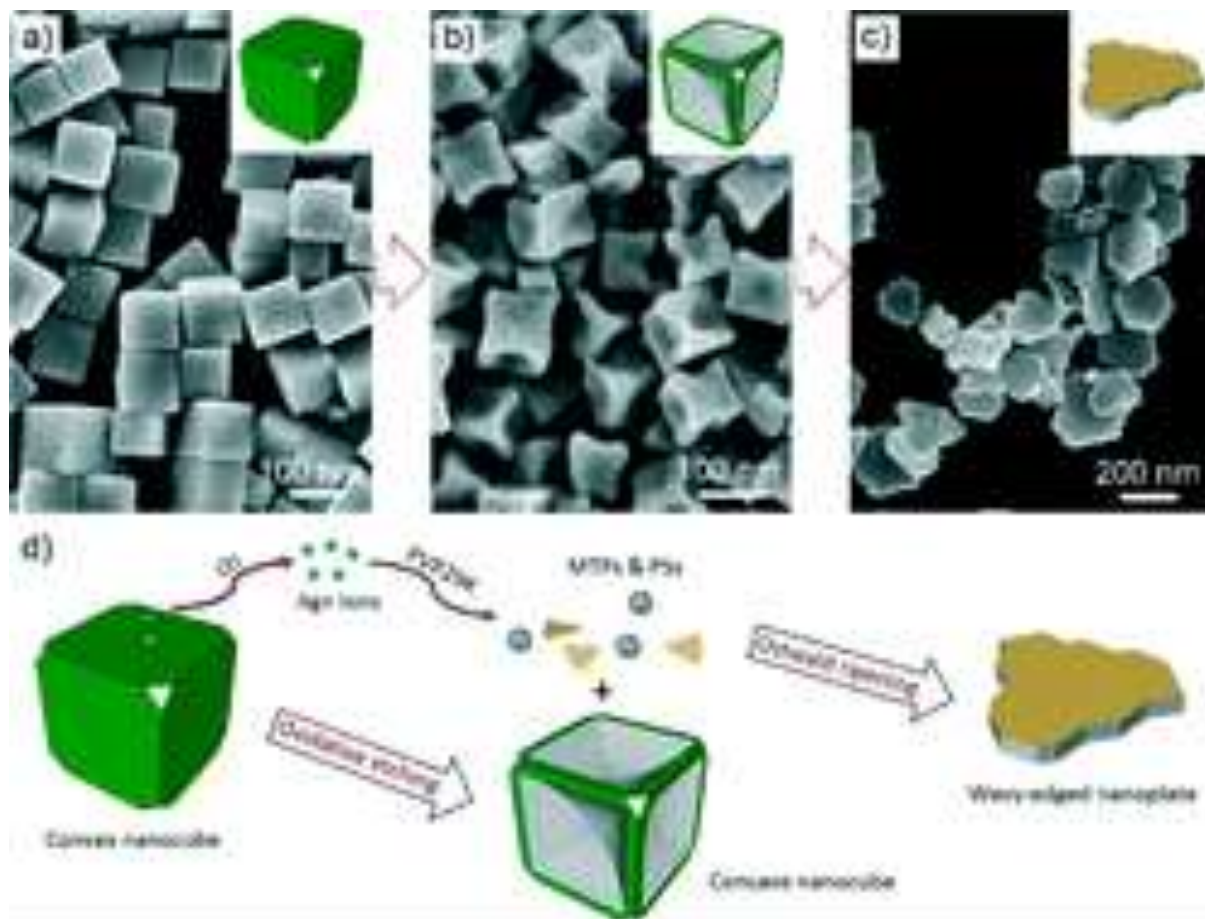
[CrystEngComm, 2015, Advance Article](#)



Dramatic shape transformation of Ag nanoparticles with concave facets in a solvothermal process

Qiang Zhang, Kunyu Dong, Changping Wang and Yiyun Cheng

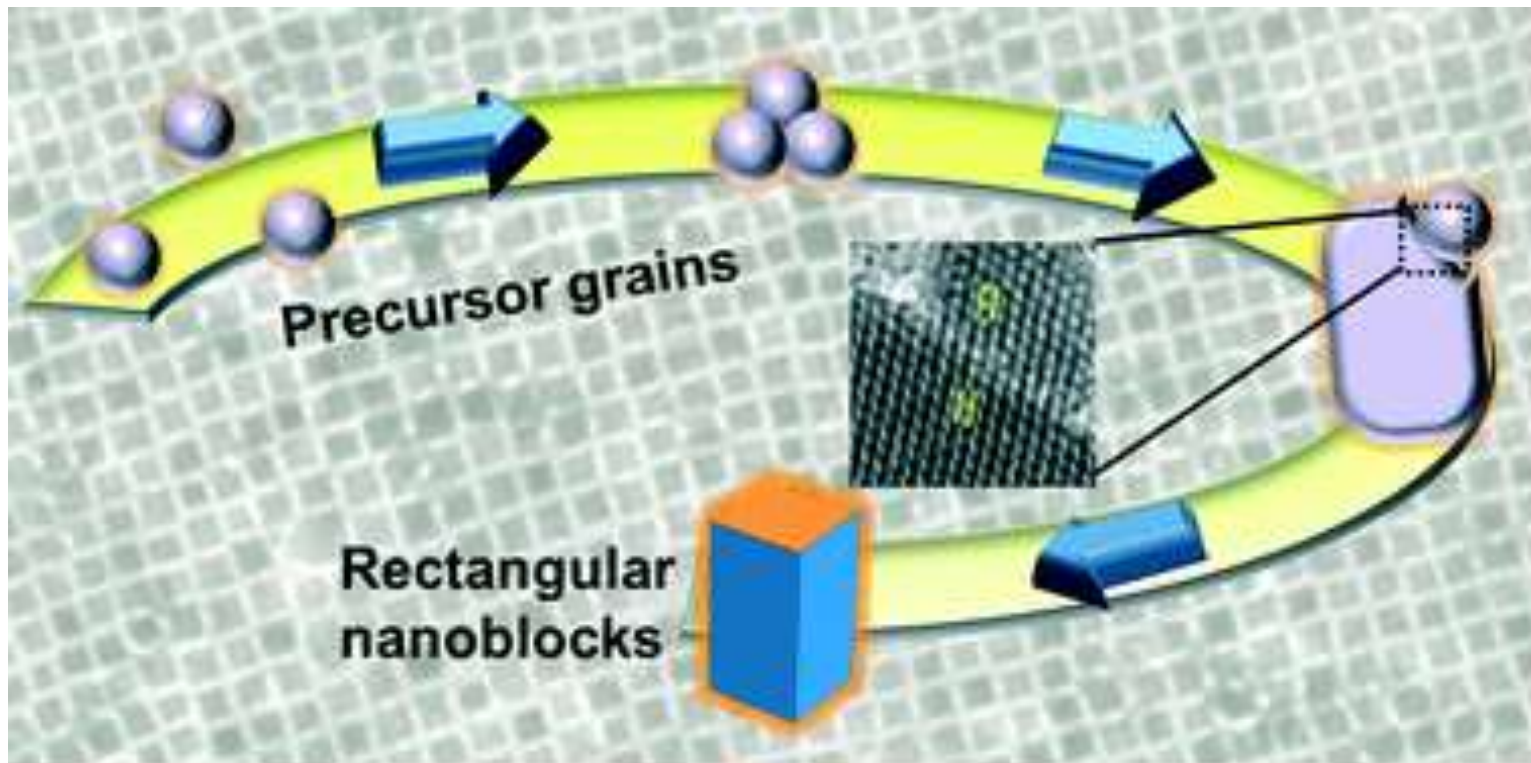
CrystEngComm, 2015, Advance Article

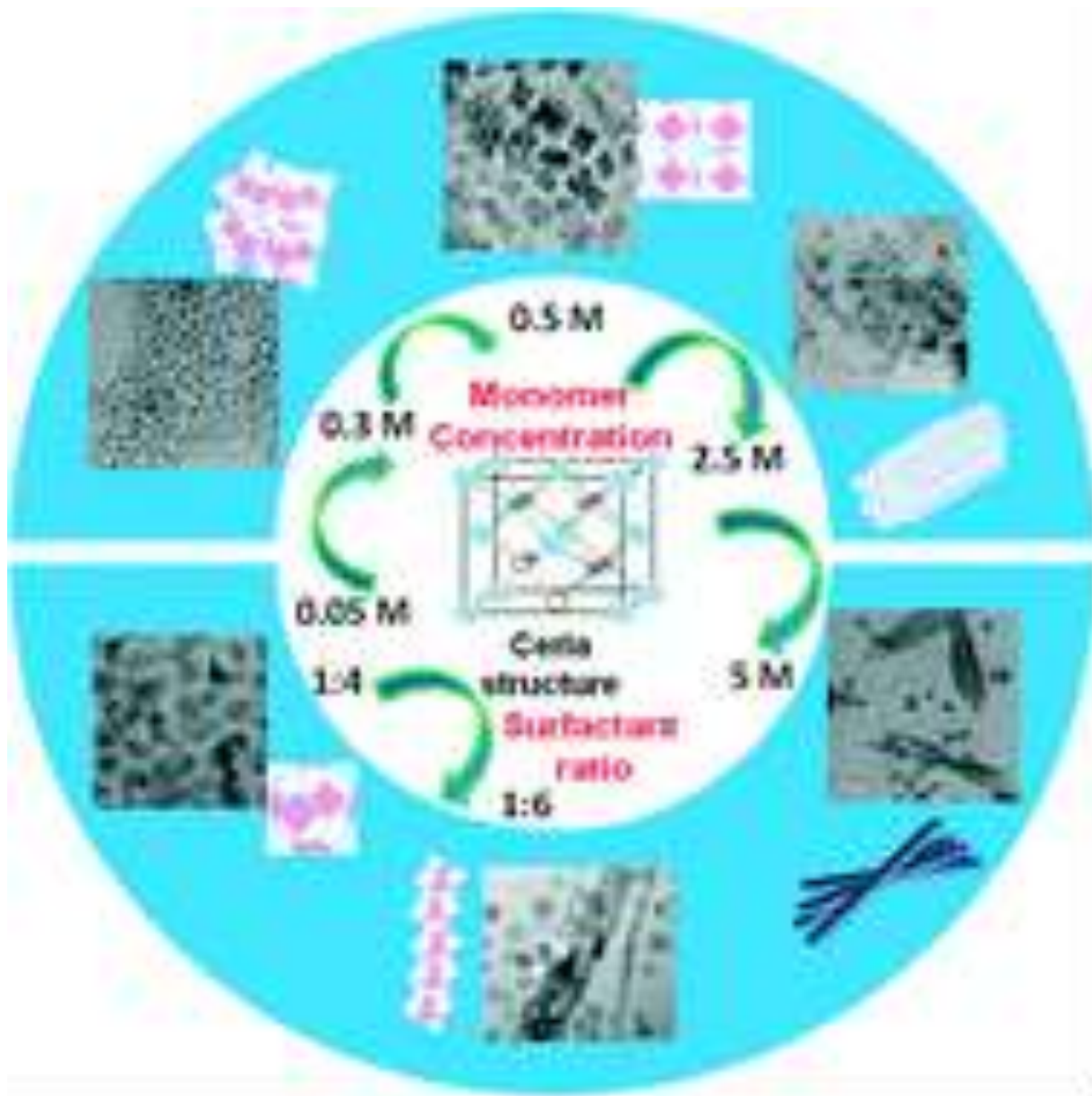


Formation of uniformly sized metal oxide nanocuboids in the presence of precursor grains in an apolar medium

Yoshitaka Nakagawa, Hiroyuki Kageyama, Riho Matsumoto, Yuya Oaki and Hiroaki Imai

[CrystEngComm, 2015, Advance Article](#)





Morphological evolution and growth of cerium oxide nanostructures by virtue of organic ligands as well as monomer concentration

Asha Krishnan, Thadathil S. Sreeremya and Swapankumar Ghosh

CrystEngComm, 2015, Advance Article



Cite this: *CrystEngComm*, 2020, 17, 6617

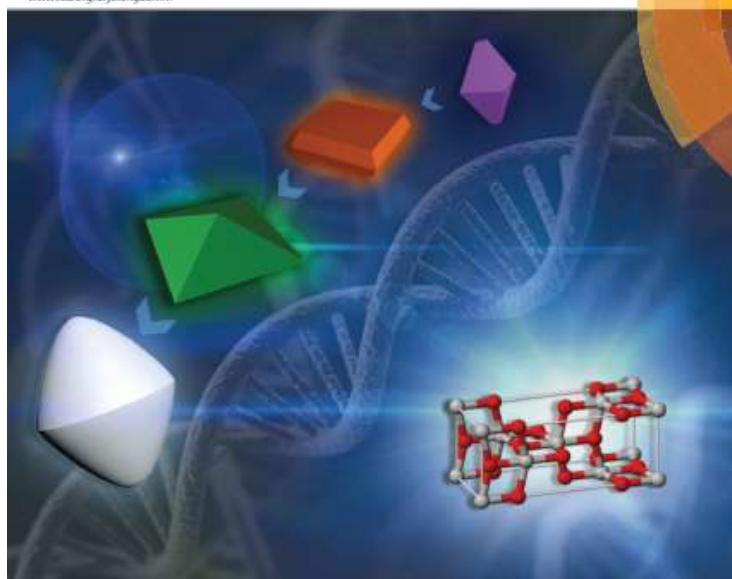
Crystal shape engineering of anatase TiO₂ and its biomedical applications

Shuang Yang,^{a*} Nian Huang,^{a**} Yong Mei Jin,^b Hui Qing Zhang,^b Yong Hua Su^{a,b} and Hua Gui Yang^{a*}

Volume 17 | Number 35

CrystEngComm

www.rsc.org/crystengcomm



Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties

Gang Liu, Jimmy C. Yu, Gao Qing (Max) Lu and Hui-Ming Cheng

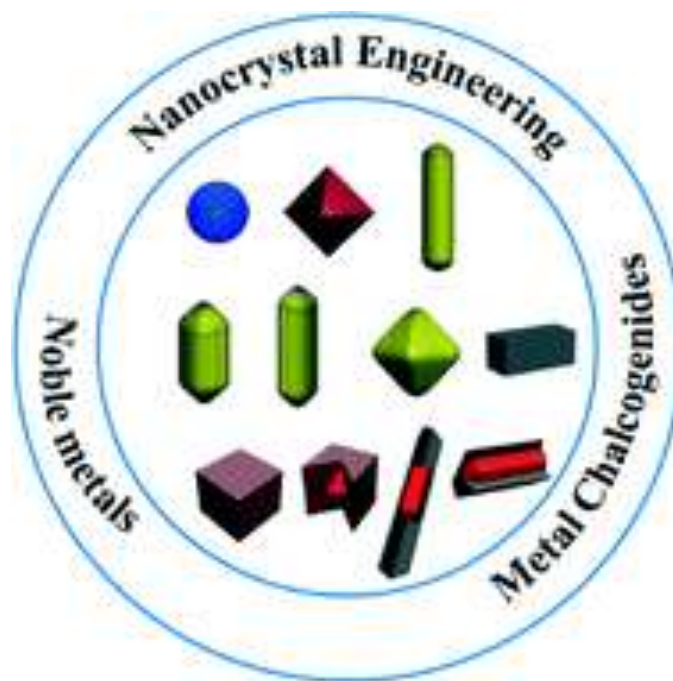
Chem. Commun., 2011, 47, 6763-6783



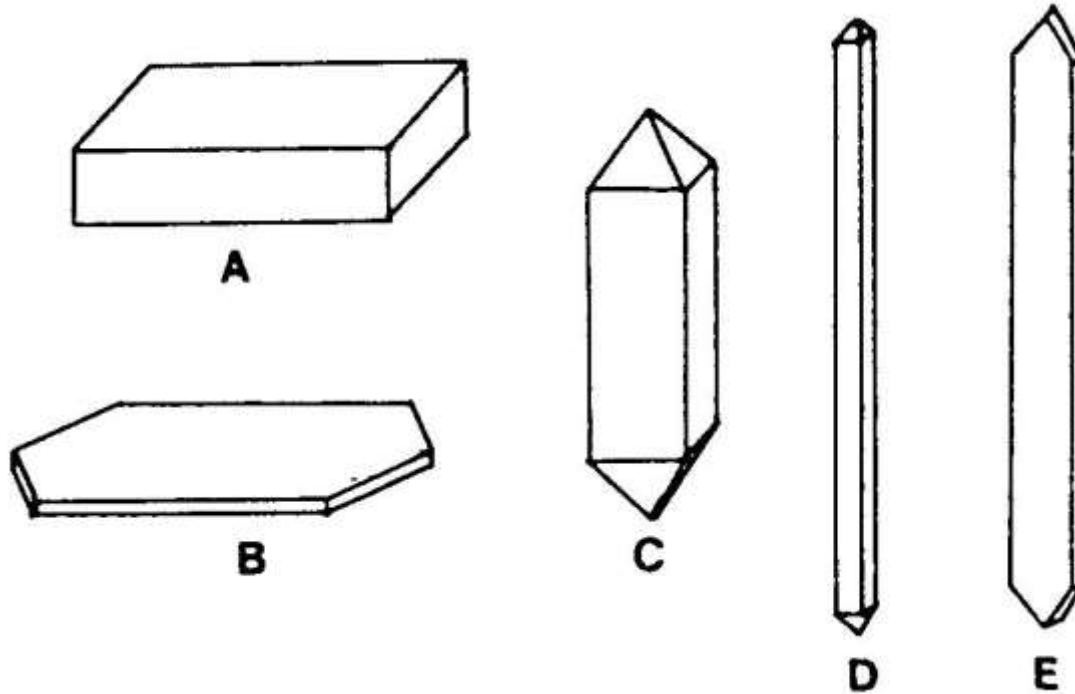
Nanocrystal engineering of noble metals and metal chalcogenides: controlling the morphology, composition and crystallinity

Lakshminarayana Polavarapu, Stefanos Mourdikoudis, Isabel Pastoriza-Santos and Jorge Pérez-Juste

CrystEngComm, 2015,17, 3727-3762



Влияние формы частиц



- Технологические аспекты (фильтрация, таблетирование)
- Химические и медицинские аспекты (растворение, гигроскопичность, химическая стабильность, динамика растворения, биодоступность)

Способы управления формой:

1. Пересыщение раствора
2. Скорость охлаждения, скорость перемешивания
3. Растворитель
4. Примеси
5. ПАВы
6. Подложки / стесненная кристаллизация
7. Измельчение

Влияние формы на скорость растворения:

1. Ибупрофен

Khan. S.M., Jubai Z. Drug. Dev. Pharm.

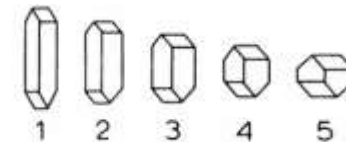
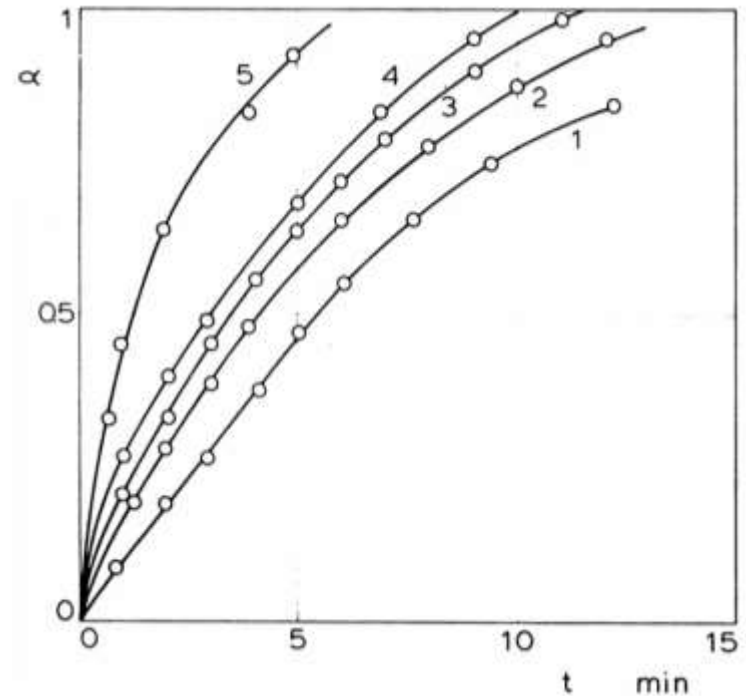
2. Триметоприм

Tiwarly A.K., Panpalia G.M., Pharm. Res., 1999, 16, 261;

Haleblian, R. Tawashi, J. Pharm. Sci., 1975, 64, 1240-1272;

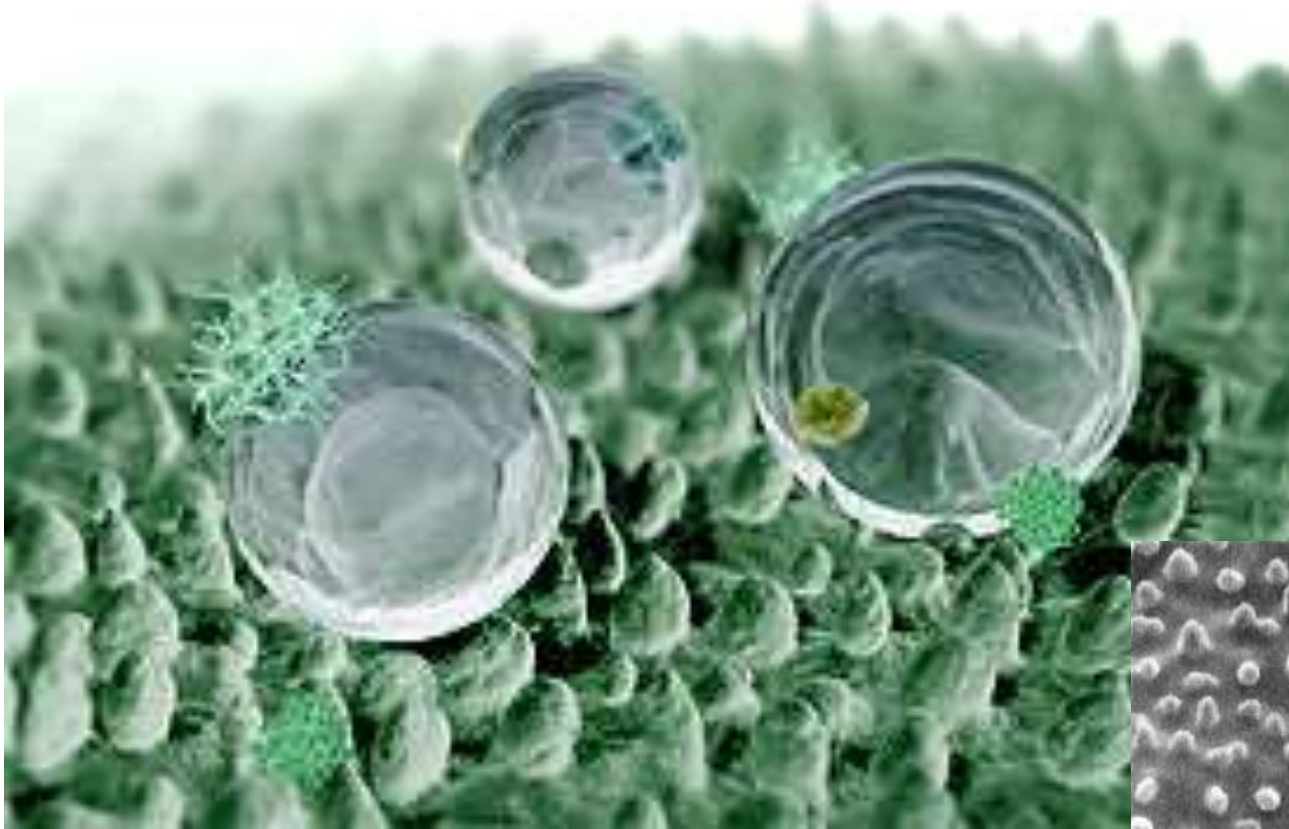
J. Piccola, R. Tawashi J. Pharm. Sci. 1971, 60, 54-63

Влияние формы кристалла на дегидратацию $MgSO_4 \times 7 H_2O$

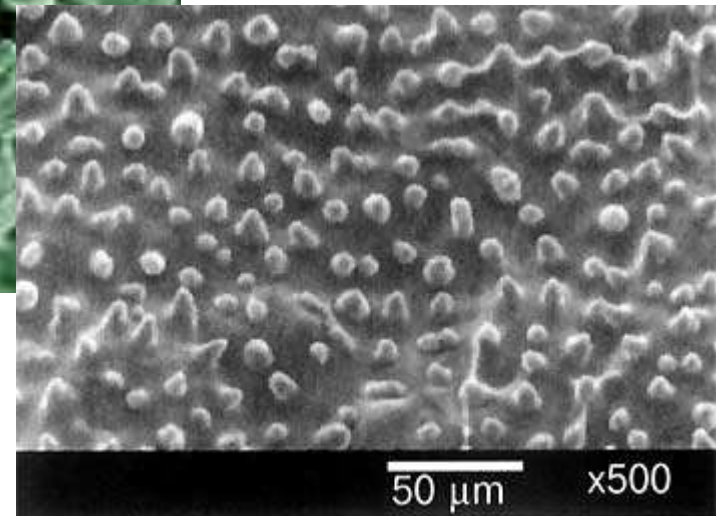


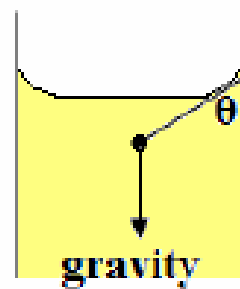
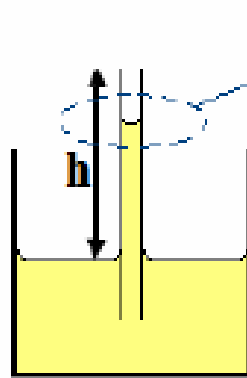
**А.В. Болдырева & В.В. Болдырев,
ЖФХ. 34, 2184-2189 (1960)**

Свойства и метаструктура



Эффект «листа лотоса»





f: adhesive force

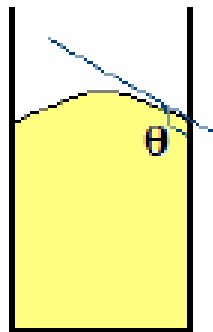
R: radius of capillary

θ : contact angle

h: height of rise in the capillary

ρ : the density of liquid

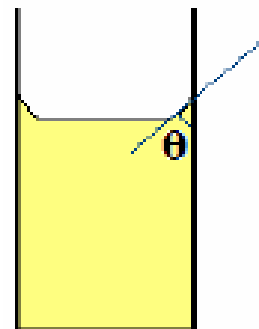
* If cohesive force > adhesive force



$$90^\circ < \theta < 180^\circ$$

tube wall is totally dry,
e.g. Hg.

* If cohesive force < adhesive force

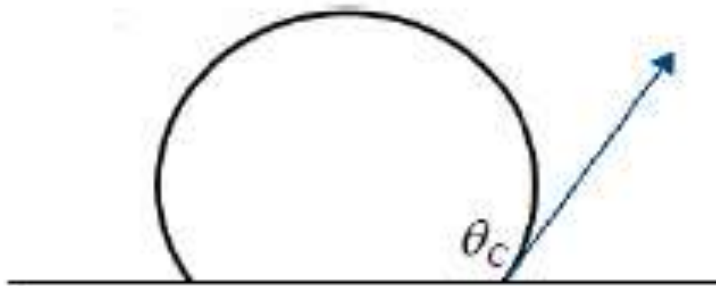


$$0^\circ < \theta < 90^\circ$$

tube wall is partially wet,
e.g. H₂O, most of the liquid



$\theta_c < 5^\circ$, super-hydrophilic



$\theta_c > 110^\circ$, super-hydrophobic

Контрольные вопросы

- Почему кристаллы не принимают форму шара? Что будет, если из кристалла выточить шар искусственно? Как повлияют на происходящие с выточенным шаром изменения: а) нагревание, б) помещение в насыщенный материалом шара раствор?
- Чем определяется равновесная форма кристалла? Можно ли ей управлять? Для каких граней удельная поверхностная энергия выше? От каких параметров зависит удельная поверхностная энергия грани?

Контрольные вопросы

- Чем определяется неравновесная форма кристалла? Как можно ей управлять?
- Почему в приповерхностных слоях происходит искажение кристаллической структуры и электронного строения? Как зависит от объемной структуры, будут ли приповерхностные слои находиться а) в сжатом, б) в растянутом состоянии?

Контрольные вопросы

- Могут ли одни грани кристалла быть гидрофобными, а другие – гидрофильными? Ответ обосновать. В случае положительного ответа привести примеры.
- Каково реальное строение поверхности? Какие дефекты могут присутствовать на поверхности? Какие объемные дефекты могут выходить на поверхность? В каких случаях могут образоваться поверхностные соединения?

Контрольные вопросы

- Выше или ниже по сравнению с объёмными коэффициенты поверхностной диффузии?
- Как могут попадать в кристалл гетерогенные включения? Как их присутствие влияет на электронные свойства?
- Какие существуют способы микронизации частиц? В чем преимущества и недостатки каждого из них?
- На какие свойства кристаллов может влиять изменение их формы? Почему?