

**Fizyka Miękkiej Materii**  
**Notatki z wykładu**  
**prof. Wojciech Łużny**

spisał Kamil Zuber

WFilS AGH Kraków, 2007



---

# Spis treści

---

<b>Spis treści</b>	<b>i</b>
<b>1 Ogólna charakterystyka Fizyki Miękkiej Materii</b>	<b>1</b>
1.1 Zakres tematyczny FMM . . . . .	1
1.2 Cechy charakterystyczne miękkiej materii . . . . .	2
1.3 Podstawowe zagadnienia fizyki miękkiej materii . . . . .	3
1.3.1 Oddziaływania międzycząsteczkowe . . . . .	3
1.3.2 Organizacja struktury miękkiej materii . . . . .	5
1.3.3 Dynamika cząsteczkowa miękkiej materii . . . . .	5
1.3.4 Klasyfikacja przejść fazowych i diagramy fazowe . . . . .	7
1.3.5 Problem polidispersji . . . . .	8
1.4 Metody eksperymentalne badania miękkiej materii . . . . .	9
1.5 Metody symulacji komputerowych w fizyce miękkiej materii . . . . .	10
1.6 Podstawowe zjawiska powierzchniowe . . . . .	11
1.6.1 Najważniejsze pojęcia . . . . .	11
1.6.2 Wpływ krzywizny powierzchni . . . . .	13
1.6.3 Zwilżanie (wetting) . . . . .	14
1.6.4 Zjawiska kapilarne . . . . .	17
1.6.5 Zwilżanie wymuszone "Forced wetting" . . . . .	19
1.6.6 Efekt Marangoni'ego . . . . .	19
1.7 Geometria fraktalna . . . . .	20
1.7.1 Samopodobieństwo . . . . .	20
1.7.2 Wymiar fraktalny . . . . .	20
1.7.3 Fraktale idealne – matematyczne . . . . .	21
1.7.4 Opis materiałów przy użyciu geometrii fraktalnej . . . . .	21
1.8 Model perkolacji . . . . .	23
1.8.1 Definicje . . . . .	23
1.8.2 Przykłady . . . . .	23
1.8.3 Parametry . . . . .	25

<b>2</b>	<b>Fizyka układów koloidalnych</b>	<b>27</b>
2.1	Opis układów dwuskładnikowych . . . . .	27
2.2	Ogólna charakterystyka koloidów . . . . .	27
2.3	Oddziaływania cząstek koloidalnych . . . . .	29
2.3.1	Siły van der Waalsa . . . . .	29
2.3.2	Elektrostatyczne oddziaływanie warstw podwójnych . . . . .	30
2.4	Wybrane zjawiska w układach koloidalnych . . . . .	31
2.4.1	Kształt . . . . .	31
2.4.2	Efekty elektrokinetyczne . . . . .	31
2.4.3	Opis efektów elektrokinetycznych . . . . .	33
2.4.4	Wyznaczanie potencjału zeta . . . . .	34
2.5	Stabilizacja ładunkowa . . . . .	34
2.6	Stabilizacja steryczna . . . . .	35
2.7	Zole . . . . .	36
2.7.1	Metody otrzymywania . . . . .	36
2.7.2	Gliny i iły . . . . .	36
2.8	Żele . . . . .	37
2.9	Struktura i właściwości piany . . . . .	37
2.9.1	Informacje podstawowe . . . . .	37
2.9.2	Struktura piany wielościennej . . . . .	40
2.9.3	Ewolucja piany . . . . .	42
2.9.4	Dygresja matematyczna . . . . .	44
2.10	Emulsje . . . . .	46
2.10.1	Makroemulsje . . . . .	46
2.10.2	Stabilność emulsji . . . . .	47
2.10.3	Mikroemulsje . . . . .	47
2.11	Koloidy w żywności . . . . .	48
2.11.1	Mleko . . . . .	48
2.11.2	Piany w żywności . . . . .	49
2.11.3	Lody . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Fizyka substancji amfifilowych</b>	<b>51</b>
3.1	Ogólna charakterystyka . . . . .	51
3.2	Monowarstwy surfaktantów i filmy Langumira-Blodgett . . . . .	52
3.3	Adsorpcja na podłożu stałym . . . . .	53
3.4	Micelizacja i krytyczna koncentracja micelarna . . . . .	54
3.4.1	Zjawisko micelizacji . . . . .	54
3.4.2	Modele agregatów . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Elementy Fizyki Ciekłych Kryształów</b>	<b>59</b>
4.1	Mezofazy . . . . .	59
4.2	Ciekłe Kryształy jako odrębny stan materii . . . . .	59

4.3	Trochę historii . . . . .	60
4.4	Chemiczne i strukturalne własności substancji ciekłokrystalicznych	61
4.4.1	Budowa cząsteczek ciekłych kryształów . . . . .	61
4.4.2	Podstawowe typy ciekłych kryształów ze względu na strukturę	62
4.4.3	Polimezomorfizm . . . . .	64
4.5	Model domenowy a model ośrodka ciągłego . . . . .	65
4.6	Przykłady tekstur molekularnych w ciekłych kryształach . . . . .	68
4.7	Optyczne własności ciekłych kryształów . . . . .	69
4.8	Anizotropia diamagnetyczna i dielektryczna ciekłych kryształów .	70
4.8.1	Anizotropia diamagnetyczna . . . . .	70
4.8.2	Anizotropia dielektryczna . . . . .	70
4.9	Anizotropia lepkości ciekłych kryształów . . . . .	71
4.10	Wybrane zastosowania ciekłych kryształów . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Samoorganizacja supramolekularna</b>	<b>73</b>
5.1	Podstawowe pojęcia . . . . .	73
5.2	Samoorganizacja w układach kopolimerów blokowych . . . . .	74
5.2.1	Kopolimery dwublokowe . . . . .	74
5.2.2	Kopolimery trójblokowe . . . . .	76
5.3	Samoorganizacja w układach amfifilowych i mikroemulsjach . . . . .	77
5.4	Morfologia hierarchiczna w układach złożonych cząstek polimerowo- amfifilowych . . . . .	80
5.5	Samoorganizacja w świecie biocząstek . . . . .	81
5.6	Elastyczne biopolimery syntetyczne . . . . .	83
	<b>Bibliografia</b>	<b>85</b>
	<b>Spis rysunków</b>	<b>87</b>
	<b>Skorowidz</b>	<b>93</b>



## Rozdział 1

---

# Ogólna charakterystyka Fizyki Miękkiej Materii

---

### 1.1 Zakres tematyczny FMM

Fizyka Materii Skondensowanej zajmuje się materią uporządkowaną mikroskopowo o zasięgu uporządkowania większym niż rozmiar pojedynczej cząsteczki. Można ją podzielić na trzy działy:

Ciało stałe	Ciecze	Miękka Materia
- kryształy	- ciecze proste	- układy koloidalne
- elektrony w kryształach		- polimery
		- substancje amfifilowe - surfaktanty
		- ciekłe kryształy

O tym jak jest to ważny i popularny jeżeli chodzi o zastosowania dział fizyki, najlepiej świadczy ilość Nagród Nobla przyznanych w latach 1970-2000:

43% Materia skondensowana

29% Cząstki elementarne

13% Optyka atomowa

10% Astrofizyka

5% Fizyka jądrowa

Tabela 1.1: Nagrody Nobla za osiągnięcia z dziedziny miękkiej materii

Miękka materia	Chemia	Fizyka
Układy koloidalne <sup>a</sup>	1925 - Zignondy 1926 - Svedberg	
Polimery	1953 - Standinger <sup>b</sup> 1963 - Ziegler, Natta <sup>c</sup> 1974 - Flory 2000 - A.Heeger, A.MacDiarmid, H.Shirakawa <sup>d</sup>	1991 - de Gernes
Surfaktanty	1932 - Langmir <sup>e</sup>	
Ciekłe Kryształy		1991 - de Gernes

<sup>a</sup> układy dwuskładnikowe o molekularnym stopniu rozdrobnienia z lokalnymi wytrąceniami jednej z faz

<sup>b</sup> za udowodnienie, że polimery składają się z makrocząstek

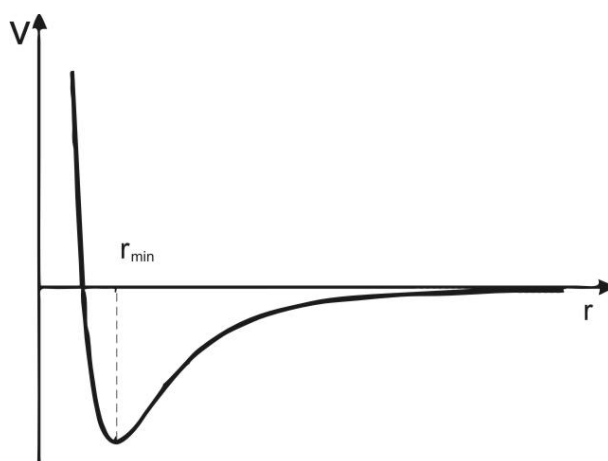
<sup>c</sup> synteza polimerów

<sup>d</sup> polimery przewodzące

<sup>e</sup> twórca terminu plazma, filmy(warstwy) Langmir-Blodgett

## 1.2 Cechy charakterystyczne miękkiej materii

1. "Miętkość" - przykładowo moduł sztywności - dla metali i ciał stałych  $G \approx 10^9 - 10^{11}$  Pa , natomiast dla miękkiej materii  $G \approx 10^1 - 10^9$  Pa
2. Układ bardzo silnie reaguje na słabe zmiany warunków zewnętrznych lub małe wartości domieszki
3. Układ odpowiada na zaburzenia zewnętrzne w sposób silnie nieliniowy
4. Mezoskopowe skale przestrzenne 10-1000nm  $\Rightarrow$  uniwersalność ogólnych modeli
5. Ogromne znaczenie fluktuacji termicznych - miękka materia jest w stanie ciągłego ruchu przypadkowego
6. Duże znaczenie zjawisk i procesów samoorganizacji - mobilność termiczna w połączeniu z dążeniem układu do równowagi termodynamicznej daje bogactwo różnych faz i struktur hierarchicznych



Rys. 1.1: Potencjał Lenarda-Jonesa. Minimum występuje dla  $r_{min} = \sqrt[6]{2}r_0$

## 1.3 Podstawowe zagadnienia fizyki miękkiej materii

### 1.3.1 Oddziaływania międzycząsteczkowe

O ile w ciałach stałych główną rolę odgrywały oddziaływania dalekozasięgowe - Coulombowskie ( $V \propto r^{-1}$ ), o tyle w miękkiej materii jako że oddziaływania takie nie występują, bądź są słabe, główną rolę odgrywają oddziaływania lokalne. Do takich należy oddziaływanie van der Waalsa mające trzy składowe - indukcyjne, orientacyjne i dyspersyjne. Ta ostatnia jest najsilniejsza i pochodzi ona z oddziaływania Londona - chwilowych momentów dipolowych powstałych z fluktuacji ładunku. Potencjał od indukowanego przez sąsiednie cząsteczki o równoległym momencie dipolowym jest proporcjonalny do  $V \propto r^{-3}$ . Gdy dodatkowo cząstki rotują, przypadkowo zorientowany moment daje potencjał  $V = -Cr^{-6}$ . Inną cechą odróżniającą ciała stałe od miękkiej materii jest energia kinetyczna - nawet w stanie uporządkowania trwałego dla miękkiej materii energia kinetyczna cząstek jest porównywalna z energią drgań termicznych. Dużą rolę w miękkiej materii odgrywają też efekty steryczne i efekty wyłączonej objętości. W przypadku miękkiej materii dobrym przybliżeniem potencjału jest model Lenarda-Jonesa (LJ6-12). Uwzględnia on zarówno przyciąganie się cząsteczek ( $-(\frac{r_0}{r})^6$ ) jak i ich odpychanie ( $(\frac{r_0}{r})^{12}$ ).

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Innym przybliżeniem jest potencjał Borna-Meyera  $V = C \exp(-\frac{r}{r_0})$ .

W obydwu typach uporządkowania duże znaczenie mają wiązania wodorowe



Uporządkowanie wynikające z oddziaływani międzycząsteczkowego	Uporządkowanie wynikające z agregatów molekularnych
- ciekłe kryształy	- koloidy
układ jednofazowy	- amfifile
	gdy wyst. dwie fazy, najczęściej jedna z nich to woda

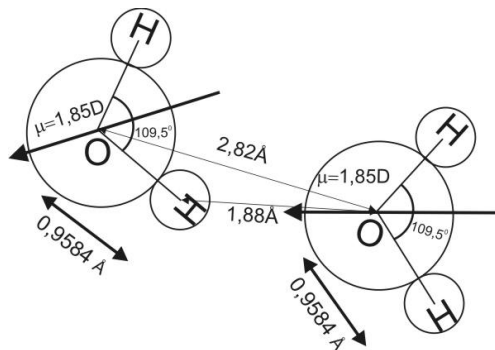
### Woda - struktura i własności

Woda jest szczególną substancją. Bez niej nie możliwe byłoby powstanie życia na ziemi w obecnej formie. Jej własności są na tyle ciekawe, że warto jest się im dokładnie przyjrzeć. Dzięki dużemu momentowi dipolowemu cząsteczki wody

Typowe wartości energii wiązania oraz energia wiązania dla cząsteczek wody

Rodzaj wiązania	Energia wiązania [kJ/mol]
Wiązanie kowalencyjne	200-500
Wiązanie kowalencyjne H <sub>2</sub> O(gr. O-H)	492
Wiązanie wodorowe	10-40
Wiązanie wodorowe w H <sub>2</sub> O	23,3 ( $\approx 10k_bT$ w 20°C)
Wiązanie van der Waalsa	1

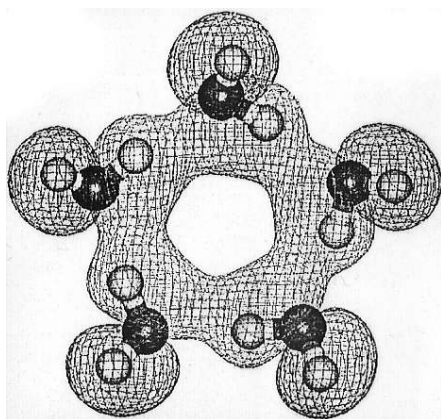
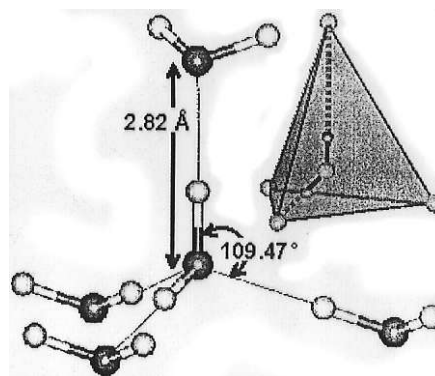
mogą tworzyć struktury uporządkowane. Najprostszą z nich jest dimer. Tego typu układy cząsteczek występują nawet w parze nasyconej - w ilości około  $10^{16} \frac{1}{\text{cm}^3}$ . Dla pokazanego na rysunku 1.2 dimeru wody energia wiązania wynosi 5,5 kJ/mol. Wiązanie to w 90% ma charakter elektrostatyczny, natomiast w 10% - kowalencyjny. Woda w stanie ciekłym zawiera o wiele więcej wiązań wodorowych niż inne ciecze.



Rys. 1.2: Dimer wody

Drugi pod tym względem związek - amoniak posiada 10 razy mniej tego typu wiązań. Układ wiązań wodorowych może się gwałtownie kolektywnie przebudowywać przechowując informacje strukturalne o dalekich substancjach rozpuszczonych. Układ wiązań wodorowych dla cząsteczki wody jest przypadkowy - w wiązaniu aktywne są 2 z 4 możliwych połączeń.

W ciekłej wodzie powstają dwa rodzaje klastrów 5-cząsteczkowych: W temperaturze

Rys. 1.3: Pentamer (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Rys. 1.4: Tetraedr (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>

pokojujowej 80% cząstek tworzy strukturę pentameru natomiast 20% tworzy struktury tetraedyczne. Średni czas życia jednego wiązania wodorowego wynosi  $\tau \approx 20$  ps natomiast średni czas martwy (przy braku wiązania) wynosi  $\tau \approx 0,1$  ps.

### 1.3.2 Organizacja struktury miękkiej materii

#### Cechy wspólne

- Stopień uporządkowania pośredni pomiędzy ciekłym, a krystalicznym.
- "miętkość" materiału - co najwyżej częściowe uporządkowanie dalekozasięgowe
- Ciekłe kryształy - duża ilość defektów
- Periodyczność w nanoskali 1-1000 nm - układy mezoskopowe

#### Typowe sposoby uporządkowania

Różnice w bezpośrednim uporządkowaniu cząstek a uporządkowaniu agregatów molekularnych są kryterium podziału materiałów miękkich. Cząstki w agregacie są najczęściej słabiej uporządkowane niż same agregaty - uporz. niższego rzędu.

### 1.3.3 Dynamika cząsteczkowa miękkiej materii

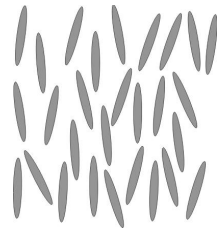
Micele i koloidy poddane są przypadkowym siłom z ruchu termicznego cząstek. Tego typu układy dobrze opisuje model błędzenia przypadkowego Einsteina-Smoluchowskiego.

Średni kwadratowy zasięg błędzenia po czasie  $t$  wynosi  $\bar{x} = \sqrt{2Dt}$

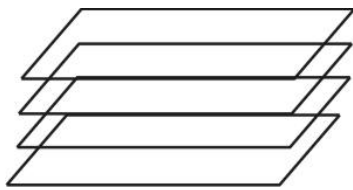
Siła działająca na cząstkę  $\vec{F} = -f\vec{v}$  gdzie  $f = 6\pi\eta R$  ( $R$ -rozmiar cząstki)

Jeżeli  $Df \approx k_b T$

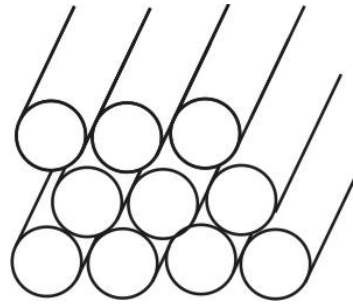
$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R}$$



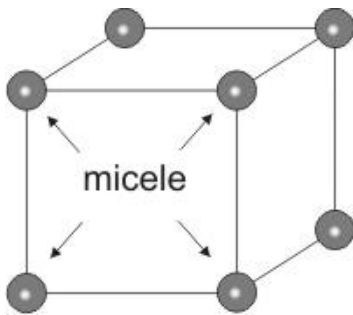
Rys. 1.5: 1D - Nematyk



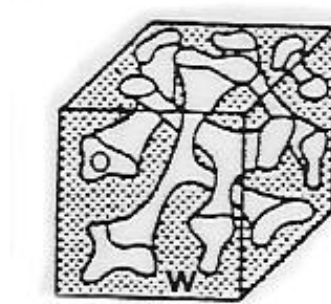
Rys. 1.6: 2D - Układ lamelarny



Rys. 1.7: 2D - Układ heksagonalny



Rys. 1.8: 3D - Kubiczny kryształ micelarny



Rys. 1.9: 3D - Dwuciągła faza kubiczna

### Typowe wartości współczynnika dyfuzji

Cząsteczki w cieczech  $D \approx 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

Makrocząsteczki  $D \approx 10^{-18} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

Sferyczne micelle w  $H_2O$   $D \approx 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

### I Prawo Ficka

Gęstość strumienia cząstek  $\vec{j} \stackrel{def}{=} 1/A \frac{d\vec{n}}{dt}$  jest proporcjonalna do gradientu stężenia:

$$\vec{j} = -D\nabla c$$

## II Prawo Ficka

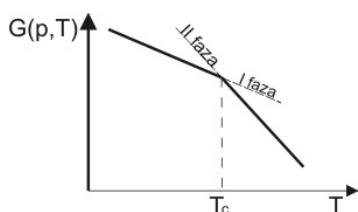
Opis przebiegu dyfuzji w czasie

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

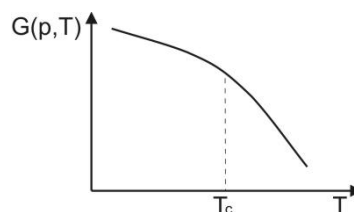
### 1.3.4 Klasyfikacja przejść fazowych i diagramy fazowe

Według klasyfikacji Ehrenfesta przejście fazowe jest  $n$ -tego rodzaju, gdy potencjał termodynamiczny  $G(p, T)$  jest klasy  $C^{n-1}$ .

W przejściu fazowym I rodzaju funkcja  $G(p, T)$  jest ciągła, natomiast jej pochodna nie jest. Następuje skok w objętości  $V$ , entropii  $S$  i entalpii  $H$ . W trakcie przejścia następuje wydzielenie się tzw. utajonego ciepła przemiany. Do przejść fazowych I rodzaju zaliczamy krzepnięcie, parowanie, zmiana struktury krystalicznej. Przy przejściu fazowym II rodzaju następuje skok ciepła właściwego  $C_p$ . Do przejść tego typu należą przejście przewodnik-nadprzewodnik, ciecz klasyczna-ciecz nadciekła.

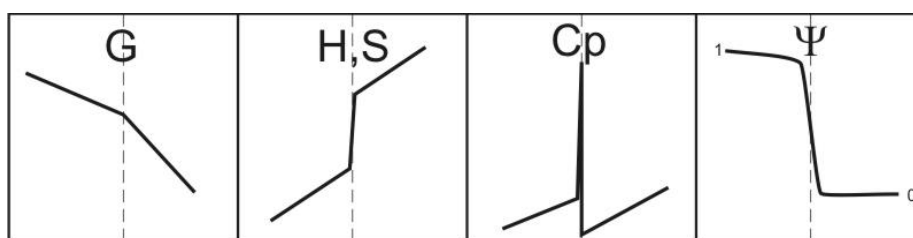


Rys. 1.10: Przejście I rodzaju

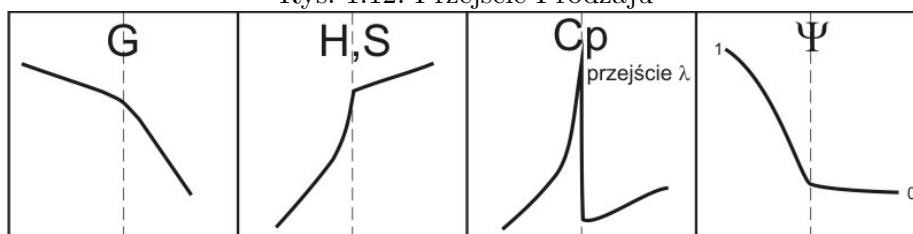


Rys. 1.11: Przejście II rodzaju

### Zmiany parametrów termodynamicznych w przemianach fazowych



Rys. 1.12: Przejście I rodzaju



Rys. 1.13: Przejście II rodzaju

Poza przejściami fazowymi I i II rodzaju w 1994 roku zaobserwowano również przejście IV rodzaju w związku  $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$

### Parametry termodynamiczne, funkcje stanu

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad H = \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \quad C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

$$G(p, T) = H - TS$$

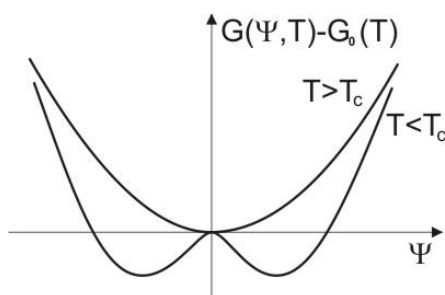
$$dG = -SdT + Vdp$$

### Przejścia typu porządek - nieporządek. Teoria Landaua średniego pola

Funkcję  $G(p, T)$  możemy rozwinąć w szereg:

$$G(p, T) = G_0(T) + B(T)\Psi^2 + D(T)\Psi^4 \quad (\text{dla I rodzaju} + C(T)\Psi^3) \quad B, D > 0$$

$$B(T) = b(T - T_c) \quad \Delta S = -\frac{bc^2}{4D^2} \quad \text{gdzie } \Psi - \text{ parametr porządku}$$



Rys. 1.14: Temperatura  $T_c$  rozgranicza strukturę blendy i spinody, dla  $\Psi = 0$  - nieporządek

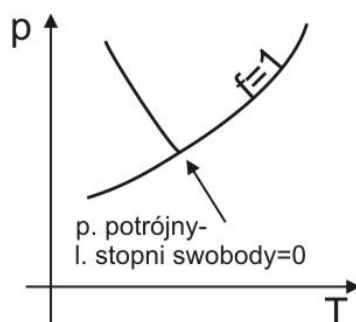
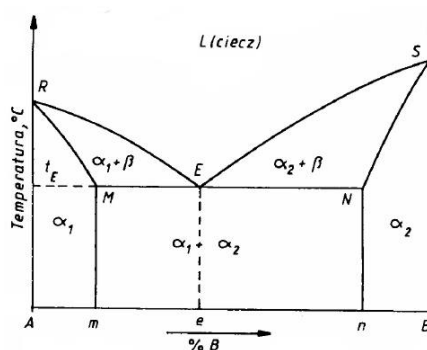
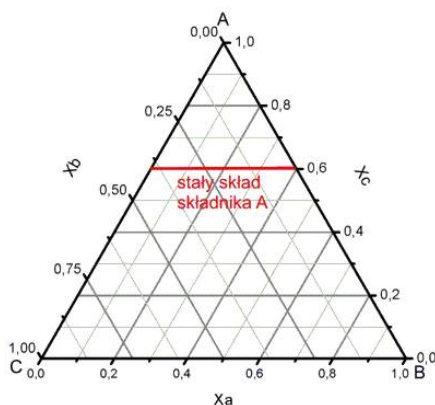
### Reguła faz Gibbsa

$$f + \alpha = 2 + r$$

gdzie  $f$ -ilość stopni swobody,  $\alpha$ -ilość faz,  $r$ -ilość składników. Dzięki tej zależności możemy określić rodzaj przejścia - ciągłe/nieciągłe na podstawie diagramów fazowych.

### 1.3.5 Problem polidispersji

Zarówno cząstki koloidalne, jak i makrocząsteczki polimerów są scharakteryzowane przez pewien rozkład rozmiarów. Przez polidispersję rozumiemy rozrzut rozmiarów

Rys. 1.15: Układ jednoskładnikowy - woda  $r=1$ ,  $f = 3 - \alpha$ Rys. 1.16: Układ dwuskładnikowy - eutektyka  $r=2$ Rys. 1.17: Sposób prezentacji układów trójskładnikowych  $r=3$ ,  $X_A + X_B + X_C = 1$ 

cząstek. Dynamika tych obiektów i zjawiska fizykochemiczne mają cechy wynikające z polidispersji. Zjawiska te wykorzystywane są w elektroforezie 2.4.2.

## 1.4 Metody eksperymentalne badania miękkiej materii

1. Mikroskopia optyczna - wykorzystywana do badania ruchów Browna w kolidach.

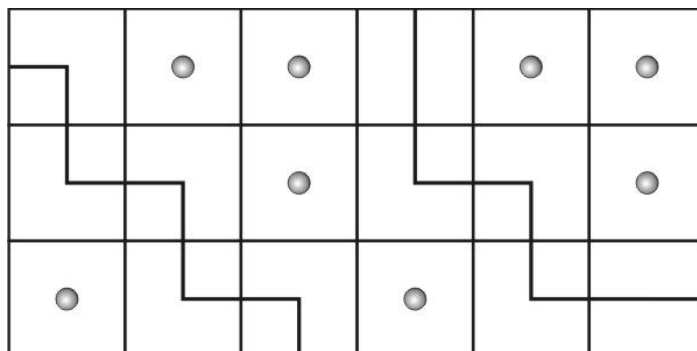
Ultramikroskopia - odmiana m. optycznej z próbką oświetlaną prostopadle do osi obiektywu, co sprawia, że cząsteczki mają pozornie większe rozmiary. Wykorzystywana jest przy badaniu ruchów Browna.

2. Mikroskopia elektronowa - w przypadku materii miękkiej istnieje zagrożenie osuszanie próbek w próżni co powoduje zmianę struktury. Ponadto wysokoenergetyczne elektrony (głównie w mikroskopii transmisyjnej gdzie energia elektronów sięga 300keV) powodują silną kontaminację a nawet zniszczenie próbki.
3. Metody wykorzystujące rozpraszanie promieniowania:
  - rozpraszanie światła - SALS - Small Angle Light Spectroscopy - badanie dyfuzji w roztworach. Wykorzystywane jest tutaj rozpraszanie Rayleigh'a - zachodzące, gdy rozmiary obiektu są dużo mniejsze od długości fali
  - szerokokątne rozpraszanie RGD (Rayleigh, Gans, Debye) - zachodzi, gdy  $d \leq \lambda \frac{I_{45^\circ}}{I_{135^\circ}} \Rightarrow d$
  - rozpraszanie Mie'go - dla  $d \approx \lambda$
4. Promieniowanie Rentgenowskie - SAXS
5. Neutrony - SANS, QENS
6. Reologia - badanie deformacji i przepływu materii
7. Metody spektroskopowe
  - NMR
  - Spektroskopia IR+Raman
  - Spektroskopia dielektryczna - badanie molekuł polarnych (wykorzystywane w koloidach stabilizowanych dzięki dipolom elektrycznym)
  - Spektroskopia UV-vis
8. Badania struktury powierzchni - AFM, STM

## 1.5 Metody symulacji komputerowych w fizyce miękkiej materii

1. Metoda Monte-Carlo z algorytmem Metropolis'a
2. Metody dynamiki molekularnej - korzystanie z równań Newtona do wyliczania pól siłowych - uzyskiwanie ewolucji układu. Wykorzystywane m.in. w symulacji białek.

3. Dynamika Browna - odmiana dynamiki molekularnej, symulacja ruchu makrocząsteczek, cząstek koloidalnych bez wchodzenia w oddziaływania między nimi.
4. Metody mezoskopowe - dynamika na sieciach (algorytm Boltzmana) Po wprowadzeniu uproszczeń można badać duże obiekty



Rys. 1.18: Komórka albo jest zajęta merem albo cząstką rozpuszczalnika

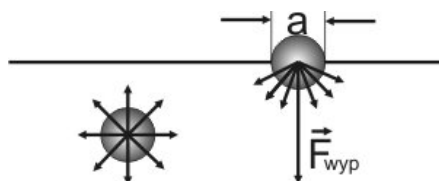
5. DPD - Dissipative Particles Dynamics - zjawisko dyssypacji polega na rozproszeniu energii na ciepło - przez tarcie lub lepkość

## 1.6 Podstawowe zjawiska powierzchniowe

Fizykochemia powierzchni ma bardzo duże znaczenie dla małych układów, gdzie stosunek powierzchni do objętości jest duży.

### 1.6.1 Najważniejsze pojęcia

#### Napięcie powierzchniowe



Rys. 1.19: Siła napięcia powierzchniowego

Wypadkowa siła działająca na cząsteczki wewnątrz cieczy wynosi 0. Dla cząstek znajdujących się na powierzchni siły te nie są zrównoważone ze względu na występowanie granicy - wypadkowa siła jest siłą napięcia powierzchniowego. Siła ta jest równa  $\vec{F} = 2\gamma \cdot l$  (czynnik 2 występuje ze względu na to, że są 2 powierzchnie swobodne) gdzie  $\gamma$  jest napięciem powierzchniowym i  $[\gamma] = \frac{\text{mN}}{\text{m}} = \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ . Cząstka na



powierzchni traci około 50% energii kohezji  $U$  gdzie  $\gamma = \frac{U}{a^2}$  i  $a$  - średnica cząsteczki. Dla cieczy prostych występują jedynie oddziaływania van der Waalsa. Przykładowe wartości parametrów wynoszą wtedy:  $U \approx 25\text{meV}$ ,  $a \approx 3\text{\AA}$ ,  $\gamma \approx 40 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ . Dla częścię spotykanych cieczy wartości napięcia powierzchniowego wynoszą:

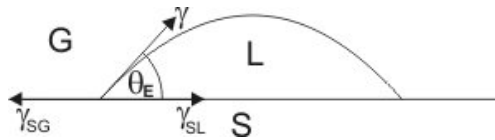
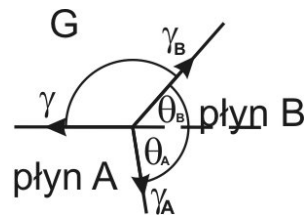
Tabela 1.2: Wartości napięcia powierzchniowego dla wybranych cieczy

Ciecz	$\gamma \left[ \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \right]$
woda <sup>a</sup>	72,6
glicerol	63,4
formamid	58,2
dicykloheksan	32,8
dekan	23,9
heksodekan	27,6
rtęć	486 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> wiązania wodorowe podnoszą wartość  $\gamma$

<sup>b</sup> bardzo duża wartość  $\gamma$  ze względu na występowanie wiązania metalicznego (chmura elektronowa), energia wiązania  $U \approx 0,3\text{eV}$   
Zmiana energii powierzchniowej przy zwiększaniu powierzchni wynosi  $dW = \gamma dA$ , dla dwóch powierzchni:  $dW = 2\gamma dA = 2\gamma l dx$

### Kąt zwilżania

Rys. 1.20: Kąt zwilżania  $\Theta_E$ 

Rys. 1.21: Konstrukcja Neumanna

Kąt zwilżania jest to kąt jaki tworzy powierzchnia cieczy pomiędzy powierzchniami granicznymi ciecz-ciało stałe SL (solid-liquid) i ciecz-gaz LG (liquid-gas). Wartości napięcia powierzchniowego granic SG ( $\gamma_{SG}$ ), SL ( $\gamma_{SL}$ ) i LG ( $\gamma$ ) łączy wzór Younga:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma \cos \Theta_E$$

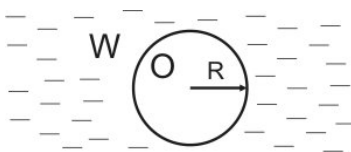
stąd:

$$\cos \Theta_E = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma}$$

W przypadku układu trójskładnikowego z dwoma cieczami (np. olej i woda) możemy utworzyć konstrukcję Neumanna gdzie dodatkowo istnieje warunek  $\gamma + \gamma_A + \gamma_B = 0$  - ze względu na równowagę układu

### 1.6.2 Wpływ krzywizny powierzchni

interface - powierzchnia ograniczająca dwie fazy



Rys. 1.22: Kropla oleju w wodzie

$$\begin{aligned} dW &= -p_0 dV_0 - p_w dV_w + \gamma_{ow} dA \\ dV_0 &= 4\pi R^2 dR = -dV_w \\ dA &= 8\pi R dR \end{aligned}$$

Warunek równowagi  $dW = 0$  - stąd uzyskujemy  $W_{min}$

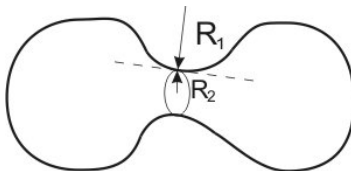
$$\Delta p = p_o - p_w = \frac{2\gamma_{ow}}{R}$$

$\gamma$  decyduje o różnicy ciśnień. Występujący we wzorze czynnik  $1/R$  jest całkowaną krzywizną  $C$  powierzchni.

Wzór Laplace'a na ciśnienie kapilarne  $\Delta p$ :

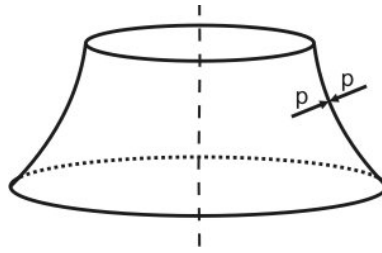
$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Dla dowolnego interfejsu możemy określić 2 promienie krzywizny.  $R$  jest dodatnie,

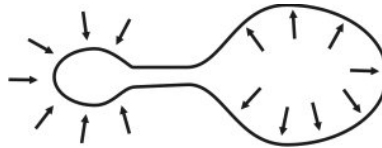


Rys. 1.23: Promienie krzywizny  $R_1$ ,  $R_2$  powierzchni

gdy środek okręgu jest wewnątrz powierzchni. Można pokazać, że  $C$  nie zależy od wyboru powierzchni tnących. Jeżeli prosta normalna jest osią symetrii, to otrzymujemy główne promienie krzywizny



Rys. 1.24: Interfejs o zerowej krzywiznie - błonka mydlana rozpięta na dwóch obręczach kołowych  $\Delta p = 0 \Rightarrow C = 0$



Rys. 1.25: Zmiana wielkości sąsiednich baniek lub ziaren pod wpływem ciśnienia kapilarnego wywołanego różnicą krzywizny interfejsów - proces widoczny podczas rekrytalizacji wtórnej



Rys. 1.26: Zwilżanie włókien polimerowych

### Długość kapilarna

$$\Delta p = \rho g h \quad (h - \text{różnica wysokości})$$

$$\gamma k^{-1} = \rho g h \Rightarrow \text{gdzie } k - \text{długość kapilarna} \quad \text{dla } h = k$$

$$k = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

równanie jest spełnione dla  $S \ll k$  - jak w stanie nieważkości  
 dla  $S \gg k$  bardzo duże znaczenie zaczyna mieć wpływ grawitacji.  
 Dla wody  $k \approx 2,7$  mm

### 1.6.3 Zwilżanie (wetting)



Rys. 1.27: Zwilżanie powierzchni ciał stałych: a - częściowe, słabe, c - zwilżanie całkowite

$S$  - spreading - współczynnik rozprzestrzeniania się kropli (rozpostarcia)

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma)$$

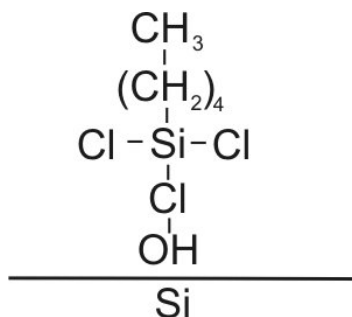
$$S = \gamma (\cos \theta_E - 1)$$

jeżeli  $S < 0 \Rightarrow \theta_E > 0$  - częściowe zwilżanie

jeżeli  $S > 0 \Rightarrow \theta_E \rightarrow 0$  - zwilżanie całkowite

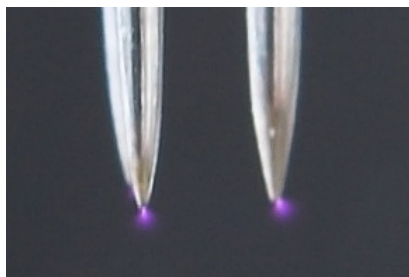
### Kontrolowanie zwilżalności

W przypadku powierzchni metali, szkła i kryształów jonowych energia wiązania i są one dość dobrze zwilżane przez większość cieczy. Dla miękkiej materii (np. plastiki)  $E_w \approx 25 \text{ meV} \Rightarrow$  powierzchnie tych ciał są słabo zwilżalne. Żeby szkło było niezwilżalne możemy pokryć je warstwą fluorowanego chlorosilanu. W ten sposób możemy otrzymać tzw. powierzchnie samoczyszczące - kropelka wody padając na taką powierzchnię nie przylega do niej i zbiera z powierzchni wszystkie zanieczyszczenia. Pokrywając szkło takimi cząstkami można uzyskać powierzchnię równie niezwilżalną



Rys. 1.28: Szkło pokryte warstwą fluorowanego chlorosilanu - cząstki zaadsorbowane są trwale do powierzchni poprzez wiązania z grupą OH

jak teflon. Pokrycia działające na takiej zasadzie służą również do wytwarzania powłok antygrafitti na ścianach budynków. Jeżeli natomiast chcemy powierzchnię niezwilżalną zamienić w zwilżalną (np. w celu pokrycia farbami elementów plastikowych) możemy najpierw pokryć je cienką warstwą metalu. Inną metodą jest zastosowanie wyładowania koronowego nad powierzchnią materiału - bombardujące jony aktywują wtedy niektóre grupy funkcyjne i materiał staje się zwilżalny. Warstwy

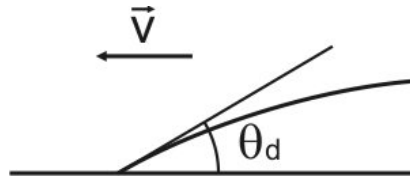


Rys. 1.29: Wyładowanie koronowe powstaje, gdy na powierzchnię ostro zakończonych przewodnika przyłożymy wysokie napięcie - rzędu 11000V

polepszające zwilżanie znane są również wszystkim osobą noszącym okulary - w tym narciarzom jako "anti fogg" - powierzchnia szkła jest słabo zwilżalna przez wodę i gdy chuchniemy na nią tworzą się kropelki widoczne jako mgiełka. Substancją polepszającą zwilżalność może być tutaj skrobia ziemniaczana - jest ona silnie hydrofilowa i po pokryciu nią powierzchni będzie tworzyć się jednolita warstwa wody na powierzchni szkła.

### Dynamika zwilżania

Przez dynamikę zwilżania rozumiemy ruch linii - powierzchni granicznej.



Rys. 1.30: Gdy granica przemieszcza się, ciecz jest popychana i w zależności od kierunku kąt  $\theta_d$  jest większy bądź mniejszy od  $\theta_E$

Poruszając ciecz w lewo - jak na 1.30,  $\theta_d > \theta_E$ ,  
siła kapilarna  $\gamma_{SA} - (\gamma \cos \theta_d + \gamma_{SL}) > 0$ , a prędkość  $v > 0$   
Poruszając ciecz w prawo, kąt  $\theta_d < \theta_E$ ,  $v < 0$

Dla takiego układu możemy zapisać równanie dynamiki zwilżania  $\theta_d = \theta_d(u)$ ,  
 $F_d$  - driving force

$$F_d = \gamma_{SA} - (\gamma \cos \theta_d + \gamma_{SC}) = \gamma(\cos \theta_E - \cos \theta_d)$$

dla małych kątów możemy zastosować rozwinięcie Taylora:

$$F_d = \frac{1}{2}\gamma(\theta_d^2 - \theta_E^2)$$

Istnieje jeszcze siła oporu związana z lepkością - dla małych prędkości możemy założyć przybliżenie liniowe. Wtedy dostajemy równanie fenomenologiczne na  $F_v$ :

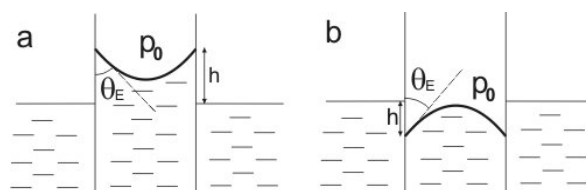
$$F_v \approx \eta \frac{u}{\theta_d}$$

Wtedy możemy przyjąć z warunku równowagi:

$$u \approx v^* \theta_d (\theta_d^2 - \theta_E^2)$$

gdzie  $v^*$  jest charakterystyczną prędkością zwilżania

$$v^* = \frac{\gamma}{\eta}$$



Rys. 1.31: Widoczny na powierzchni menisk wklęsły a i wypukły b

### 1.6.4 Zjawiska kapilarne

#### Rurki kapilarne i zjawisko menisku

Weźmy rurkę o promieniu  $R < k$ . Rozważmy przypadek skrajny - dla zwilżania całkowitego  $\theta_E \rightarrow 0$ . Z równania Laplace'a:

$$p_A - p_0 = -\frac{2\gamma}{R}$$

$$p_A - p_0 = \rho gh$$

$$h = 2\frac{\gamma}{\rho g R}$$

stąd dla wody w rurce o  $R = 0,5\text{mm}$ ,  $\rho = 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  i  $\gamma = 72 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \Rightarrow h \approx 7\text{cm}$

Dla zwilżania częściowego  $\theta_E > 0$

$$R_m = \frac{R}{\cos \theta_E}$$

i otrzymujemy prawo Jourina

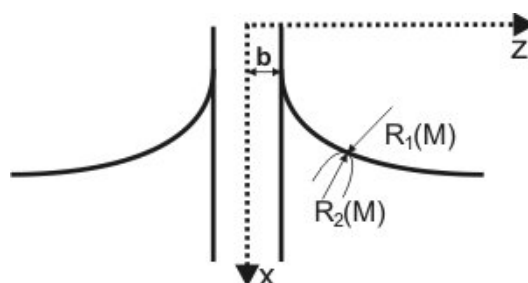
$$h = 2\frac{\gamma \cos \theta_E}{\rho g R}$$

dla  $0 < \theta_E < \frac{\pi}{2}$       $h > 0$      - menisk wklęsły

dla  $\frac{\pi}{2} < \theta_E < \pi$       $h < 0$      - menisk wypukły

Przykładem dla  $h < 0$  są układy szkło-rtęć i teflon-woda

#### Menisk wokół włókna

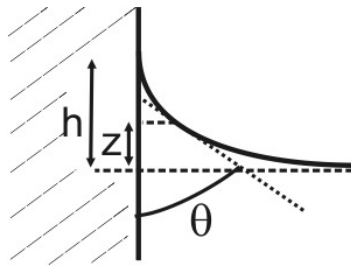


Rys. 1.32: Menisk wokół włókna

Różnica ciśnień kapilarnych na granicy powierzchni wynosi 0 i krzywizna jest zerowa. Pomijając grawitację możemy otrzymać krzywą opisującą kształt powierzchni:

$$z(x) = b \cosh \frac{x}{b}$$

### Menisk przy płaszczyźnie



Rys. 1.33: Powierzchnia menisku przy płaszczyźnie

W tym przypadku ciśnienie hydrostatyczne również równoważy się z kapilarnym i  $C = 0$

$$\frac{\gamma}{R} = -\rho g z$$

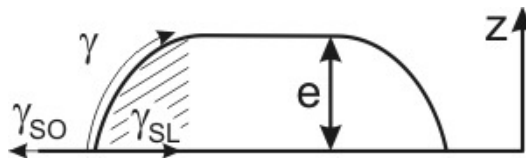
$$\frac{1}{2} \frac{z^2}{k^2} = 1 - \sin \theta$$

Na wysokości  $h$ ,  $\theta = \theta_E$ , dla  $\theta \rightarrow 0$   $h = \sqrt{2}k$

### Kształty kropli

Małe krople  $\rightarrow$  sferyczne

Duże krople  $\rightarrow$  spłaszczenie grawitacyjne

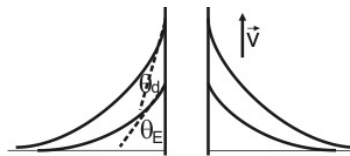


Rys. 1.34: Kropla na powierzchni. Na zakreskowany kawałek działa zarówno siła grawitacyjna jak i kapilarna

$$\begin{aligned}
 p &= p_0 + \rho g z \\
 F &= \int_0^e (p - p_0) dz = \int_0^e \rho g z dz = \frac{1}{2} \rho g e^2 \\
 \gamma_{SO} + \frac{1}{2} \rho g e^2 &= \gamma + \gamma_{SC} \\
 \frac{1}{2} \rho g e^2 = -S \quad \wedge \quad \gamma_{SO} &= \gamma \cos \theta_E + \gamma_{SL} \\
 &\Downarrow \\
 e &= 2k \sin \frac{\theta_E}{2}
 \end{aligned}$$

### 1.6.5 Zwilżanie wymuszone "Forced wetting"

Zwilżanie wymuszone otrzymujemy podczas wyciągania rurki kapilarnej z cieczy. Istnieje pewna prędkość graniczna wyciągania  $v_m$  taka że



Rys. 1.35: Zwilżanie podczas wyciągania obiektu

$v < v_m$  - kąt  $\theta_d$  lekko mniejszy

$v > v_m$  - forced wetting  $\Rightarrow$  całkowite zwilżanie

Zgodnie z relacją Quarre-Petrova

$$v_m \approx v^* \theta_E^3$$

### 1.6.6 Efekt Marangoni'ego



Rys. 1.36: "Tears of wine" - efekt Marangoni'ego na kieliszku wina



W ogólności napięcie powierzchniowe zależy od temperatury i od stężenia roztworu. Gdy występuje gradient temperatury lub stężenia, tworzą się regiony o wyższym  $\gamma_{du\acute{z}e} \rightarrow \gamma^+$  oraz regiony o niższym  $\gamma_{male} \rightarrow \gamma^-$ . Regiony  $\gamma^+$  zaczynają wpływać na  $\gamma^-$  i pojawia się ruch cieczy. Pojawiają się wtedy charakterystyczne wzory na powierzchni. W przypadku wina znane są one jako "tears of wine". Efekt ten stosowany jest m.in. do stabilizacji piany.

## 1.7 Geometria fraktalna

Pojęcie fraktali zostało wprowadzone w 1975 r.<sup>1</sup> przez Benoît Mandelbrota (urodzonego w 1924 w Warszawie). Fraktale mogą opisywać takie struktury, jak:

- linię brzegową
- kształt chmur
- zjawiska turbulencji
- ruchy Browna

### 1.7.1 Samopodobieństwo

Obiekt wykazuje cechy samopodobieństwa jeżeli można go rozłożyć na części które są geometrycznie podobne do całego kształtu. Obiekt wygląda tak samo bez względu na przyjęte powiększenie.

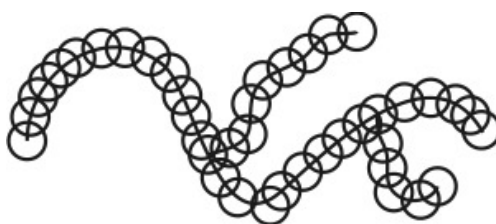
W przyrodzie występują obiekty samopodobne najwyżej do kilku generacji (powiększeń) są to: chmury, rozkład galaktyk, struktura materiałów proszkowych, pumeks, gąbka, drzewa, paprocie i wiele innych.

### 1.7.2 Wymiar fraktalny

Zał.: Każdy punkt obiektu musi być wewnątrz przynajmniej jednej kuli. Kule muszą się wzajemnie przenikać.

W każdym następnym kroku bierzemy coraz mniejsze kule  $r \searrow$ . Po pokryciu całego obiektu dostajemy  $N$  kul o promieniu  $r$ . Otrzymujemy wtedy  $N(r) = N_0 r^{-D}$  gdzie  $D$  jest pokryciowym wymiarem fraktalnym. W geometrii fraktalnej występują również inne pojęcia wymiaru - są to wymiar topologiczny oraz wymiar Hausdorffa i jego szczególne przypadki: wymiar samopodobieństwa, wymiar cyrkłowy i pudełkowy. Jeżeli  $D$  nie jest całkowite, to mamy do czynienia z fraktalami.

<sup>1</sup>Fractals: Form, Chance and Dimension, by Benoît Mandelbrot; W H Freeman and Co, 1977; ISBN 0-716-70473-0



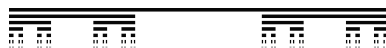
Rys. 1.37: Model wyznaczania wymiaru fraktalnego

$$L \approx N(r) \cdot r \approx N_0 r^{1-D} \quad \text{dł. krzywej fraktalnej - dla } 1 < D < 2$$

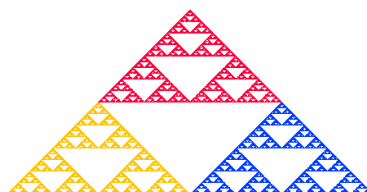
$$S \approx N(r) \cdot r^2 \approx N_0 r^{2-D_s} \quad \text{powierzchnia fraktalna - dla } 2 < D_s < 3$$

### 1.7.3 Fraktale idealne – matematyczne

Rzeczywiste obiekty spełniają warunek samopodobieństwa tylko w sposób statystyczny i w pewnym zakresie skali co najwyżej przez kilka rzędów wielkości. Geometria fraktalna umożliwia opis struktury materiałów o uporządkowaniu między geometrycznym porządkiem a chaosem. W ten sposób można opisywać węgle, sadze, polimery, materiały porowate, gąbki, agregaty cząstek, strukturę kości etc.



Rys. 1.38: Zbiór Cantora



Rys. 1.39: Dywan Sierpińskiego [14]

### 1.7.4 Opis materiałów przy użyciu geometrii fraktalnej

#### Fraktal masowy

Fraktalem masowym nazywamy agregat masowy zbudowany z cząstek połączonych ze sobą.

$$M(r) = M_0 r^{D_m}$$

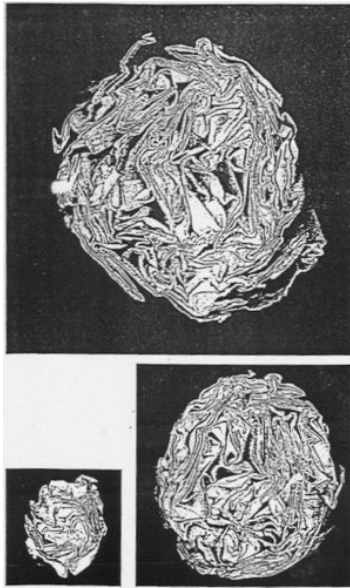
gdzie  $D_m$  - masowy wymiar fraktalny i  $D_m \in (1; 3)$

$D_m = 1$  - włókno - gładka krzywa

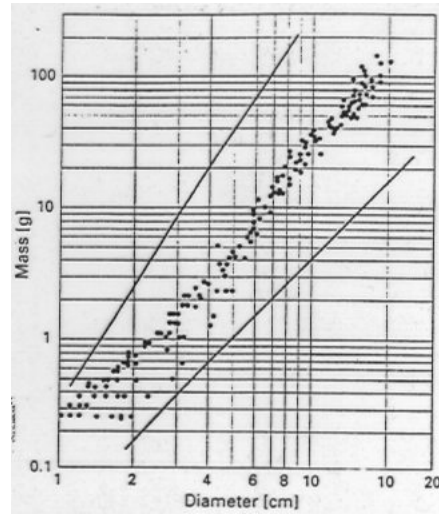
$D_m = 2$  - cienka płytko

$D_m = 3$  - lity materiał

$$\rho_m(r) = \frac{M(r)}{V(r)} \approx r^{D_m-3}$$



Rys. 1.40: Przykład fraktala masowego - kulki papierowe w 3 skalach wielkości



Rys. 1.41: Zmierzona zależność masy od rozmiarów kulek papierowych. Z nachylenia krzywej można odczytać, że wymiar fraktalny  $D_m \approx 2,5$

### Fraktal porowy

Jest to pusta przestrzeń wewnątrz której mamy "negatyw" fraktala masowego

fraktale masowe }  
fraktale porowe } fraktale objętościowe

### Fraktal powierzchniowy

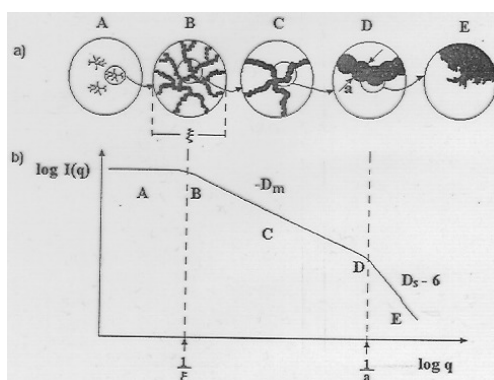
Fraktalami powierzchniowymi są obiekty 2D ograniczone szorstką, pofalowaną powierzchnią.

$$S(r) \approx S_0 r^{D_s} \quad 2 < D_s < 3$$

Dla rzeczywistych fraktali własności fraktalne występują w ograniczonej skali wielkości

$$a < l < \xi$$

gdzie  $a$  - wielkość cząstek, a  $\xi$  - granice rozmiarów próbki dla których materiał staje się jednorodny



Rys. 1.42: Struktura żelu krzemionkowego w różnych skalach wielkości (a) i rejestrowane natężenie niskokątowego rozpraszania (b)

### Samoafiniczność

Samoafiniczność występuje, gdy jeden z wymiarów skaluje się inaczej od pozostałych

$$\begin{aligned}\Delta x &\rightarrow \lambda \Delta x \\ \Delta y &\rightarrow \lambda \Delta y \\ \Delta z &\rightarrow \lambda^H \Delta z \quad 0 < H < 1\end{aligned}$$

Przykładem może być obraz powierzchni łańcucha górskiego - kierunek pionowy jest w nim wyróżniony

## 1.8 Model perkolacji

### 1.8.1 Definicje

Perkolacja jest to proces w którym zbiór początkowo niezależnych obiektów nagle formuje większą strukturę poprzez łączenie, sklejanie, reakcje chemiczne itp. Następuje stopniowy wzrost koncentracji wiązań mikroskopowych czemu towarzyszy gwałtowna zmiana parametrów makroskopowych. Występuje wtedy ostre przejście w którym pojawia się lub znika dalekozasięgowa spójność układu. Parametr przy którym to następuje nazywamy progiem perkolacji  $p_c$ .

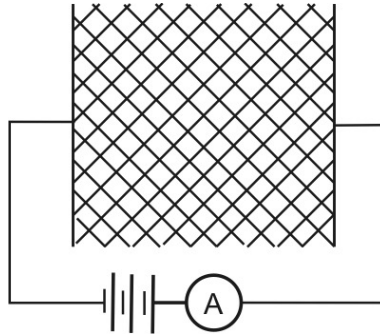
Pojęcie perkolacji zostało wprowadzone w 1957r. przez Bfoadbent'a i Hammerslay'a którzy badali przesączanie się gazów przez materiał porowaty. Pochodzi ono z łaciny i oznacza przesączanie się.

### 1.8.2 Przykłady

- Ciekła żelatyna - po schłodzeniu poniżej  $60^\circ\text{C}$  następuje przejście faza ciekła  $\rightarrow$  faza stała typu żel  $\rightarrow$  zol
- Żywica epoksydowa + utwalacz  $\rightarrow$  twarde ciało stałe

- tynk, zaprawa - po wyschnięciu  $\rightarrow$  ciało stałe (następuje stopniowy wzrost koncentracji wiązań mikroskopowych)

Prostym doświadczeniem pokazującym zjawisko perkolacji jest siatka którą podłączamy do prądu. Przycinamy losowo oczka i mierzymy wartość prądu. Okazuje się,



Rys. 1.43: Doświadczenie z siatką - losowo przecinamy wiązania w siatce i mierzymy natężenie prądu płynącego przez siatkę

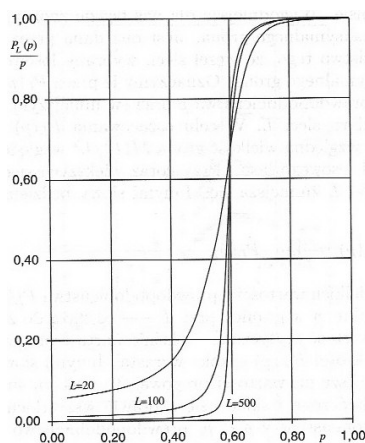
że dla liczby przeciętych oczek  $p = 0,5$  siatka przestaje przewodzić - jest to właśnie próg perkolacji dla tej siatki.

Innym doświadczeniem może być pożar lasu. Możemy do tego celu wziąć prostokątną siatkę o boku  $L$ . Przyjmijmy, że jeżeli drzewo jest w sąsiedztwie von Neumanna<sup>2</sup> z palącym się drzewem, ono również ulega zapłonowi. Początkowo podpalamy jeden z boków całej siatki. Dla takiego układu możemy przedstawić wykres prawdopodobieństwa osiągnięcia przez symulowany pożar drugiego brzegu od prawdopodobieństwa obsadzeń. Dla takiego układu możemy zauważyć, że próg perkolacji  $p_c = 0,6$ . Ponadto ciekawy jest wykres czasu trwania pożaru od prawdopodobieństwa obsadzeń. Może on również odwzorowywać czas przejścia impulsu prądowego przez siatkę omawianą w pierwszym doświadczeniu. Widzimy tutaj osobliwość występującą dla progu perkolacji  $p_c$ . Doświadczenia te pokazują, że zjawisko perkolacji ma dużo wspólnego z przejściami fazowymi. I faktycznie - jest ono przejściem fazowym II rodzaju.

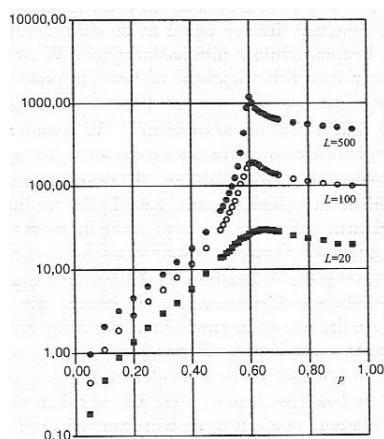
Wyróżniamy następujące typy perkolacji:

- Perkolacja na sieci
  - Perkolacja dla wiązań (pierwszy przykład) - ma ona mniejsze  $p_c = 0,5$
  - Perkolacja dla węzłów (drugi przykład) - ma ona większe  $p_c = 0,6$

<sup>2</sup>sąsiadem kwadratu jest inny stykający się z nim bokiem



Rys. 1.44: Zależność prawdopodobieństwa dojścia pożaru do drugiego boku od gęstości obsadzeń dla kilku długości boku  $L$  [7]



Rys. 1.45: Zależność czasu dojścia pożaru do drugiego boku od gęstości obsadzeń dla kilku długości boku  $L$  [7]

- Perkolacja w układzie nieuporządkowanym - np. kulki wosku na powierzchni wody

Możliwe jest również inne określenie sąsiedztwa - wtedy  $p_c$  będzie miało inną wartość.

### 1.8.3 Parametry

Do opisu zjawiska perkolacji stosuje się kilka parametrów. Pierwszym z nich jest wspomniany próg perkolacji. Dla nielicznych tylko modeli możliwe jest wyznaczenie analityczne wartości  $p_c$ .

Innym parametrem jest wielkość maksymalnego klastra  $M(L)$ . Wygodniejsza do opisu jest znormalizowana wielkość maksymalnego klastra -  $P_L(p)$ . Wyraża on

prawdopodobieństwo tego, że losowo wybrany węzeł sieci należy do maksymalnego klastra. Szczególnie w opisie interesuje nas przypadek graniczny

$$P_{\infty}(p) = \lim_{L \rightarrow \infty} P_L(p)$$

Dla małych  $p$  prawdopodobieństwa  $P$  są zaniedbywalnie małe, natomiast w pobliżu granicy perkolacji następuje gwałtowny wzrost.

Dla układów poniżej progu perkolacji można również wprowadzić średni rozmiar klastra

$$S = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} s^2 n(s)}{\sum_{s=1}^{\infty} s \cdot n(s)}$$

gdzie  $n(s)$  jest liczbą klastrów o rozmiarze  $s$  podzielona przez całkowitą liczbę węzłów w układzie

Innym parametrem dla takich układów jest średnia długość klastra  $\bar{l}$  będąca maksymalną odległością dwóch węzłów w klastrze uśrednioną po wszystkich klastrach dla danego  $p$

Zjawisko perkolacji jest przejściem fazowym II rodzaju i może być opisane za pomocą parametrów krytycznych. Wartość  $P_{\infty}(p)$  można przybliżyć poprzez

$$P_{\infty}(p) \approx (p - p_c)^{\beta}$$

gdzie  $\beta$  jest wykładnikiem krytycznym i dla siatki kwadratowej wspomnianej w drugim doświadczeniu  $\beta = \frac{5}{36}$

Inną wartością znaną z teorii przejść fazowych jest długość korelacji  $\xi$ . Jest ona zdefiniowana jako średnia odległość pomiędzy węzłami należącymi do tego samego grona. Zależność długości korelacji od prawdopodobieństwa obsadzeń można przybliżyć za pomocą funkcji potęgowej

$$\xi \approx |p - p_c|^{-\nu}$$

Wykładnik  $\nu$  dla sieci dwuwymiarowej wynosi  $\nu = 4/3$

Okazuje się, że dla wartości  $p_c$  (i z reguły tylko dla tej koncentracji) układy wykazujące zjawisko perkolacji są fraktalami. Możemy wtedy również określić ich wymiar fraktalny  $D$ . Dla prostokątnej siatki  $D \approx 1,89$  Dla wartości poniżej  $p_c$  wielkość maksymalnego grona zachowuje się jak  $\log(L)$  natomiast powyżej - jak  $L^2$ .

W układach nieuporządkowanych często zamiast progu perkolacji mówimy o krytycznej zawartości objętościowej.

- Dla układów 3D próg perkolacji wynosi około 16%
- Dla włókien  $p_c \approx 2 - 3\%$
- Dla układów 2D  $p_c \approx 40 - 45\%$

Agregacja i wzrost klastrów następuje przez dyfuzję.

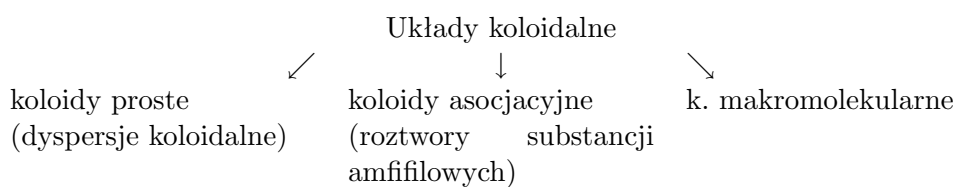
## Rozdział 2

---

# Fizyka układów koloidalnych

---

### 2.1 Opis układów dwuskładnikowych



rozpraszanie w	gazie	cieczy	ciele stałym
gaz	X (mieszanina gazów)	piany	stała piana (beza) komórkowe ciało stałe (styropian) stały żel (aerożel)
ciecz	aerozole (mgła) spray	emulsja (farby, mleko)	żel
ciało stałe	aerozol (zawiesina stała-dym)	zol (pasty) zawiesina suspensja (atrament)	X kompozyt, blenda (opale, perły)

### 2.2 Ogólna charakterystyka koloidów

Koloidem nazywamy układ mikroskopowo niejednorodny w którym jeden ze składników scharakteryzowany jest rozmiarami  $1\text{nm} < d < 1\mu\text{m}$ .

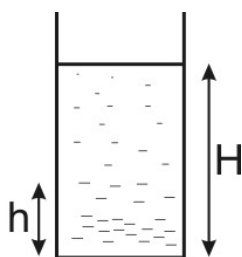
Typowy koloid składa się z dwóch faz - rozpraszającej fazy ciągłej zwanej też



ośrodkiem dyspersyjnym oraz fazy rozproszonej - substancji zawieszonych w ośrodku dyspersyjnym i w nim nierozpuszczalnej. Znaczna część molekuł leży blisko granicy międzyfazowej (interfejsu). Innym typem koloidów są koloidy cząsteczkowe. Fazą rozpraszającą są w nich makrocząsteczki - polimery bądź białka. W koloidach cząsteczkowych nie ma granicy fazowej ponieważ cząsteczki rozproszone mogą przenikać makrocząsteczki.

Agregację cząstek dzielimy na:

- Odwracalną - flokulację  
struktura składa się z faz które się szepiają, ale ruchy Browna mogą je rozerwać
- Nieodwracalną - koagulację  
łączenie się w duże agregaty które wydzielają się z mieszaniny
  - sedymentację - ciężkie cząstki łącząc się ze sobą opadają na dno
  - "creaming" - wydzielanie się fazy na wierzchu



Rys. 2.1: Sedymentacja z koloidu. Im większe cząstki tym większe ruchy Browna - mniejsze cząstki idą do góry, a większe opadają na dno

Rozkład stężenia w sedymentującym koloidzie opisuje równanie

$$c(h) = c_0 \exp\left(\frac{-m^*gh}{kT}\right)$$

gdzie  $c_0$  jest stężeniem przy dnie, natomiast  $m^*$  jest masą efektywną i wynosi

$$m^* = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho. \text{ Jeżeli}$$

$kT > m^*gH$  - emulsja jest stabilna

$kT \ll m^*gH$  - następuje separacja faz, układ rozpada się.

Przykład: przy  $\Delta\rho = 2 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ,  $T = 300\text{K}$ ,  $H = 10\text{cm}$  w zależności od wielkości cząstek:

Dla cząstek o wielkości  $\approx 100\text{nm}$  stosunek koncentracji na powierzchni do koncentracji na dnie wynosi prawie 0

Dla cząstek o wielkości  $10\text{nm}$  stosunek ten wynosi  $\approx 0,88$  - emulsja jest stabilna.

Prędkość sedymentacji zależy od współczynnika lepkości:

$$mg = 6\pi\eta rv$$

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r} = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9\eta}$$

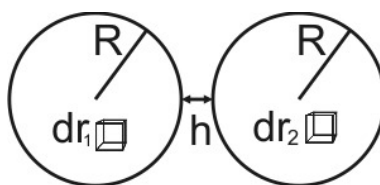
Przykład:

Dla 5% piasku o rozmiarach 125–200nm rozmieszanego w wodzie zawiesina rozpada się po około 1 minucie. Natomiast gdy do wody dodamy gumy ksantanowej (E415) w stężeniu  $2\frac{g}{l}$  zawiesina rozpada się po 6 miesiącach.

## 2.3 Oddziaływania cząstek koloidalnych

### 2.3.1 Siły van der Waalsa

Oddziaływanie van der Waalsa (1.3.1) polega na przyciąganiu się cząstek obojętnych przez oddziaływanie między dipolami. Energia potencjalna cząstek wynosi  $E_p \propto -\frac{1}{r^3}$  a dla dipoli rotujących  $E_p \propto -\frac{1}{r^6}$ . Jeżeli przestrzeń między cząsteczkami nie



Rys. 2.2: Przy oddziaływaniu van der Waalsa zakładamy że cząstki o promieniu  $R$  odległe od siebie o  $h$  mają pomiędzy sobą próżnię

jest próżnią to należy uwzględnić oddziaływania pomiędzy cząstkami wewnątrz kul, a cząstkami wypełniającymi przestrzeń.

$$V = -\frac{A_H R}{12\pi h^2}$$

Do potencjału wprowadza się wtedy stałą Hamakera  $A_H$

materiał	$A_H$ w powietrzu	$A_H$ w wodzie
n- pentan	3,7	0,34
n- dodekan	5,0	0,50
PTFE	3,8	0,33
PS	6,6	1,0
PVC	7,8	1,3
aceton	4,1	—
etanol	4,2	—
woda	3,7	—
metale	30-50	20-40

Jeżeli  $h \ll R$  stosujemy aproksymację Derjaquina

$$V = -\frac{A_H R}{12h}$$

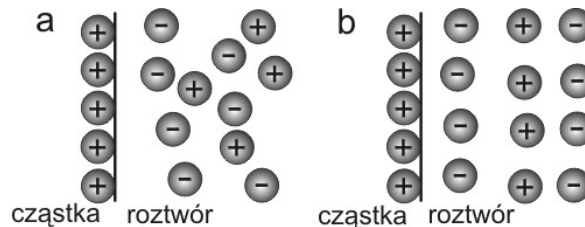
Omawiany model opiera się na przybliżeniu dwóch ciał. Dla większej ilości ciał stosujemy przybliżenie Lifszycy.

### 2.3.2 Elektrostatyczne oddziaływanie warstw podwójnych

- Mamy naładowaną cząstkę koloidalną w roztworze
- Roztwór musi być elektrolitem
- Cząstka naładowana będzie przyciągać jony innego znaku ("counter ions")

Wtedy powstaje "jonowa atmosfera" - elektryczna warstwa podwójna.

Do opisu warstw podwójnych stosowane są dwa modele: Na podstawie modelu



Rys. 2.3: Model dyfuzyjny (a) i model Sterna (b)

dyfuzyjnego możemy napisać równania Gony-Chapmana:

$$C_+ = C_0 \exp\left(-\frac{ze\Phi}{kT}\right)$$

$$C_- = C_0 \exp\left(+\frac{ze\Phi}{kT}\right)$$

$$\rho = ze(C_+ - C_-)$$

gdzie  $C_+$  i  $C_-$  to stężenia jonów, a  $\Phi$  - potencjał elektryczny

Możemy wtedy napisać 1D równanie Poissona

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

Jeżeli temperatura jest wysoka, a elektrolit słabo naładowany możemy zastosować przybliżenie  $\frac{ze\Phi_0}{kT} \ll 1$ , wtedy

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp(-kx)$$

$$k = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i C_i z_i^2}{\epsilon k}} \quad [k] = \frac{1}{\text{m}}$$

gdzie  $k$  jest Debye'owską długością ekranowania i może być stosowana jako miara grubości warstwy podwójnej, a  $\epsilon$  - stała dielektryczna

## 2.4 Wybrane zjawiska w układach koloidalnych

### 2.4.1 Kształt

- 3D - cząstki kulistopodobne (emulsje)
- 2D - cząstki płytkopodobne - grubość pomijalnie mała w porównaniu do pozostałych wymiarów (gliny, glinki, zole)
- 1D - cząstki prętowate (azbest, cement)

### Pomiar cząstek

Licznik Coultera Cząstki z zawiesiną przepycha się przez mały otwór licznika. Na okładki licznika znajdujące się przy otworze przykładamy napięcie - gdy cząstka przechodzi dostajemy impuls. Metoda ta nadaje się dla cząstek o rozmiarach 600nm – 400  $\mu\text{m}$ .

Metody rozproszeniowe - SALS - dla cząstek o rozmiarze 10 – 600nm  
- SAXS, SANS - dla cząstek o rozmiarach 1 – 200nm

Ultramikroskopia 1.4 - nadaje się do badania cząstek o rozmiarach 0,01 – 1 $\mu\text{m}$

### 2.4.2 Efekty elektrokinetyczne

Badane cząstki są naładowane elektrycznie. Oddziałują one ze sobą i z zewnętrznym polem elektrycznym.

### Elektroforeza

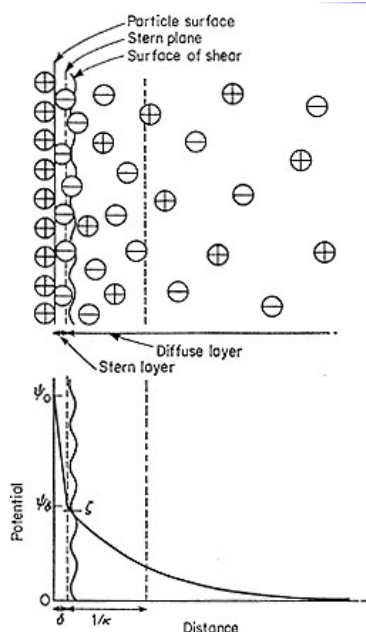
Pole elektryczne wywołuje ruch cząstek. Cząsteczki różnych substancji różnią się zwykle od siebie ruchliwością elektroforetyczną  $\mu \propto \frac{V}{R}$  gdzie  $V$  - ładunek elektryczny cząstki, a  $R$  - jej wielkość. Parametr ten zależy również od kształtu cząstki. Technika ta stosowana jest głównie do wydzielenia DNA, RNA i niektórych białek z komórek.

### Elektroosmoza

Do naczynia przykładamy różnicę potencjałów co powoduje ruch cząstek. Jest on spowodowany istnieniem podwójnej warstwy elektrycznej na granicy cieczy i ścianki kapilary. Ciecz łąduje się w stosunku do ścianek kapilar i po przyłożeniu napięcia cząstki się poruszają. Zjawisko to wykorzystuje się w przemyśle do odwadniania torfu, demineralizacji wody i garbowania skór.

## Potencjał Zeta

[1] Cząsteczki koloidalne rozproszone w roztworze są naładowane elektrycznie ze względu na swoje właściwości jonowe i cechy dipolarne. Powstawanie ładunku (net



Rys. 2.4: Potencjał Zeta [1]

charge) na powierzchni cząsteczki wpływa na dystrybucje jonów w sąsiednim regionie, powodując zwiększoną koncentrację blisko powierzchni jonów przeciwnych (jonów o ładunku przeciwnym do tego, który jest na cząsteczce). Każda cząsteczka rozproszona w roztworze otoczona jest przez jony naładowane przeciwnie, co nazywa się warstwą nieruchomą ("fixed layer"). Na zewnątrz tej warstwy znajdują się zróżnicowane kompozycje jonów o przeciwnych polarnościach, tworząc "chmurę". Dlatego podwójna warstwa elektryczna jest formowana w obszarze na granicy faz cząsteczka - ciecz.

Ta podwójna warstwa składa się z dwóch części: region wewnętrzny, który zawiera jony związane stosunkowo mocno z powierzchnią, oraz region zewnętrzny lub dyfundowany, w którym dystrybucja jonów jest określana poprzez równowagę sił elektrostatycznych i przypadkowy ruch termalny. Dlatego potencjał w tym obszarze spada wraz z odległością od powierzchni do momentu, aż w pewnej odległości osiągnie on wartość zero.

Kiedy napięcie jest aplikowane do roztworu, w którym rozproszone są cząsteczki, cząsteczki są przyciągane przez elektrodę o przeciwnej polarności wraz z warstwą nieruchomą i częścią zdyfundowanej podwójnej warstwy. Potencjał na granicy tych faz (w obszarze między "obwódka" jonów wokół cząsteczki a otaczającym medium), nazywa się potencjałem Zeta.

### Jednostka elektrokinetyczna

Naładowana cząstka koloidalna przeciwważy ładunek gromadzący się wokół niej cząstek cieczy.

#### 2.4.3 Opis efektów elektrokinetycznych

W zależności od rozmiarów cząstek stosujemy dwa modele. Dla małych cząstek  $kR \ll 1$  stosujemy równanie Hiickela, natomiast dla dużych cząstek  $kR \gg 1$  stosujemy równanie Smoluchowskiego.

Wychodząc ze wzoru na siłę w polu elektrycznym

$$\begin{aligned}\vec{F} &= q\vec{E} \\ qE &= 6\pi\eta R u \\ u &= \frac{q}{6\pi\epsilon R}\end{aligned}$$

Potencjał zeta będzie wynosił

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R} - \frac{q}{4\pi\epsilon(R + k^{-1})}$$

W przybliżeniu Hiickela

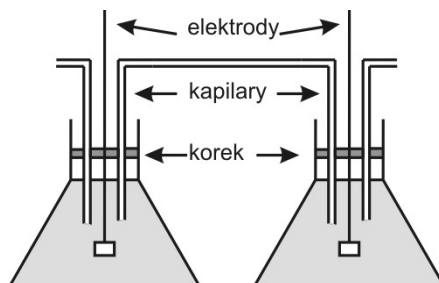
$$\zeta = \frac{3\eta u}{2\epsilon}$$

W przybliżeniu Smoluchowskiego

$$\zeta = \frac{u\eta}{\epsilon}$$

Dla cząstek których nie da się opisać tymi modelami stosuje się teorię Henry'ego

$$\begin{aligned}u &= \frac{2\zeta\epsilon}{3\eta} f(kR) \\ f(kR) &\xrightarrow{kr \rightarrow 0} 1 \\ f(kR) &\xrightarrow{kr \rightarrow \infty} \frac{3}{2}\end{aligned}$$



Rys. 2.5: Aparatura do wyznaczenia potencjału zeta

### 2.4.4 Wyznaczanie potencjału zeta

W urządzeniu elektrolit przepychany jest pod ciśnieniem z jednego pojemnika do drugiego. Pojawia się wtedy prąd strumieniowy - różnica potencjałów sprzeciwiająca się ruchowi elektrolitu. Potencjał ten wynosi

$$\Phi_{str} = \frac{\varepsilon \Delta p \zeta}{\eta k_0}$$

## 2.5 Stabilizacja ładunkowa

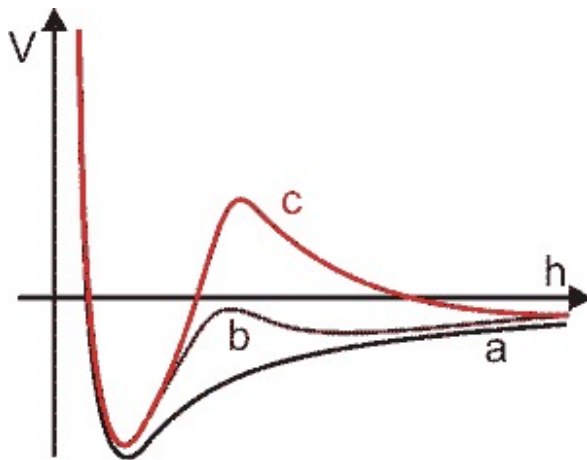
DLVO - akronim od nazwisko Derjaquin, London, Verwey, Overbeck

Przybliżenie to pozwala na uwzględnienie wszystkich sił pomiędzy oddziaływującymi naładowanymi cząsteczkami. Potencjał całkowity zawiera składową odpychającą  $V_R$  (Repulsive) i przyciągającą  $V_A$  (Attractive)

$$V = V_R + V_A$$

Siła działająca na ciało

$$F \stackrel{def}{=} -\frac{dV}{dh}$$



Rys. 2.7: Odległość między cząsteczkami

Rys. 2.6: Zależność potencjału od odległości międzycząsteczkowej w zależności od koncentracji ładunku. Największa koncentracja dla krzywej (a), najmniejsza dla (c)

- W przypadku koncentracji a układ jest niestabilny, cząstki agregują i przeważa przyciągający człon Coulombowski
- Dla koncentracji b mamy przypadek graniczny - flokulację (agregacja graniczna)

- Dla koncentracji  $c$  dyspersja jest kinetycznie stabilna

Dla dwóch cząstek sferycznych energia potencjalna  $V$  wyniesie

$$V = \frac{64\pi Rk_B T c_0 \Gamma_0^2}{k^2} - \frac{A_H R}{12h}$$

$$\Gamma_0 = \operatorname{tgh} \left( \frac{ze\Phi_0}{4k_b T} \right) = \frac{\exp \left( \frac{ze\Phi_0}{4k_b T} \right) - 1}{\exp \left( \frac{ze\Phi_0}{4k_b T} \right) + 1}$$

gdzie  $k$  - Debye'owska długość ekranowania, a  $c_0$  - koncentracja elektrolitu

### kkk - krytyczna koncentracja koagulacji (ang. ccc)

Jeżeli dodajemy elektrolitu, wtedy dyfuzyjna warstwa podwójna oraz zasięg przyciągania cząstek maleje

Gdy  $V = 0$ ,  $F = 0$  oraz  $h = \frac{1}{k}$ , wtedy

$$kkk = \frac{9,85 \cdot 10^4 \varepsilon^3 (k_b T)^5 \Gamma_0^4}{N_A e^6 z^6 A_H^2}$$

gdzie  $z$  - wartościowość jonu elektrolitu

Dla wody w  $T = 25^\circ\text{C}$

$$kkk = \frac{3,84 \cdot 10^{-39} \Gamma_0^4}{A_H^2 z^6} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

## 2.6 Stabilizacja steryczna

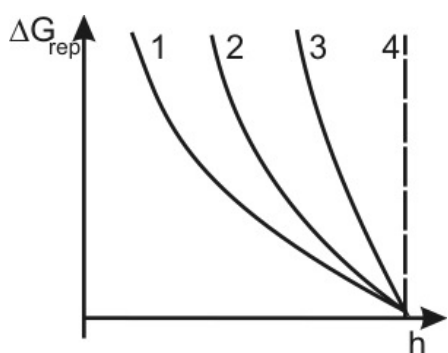


Rys. 2.8: Stabilizacja steryczna - kontakt cząstek koloidalnych jest utrudniony przez łańcuchy grup bocznych

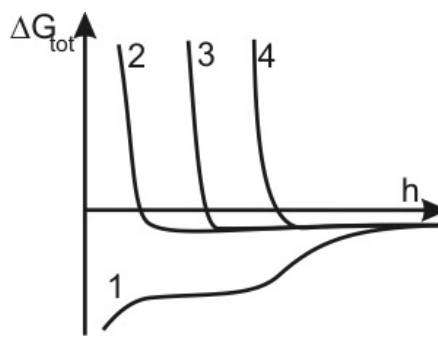
Stabilizacja steryczna ma szereg zalet w stosunku do ładunkowej:

- nie zależy od koncentracji elektrolitu (roztworu)





Rys. 2.9: Zmiana energii swobodnej dla odpychania dla rosnącej gęstości łańcuchów grup bocznych 1 → 4



Rys. 2.10: Zmiana całkowitej energii swobodnej dla rosnącej gęstości łańcuchów grup bocznych 1 → 4. Dla krzywej 1 następuje koagulacja

- jest skuteczna nie tylko w roztworach wodnych (stab. ładunkowa jedynie w rozpuszczalnikach polarnych)
- jest skuteczna w szerokim zakresie koncentracji (stab. ładunkowa jedynie w wąskim zakresie)

## 2.7 Zole

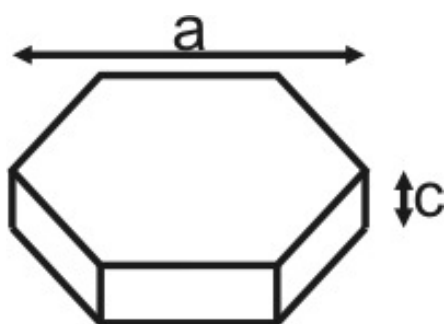
Zolami nazywamy dyspersje stałych cząstek koloidalnych w cieczy.

### 2.7.1 Metody otrzymywania

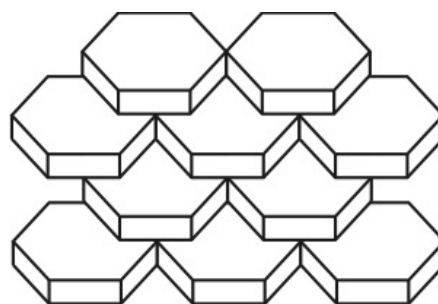
1. Metoda dyspersyjna - ciało stałe jest mechanicznie rozdrabniane (np. mielone) i wprowadzane do cieczy
2. Metoda kondensacyjna
  - Kondensacja chemiczna - cząstki w wyniku reakcji chemicznych sklejają się (np. zole metaliczne)
  - Kondensacja fizyczna - nukleacja metalu
3. Kontrolowana hydroliza

### 2.7.2 Gliny i iły

Gliny i iły są to koloidalne zawiesiny płytkowatych cząstek mineralnych - np. kaolinit. Kaolinit znajduje powszechne zastosowanie w wyrobieniu ceramiki i cegieł. Inne zole naturalne stosuje się jako płuczki w wiertnictwie lub wypełniacze w przemyśle papierniczym i w produkcji farb. Innymi materiałami o strukturze płytkowej są talk i mika.



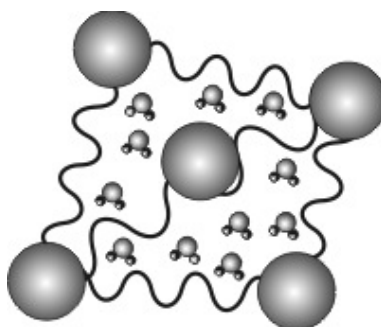
Rys. 2.11: Płytki kaolinitu - stosunek  $\frac{a}{c} \approx 10$  i  $a < 1\mu\text{m}$



Rys. 2.12: Płytki kaolinitu chętnie układają się w warstwy dzięki oddziaływaniom van der Waalsa

## 2.8 Żele

Żel koloidalny jest formowany z zolu, gdy cząstki zolu łączą się tak, że przy pewnej koncentracji połączeń cząstki cieczy są unieruchomione w sieci wiązań. Po przejściu



Rys. 2.13: Budowa żelu - cząsteczki cieczy unieruchomione są w sieci wiązań

zol  $\rightarrow$  żel powstały materiał dla małych naprężeń zachowuje się jak ciało stałe. Przejście to jest związane z sieciowaniem i mostkowaniem. Aby zaszło musi zostać przekroczony próg perkolacji (1.8). Typowym przejściem zol  $\rightarrow$  żel jest tworzenie się galaretki. Przejście to może być odwracalne lub nieodwracalne. Gdy łączącymi cząstkami są micelle, możemy otrzymać fazę kubicznego kryształu micelnarnego

## 2.9 Struktura i właściwości piany

### 2.9.1 Informacje podstawowe

Piana jest dyspersją gazów w cieczach.[5]

Warunkiem powstania piany jest aby ułamek objętościowy gazu był większy od cieczy. Piany tworzą się w mieszaninach cieczy, a nie w czystych cieczach (np. woda + mydło lub inne surfaktanty). Piany powszechnie występują w przyrodzie

i otoczeniu człowieka: są to: piana na piwie, bita śmietana, pianka do golenia, pianki do włosów. Nawet galaktyki w wielkiej skali mają strukturę piany.

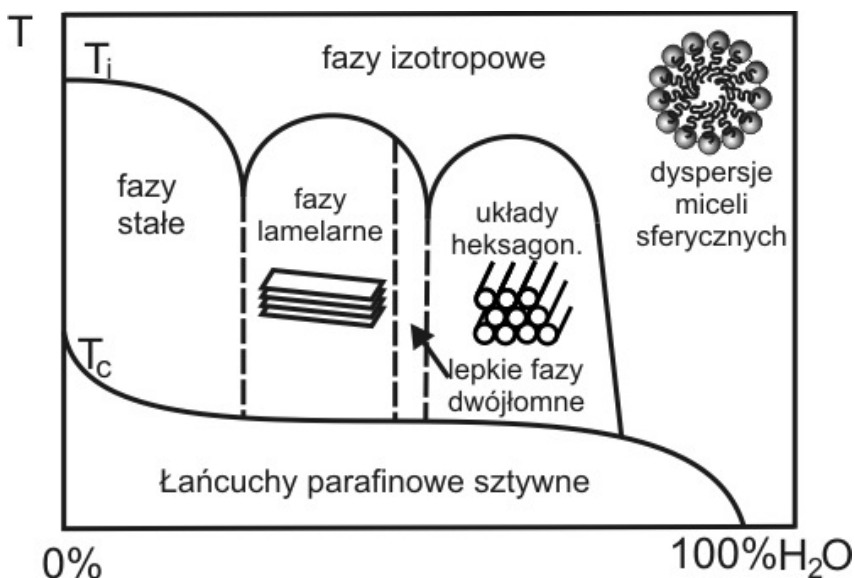
Do powstania piany niezbędne są cząstki amfifilowe: Składają się one z hydrofilowej



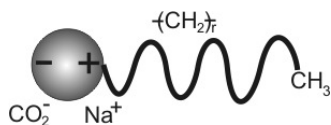
Rys. 2.14: Cząsteczka amfifilowa

główki i hydrofobowego ogonka.

Surfaktant, woda i powietrze tworzą układ trójskładnikowy. W zależności od stężeń poszczególnych składników mogą się tworzyć różne struktury, które możemy przedstawiać na trójkątnym diagramie pokazanym w poprzednim rozdziale 1.17. Układ dwuskładnikowy: mydło - woda może tworzyć następujące struktury w zależności od stężenia i temperatury: Piana jest to układ komórek wielościennych wypełnionych

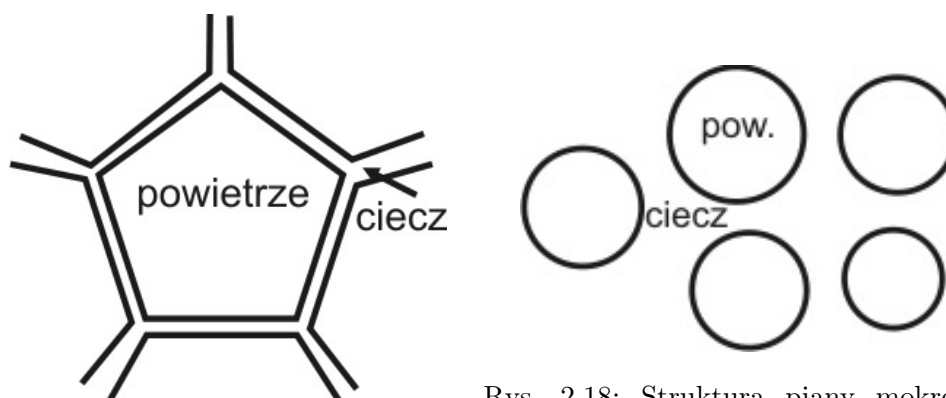


Rys. 2.15: Diagram fazowy dla układu mydło-woda



Rys. 2.16: Budowa cząsteczki mydła

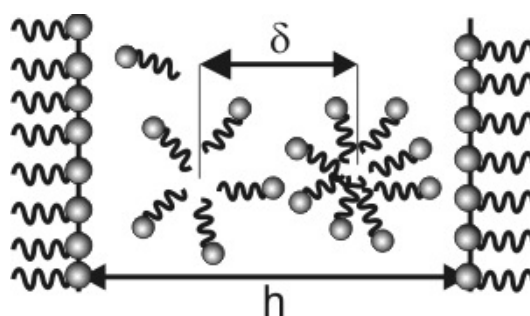
gazem i przedzielonych warstwą wody. Pianę uzyskujemy dla  $\approx 95\%$   $H_2O$  kilku % surfaktanta i dużej ilości powietrza. Skale przestrzenne różnych struktur piany rozciągają się przez 7 rzędów wielkości - od 4nm do 1cm. Błonna mydlana składa się z dwóch monomolekularnych warstw surfaktantów (detergentów) otaczających



Rys. 2.17: Struktura piany suchej - komórki wypełnione gazem oddzielone są cienką warstwą cieczy

Rys. 2.18: Struktura piany mokrej - dużo cieczy, mało powietrza. Pojedyncze bańki są w kształcie sfery

warstwę wody. Taka budowa baniek sprawia, że mała ilość surfaktanta może znacznie zredukować napięcie powierzchniowe. Grubość błony znajduje się w przedziale



Rys. 2.19: Budowa błony mydlanej

$$h \in (4,5\text{nm} - 50\ \mu\text{m})$$

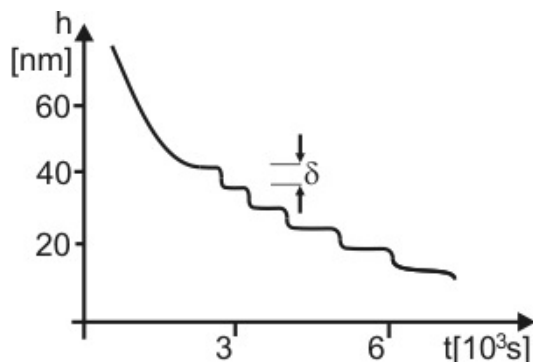
### Wysychanie błony

Istnieją trzy główne procesy rozpadu piany:

1. "drainage" - "drenaż" - ciecz spływa ściankami, błonki zmniejszają grubość i pękają
2. "coarsening" - następuje dyfuzja gazu pomiędzy komórkami piany
3. "film rupture" - pękanie błon

Podczas wysychania błony pojawiają się charakterystyczne tęcze na jej powierzchni - są one efektem interferencji Newtona. Dla późniejszych etapów wy-

sychania pojawiają się ciemne plamki - są to obszary ciemnych błon Newtona o grubości 4,5 nm oraz czarne błony pospolite o grubości 30 nm. Odpowiadają one dwóm minimom potencjału  $V(h)$  określonego w 1941 przez Derjaguin'a i Landau'a. Są to obszary stabilne - błony nie stają się grubsze ani cieńsze. Dzięki dyfrakcji



Rys. 2.20: Zmian grubości błonki w funkcji czasu. Schodki tworzą się gdyż micelle zaczynają się układać w warstwy o okresie  $\delta$ . Piana jest metastabilna

światła laserowego zauważono, że błony zmieniają swoją grubość skokowo. Jest to spowodowane tym, że podczas schnięcia z surfaktanta tworzą się sferyczne micelle oraz układ tworzy całkowitą liczbę miceli. Wysokość schodka  $\delta$  odpowiada odległości między micelami, a każda zmian grubości wiąże się z reorganizacją struktury błonki.

## 2.9.2 Struktura piany wielościennej

### Prawa Plateau

Pojedyncze bąbelki są sferyczne ze względów energetycznych. Dla piany wielościennej chcemy znaleźć kształt powierzchni o minimalnym polu powierzchni przy zadanych warunkach brzegowych  $\frac{s}{V} = \min$ . W sposób empiryczny warunki opisujące kształt stabilnej piany określił w 1873r. Joseph Plateau tworząc 3 prawa Plateau:

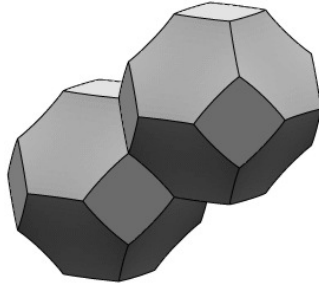
1. 3 ścianki spotykają się pod kątem  $120^\circ$
2. Jeżeli mamy 3 ścianki, to tworzą one ramkę zwaną "brzegiem Plateau"
3. 4 brzegi Plateau zbiegają się do siebie pod kątem  $109,5^\circ$  - kątem tetraedrycznym

Dowód praw Plateau i realizacji  $\frac{s}{V} = \min$  został przedstawiony dopiero 100 lat później w 1976r. przez Jeana Taylora.

### Model Kelvina

W 1887 lord Kelvin postawił zagadnienie - jaki kształt muszą mieć identyczne bąbelki aby wypełnić całą przestrzeń przy  $\frac{S^3}{V^2} = \min$  - jest to problem piany monodispersyj-

nej. Rozwiązaniem jest czternastościan Kelvina posiadający 8 ścian sześciobocznych i 6 ścian kwadratowych. Czternastościany tworzą sieć BCC (wielościan Voronoi jest

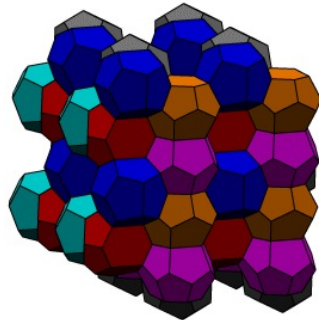


Rys. 2.21: Czternastościan Kelvina

wielościanem Kelvina). Z kolei dla FCC komórką Wignera - Seitz jest 12-ścian rombowy. Takie 12-ściany nie mogą tworzyć piany ponieważ są niezgodne z prawami Plateau. Dla 14-ścianu Kelvina

$$\frac{S^3}{V^2} = 149,4$$

Jednak w 1993 roku Denis Weaire i Robert Phelan udowodnili że istnieje lepsza struktura od czternastościanu Kelvina. Ich struktura złożona jest z dwóch rodzajów

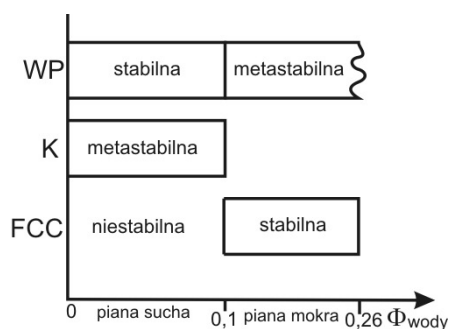


Rys. 2.22: Struktura piany A15 zaproponowana przez Weaire i Phelan'a

komórek: sześciu czternastościanów i dwóch dwunastościanów o takiej samej objętości. Strukturą wyjściową jest struktura A15 ( $\text{Cr}_3\text{Si}$ ). W tej strukturze komórka elementarna składa się z układu 8 takich brył. Dla takiego układu stosunek

$$\frac{S^3}{V^2} = 148,0$$

i jest 0,3% lepszy od czternastościanu Kelvina. Nie ma do tej pory dowodu, że model Kelvina jest optymalny dla komórek o jednym kształcie jak również nie ma dowodu na to, że model WP jest optymalny dla komórek o dwóch rodzajach kształtów. Wszystkie powyższe modele były realizowane dla piany suchej. W przypadku piany mokrej - o odziale objętościowym wody  $\Phi = 0,26$  zagadnienie sprowadza się

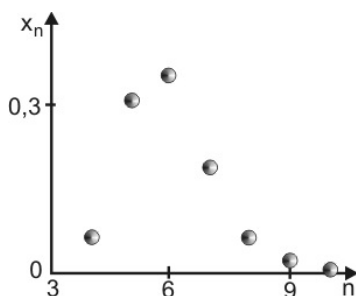


Rys. 2.23: Stabilność piany dla różnych komórek.  $\Phi$  - frakcja objętościowa wody

do problemu sztywno upakowanych kul Keplera-Hales'a. W 1611 roku Kepller zapostulował, że dla sztywnych kul największy współczynnik upakowania wynosi 0,74. Dowód matematyczny został przedstawiony przez Hales'a dopiero w 1998 roku.

### 2.9.3 Ewolucja piany

Teoria opisująca polidispersyjne piany 3D pojawiła się dopiero w 2007r. Lepiej poznane są piany dwuwymiarowe. Rozróżniamy dwa rodzaje piany - polidispersyjną gdzie poszczególne komórki mogą mieć różne objętości i monodispersyjną. Dowód na to, że najkorzystniejszym energetycznie modelem piany monodispersyjnej jest struktura plastra miodu podał w 2001 roku Hales. Dla piany polidispersyjnej Segel w 1996r. podał, że średnia liczba ścian wynosi 6. Na ewolucję piany główny wpływ



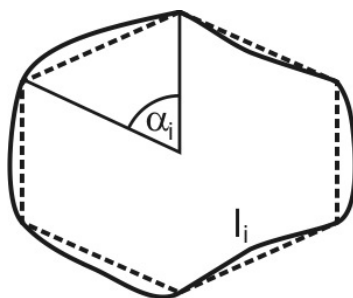
Rys. 2.24: Wynik doświadczenia Segel'a - średnia liczba ścian  $\langle n \rangle = 6$

mają dwa procesy:

1. Dyfuzja gazu z komórki do komórki poprzez ścianki
2. Procesy topologiczne powodujące zmianę liczby boków komórki

Szybkość dyfuzji gazów między komórkami o długości boku  $l_i$  jest proporcjonalna do  $l_i$  i różnicy ciśnień. Różnica ciśnień z prawa Laplace dla  $i$ -tego boku wynosi

$$\Delta p_i = \frac{2\gamma}{R_i}$$



Rys. 2.25: Boki komórki piany ulegają wygięciu pod wpływem różnicy ciśnień

gdzie  $R_i$  jest promieniem krzywizny  $i$ -tego boku.

Jeżeli przez  $S_n$  oznaczymy pole bąbelka o  $n$  bokach, to szybkość zmian  $\frac{dS_n}{dt}$  tego pola wyniesie

$$\frac{dS_n}{dt} = -c \sum_{i=1}^n \Delta p_i l_i = -2c\gamma \sum_{i=1}^n \alpha_i$$

gdzie  $\alpha_i = \frac{l_i}{R_i}$ . Z rozważań geometrii układu możemy pokazać, że

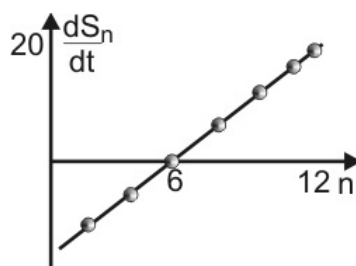
$$\sum_{i=1}^n \alpha_i + n \frac{\pi}{3} = 2\pi$$

Wtedy otrzymamy prawo von Neumanna:

$$\frac{dS_n}{dt} = k(n - 6)$$

gdzie  $k$  jest pewną stałą.

Wnioskiem z prawa von Neumanna jest, że komórki z liczbą boków mniejszą

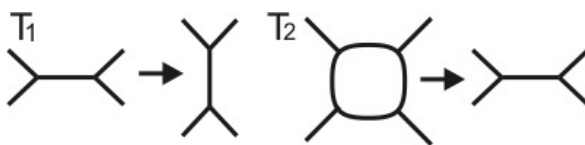


Rys. 2.26: Wynik eksperymentu Glaziera potwierdzający prawo von Neumanna

niż 6 będą się kurczyć, natomiast z liczbą boków równą 7 i większą będą się powiększać. Komórki o liczbie boków równej 6 są stabilne. Prawo von Neumanna zostało potwierdzone ilościowo w 1989 roku w eksperymencie Glaziera.

W procesie ewolucji czasowej piany mają miejsce dwa podstawowe procesy topologiczne: Proces  $T_2$  towarzyszy redukcji liczby boków w komórkach 3, 4 i 5-ściennych. W procesie  $T_1$  dwie komórki tracą jeden bok, a inne zyskują.



Rys. 2.27: Procesy topologiczne  $T_1$  i  $T_2$ 

Ewolucja czasowa średniego pola bąbelka  $\langle S \rangle$  została opisana w 1988 roku przez Mullisa, który dowiódł, że średnie pole rośnie liniowo w czasie, co zostało potwierdzone w doświadczeniu Segala. Mullins założył hipotezę statystycznego samopodobieństwa - rozkład koncentracji n-boków i ich znormalizowane średnie powierzchnie są niezmiennie w czasie. Doświadczenia Sevansa pokazały, że struktura piany skaluje się liniowo z czasem - dla fotografii wykonanych w pewnych odstępach czasu obrazy różnią się tylko skalą.

### 2.9.4 Dygresja matematyczna

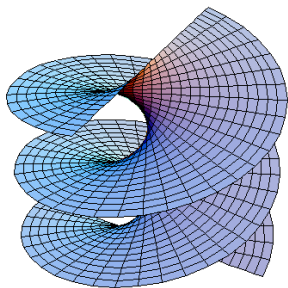
Rozpatrzmy zagadnienie periodycznych powierzchni minimalnych w 3D - jaki będzie miała kształt powierzchnia o minimalnym polu powierzchni przy zadanych warunkach brzegowych. Średnia krzywizna powierzchni minimalnej jest równa 0

$$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 0$$

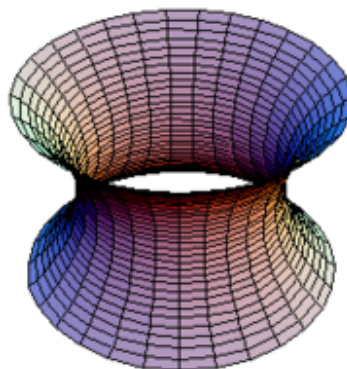
Istnieją trzy podstawowe kształty powierzchni minimalnych:

- Płaszczyzna
- Katenoida (powstała przez obrót krzywej łańcuchowej  $y = \cosh x$  wokół osi  $x$ )
- Helikoida

Możliwe jest ciągłe przejście pomiędzy helikoidą a katenoidą.



Rys. 2.28: Helikoida

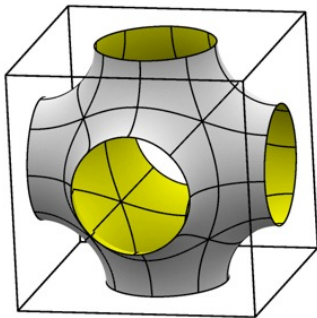


Rys. 2.29: Katenoida

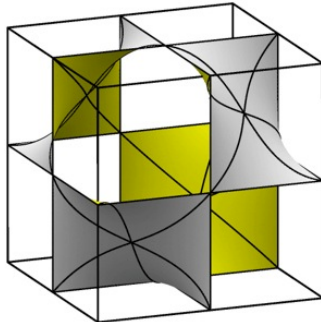
W topologii istnieje pojęcie genus - jest to ilość dziur przypadających na powierzchnię

- genus kuli = 0
- genus torusa = 1
- genus powierzchni Schwarza = 3

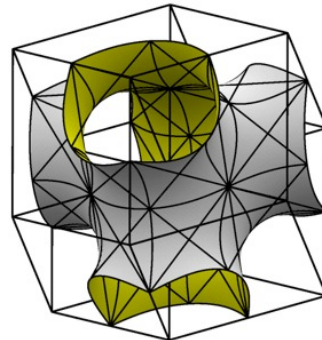
### Periodyczne powierzchnie minimalne[2]



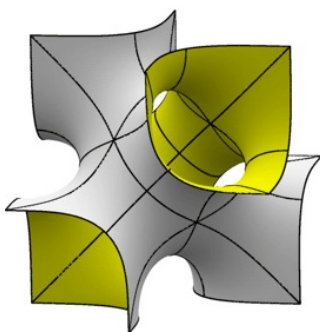
Rys. 2.30: Schwarza P



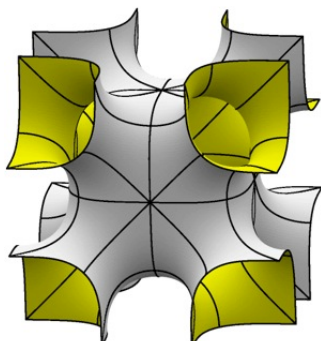
Rys. 2.31: Schwarza D



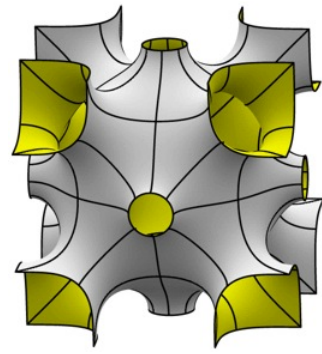
Rys. 2.32: Schwarza D



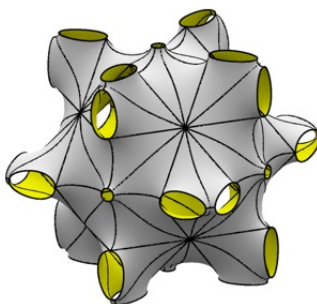
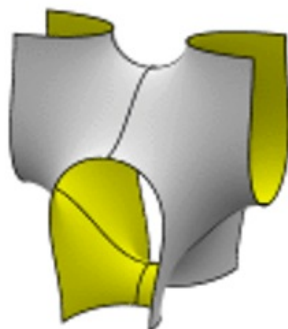
Rys. 2.33: Schoena F-RD



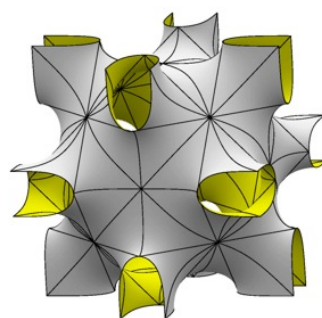
Rys. 2.34: Schoena I-WP



Rys. 2.35: Schoena O,C-TO

Rys. 2.36: Komplementar.  
P

Rys. 2.37: Schoena 12



Rys. 2.38: Neoviusa

## 2.10 Emulsje

Emulsje są dyspersjami dwóch niemieszających się cieczy.

Założmy, że ciecz o objętości  $V$  dzielimy na krople o promieniu  $R$ . Energia swobodna tego procesu wynosi

$$\Delta G = \gamma \frac{3V}{R}$$

Zmniejszanie napięcia powierzchniowego  $\gamma$  powoduje zmniejszanie energii swobodnej  $\Delta G$  i prowadzi do stabilizacji emulsji.

Wyróżniamy dwa typy emulsji:

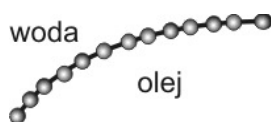
- Makroemulsje - są one termodynamicznie niestabilne
- Mikroemulsje ( $\mu E$ ) - które możemy uczynić stabilnymi

### 2.10.1 Makroemulsje

Przykładem makroemulsji jest mieszanina tłuszczu i wody (o/w, w/o). W makroemulsjach rozmiary cząstek koloidalnych znajdują się w przedziale  $0,1 - 10\mu m$ . Makroemulsje są niestabilne - pozostawione samoistnie ulegają flokulacji, koagulacji lub sedymentacji. Aby je ustabilizować dodaje się emulgatory:

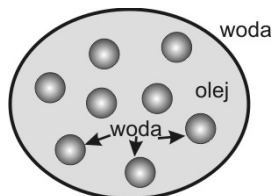
- Surfaktanty
- Proteiny
- Drobne cząstki stałe

Aktywność emulgatorów jest mierzona w skali HLB (Hydrophyl-Lipophyl Balance) i  $HLB \in (0; 20)$ . Stabilność emulsji wzrasta, jeżeli ułamek substancji rozproszonej jest



Rys. 2.39: Cząstki stałe gromadzą się na granicy faz

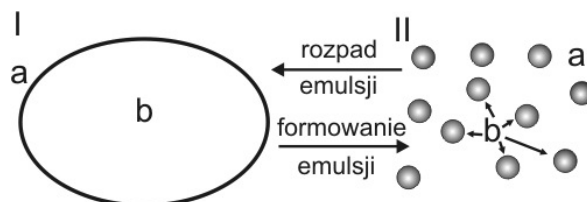
mały. Najtrudniej jest ustabilizować emulsję o równym stężeniu obydwu składników.



Rys. 2.40: Podwójna polidispersja w/o/w (np. farba emulsyjna)

Stabilność emulsji jest największa dla jak najmniejszej polidispersji. Dąży się do wąskiego rozkładu wielkości cząstek.

### 2.10.2 Stabilność emulsji



Rys. 2.41: Formowanie i rozpad emulsji. I - układ dwufazowy, II - emulsja

Niech I będzie układem dwóch rozłącznych faz a i b, natomiast II emulsją fazy b rozproszonej w a. Wtedy energia swobodna

$$G^I = G_a^I + G_b^I + G_{ab}^I$$

przy czym  $G_{ab} = \gamma A^I$ , a  $A^I$  jest powierzchnią graniczną między fazami a i b.

Dla II przypadku z kolei

$$G^{II} = G_a^{II} + G_b^{II} + G_{ab}^{II} - TS^{II}$$

$S^{II}$  jest entropią konfiguracyjną i wynosi

$$S^{II} = -Nk_B \left[ \ln \Phi_b + \left( \frac{1 - \varphi_b}{\varphi_b} \right) \ln(1 - \varphi_b) \right]$$

natomiast  $\Phi_b$  jest ułamkiem objętościowym fazy b

Różnica energii swobodnej wynosi

$$\Delta G = G_{ab}^{II} - G_{ab}^I - T\Delta S = \gamma\Delta A - TS^{II} \approx \gamma A^{II} - TS^{II}$$

ponieważ  $A^{II} \gg A^I$  i  $A^{II} = N4\pi r^2$ .

Dla czystych cieczy  $\Delta G > 0$  - emulsja jest niestabilna.

W przypadku granicznym  $\Delta G = 0$  i

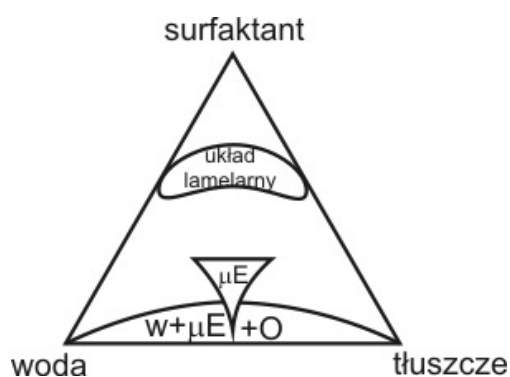
$$\gamma_{kryt} = -\frac{k_B T}{4\pi r^2} \left[ \ln \varphi_b + \frac{1 - \varphi_b}{\varphi_b} \ln(1 - \varphi_b) \right]$$

### 2.10.3 Mikroemulsje

Istnieją dwa rodzaje mikroemulsji:

- Dyspersyjne w których występują stabilne małe krople o rozmiarach 1 – 100 nm
- Struktury dwójciągłe stabilizowane przez warstwę surfaktantów

$$G \approx \gamma \frac{3V}{R}$$



Rys. 2.42: Diagram fazowy układu woda-tłuszcz-surfaktant

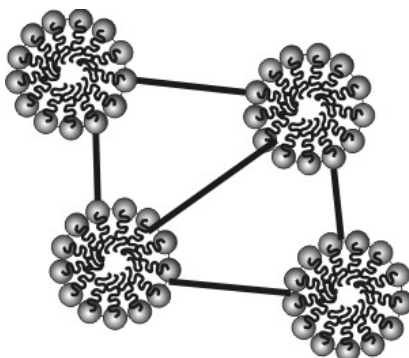
## 2.11 Koloidy w żywności

### 2.11.1 Mleko

Mleko jest klasycznym koloidem - emulsją typu o/w stabilizowaną proteinami. Jego skład w przybliżeniu to

- 86% woda
- 5% laktoza
- 4% tłuszcz
- 4% innych protein
- 1% soli

Kolor mleka wynika z tego, że micelle kazeinowe o średnicy około 100nm silnie rozpraszają światło dając białą barwę cieczy. Micelle te są połączone przez fosforan wapnia. Układy połączone micelami kazeinowymi są bardzo trwałe - umożliwia to

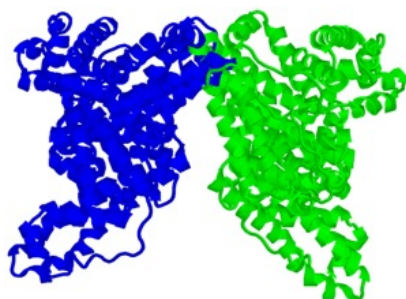


Rys. 2.43: Micelle kazeinowe stabilizowane układami z fosforanu wapnia

pasteryzację mleka. Z mleka wytwarzanych jest wiele innych produktów spożywczych. Masło - zawiera w swoim składzie tłuszcz krystaliczny i amorficzny, krople wody i pęcherzyki powietrza. Sery i jogurty natomiast należą do grupy żeli koloidalnych. Posiadają one sieci agregowane miceli kazeinowych dużych rozmiarów.

### 2.11.2 Piany w żywności

- W przypadku piany piwnej - jest ona stabilizowana proteinami. Producenci różnych gatunków mają w składzie różną ilość białek - stąd niektóre piwa mają "pianę na dwa palce", a w niektórych znika ona już po nalaniu.
- Piana z białek kurzych - również jest ona stabilizowana białkiem - albuminą



Rys. 2.44: Struktura albuminy [14]

Szczególnie ciekawym przykładem jest ciasto. Jest to układ będący jednocześnie pianą, emulsją i złożoną dyspersją koloidalną. Najczęściej składa się z jaj, tłuszczu, mąki i cukru - z tych składników tylko cukier nie jest koloidem (jest kryształem molekularnym). W procesie pieczenia następuje transformacja wszystkich składników w stałą pianę. Kluczowe znaczenie ma tutaj powstawanie pęcherzyków gazu. Proces ten nie został jeszcze w pełni poznany.

### 2.11.3 Lody

Lody są mieszaniną emulsji koloidalnej i piany (ok 50% powietrza). Zawierają one dyspersję tłuszczu (o/w). Lody zawierają bąbelki powietrza o rozmiarach  $\approx 100 - 200 \mu\text{m}$ , cząsteczki lodu  $\approx 50 \mu\text{m}$  oraz emulsję o/w z cukrem i cząsteczkami smakowymi.

#### Gęste dyspersje koloidalne

Latex - zol koloidalny monodispersyjnych sferycznych cząstek polimerowych. Rozmiary tych kulek wynoszą  $\approx 100\text{nm}$ . Występuje on w postaci zoli - jako płyn i żelu - jako kryształ koloidalny - złożony z kuleczek w strukturze gęstego upakowania.



## Rozdział 3

---

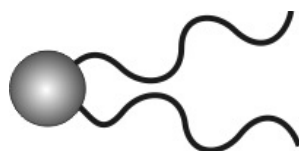
# Fizyka substancji amfifilowych

---

### 3.1 Ogólna charakterystyka

Substancje amfifilowe są to cząsteczki o podwójnej naturze - jedna część jest hydrofilowa, druga część - hydrofobowa. Amfifile dzielimy na dwie grupy:

- Surfaktanty (Surface Active Agent)- mające tendencję do utrzymywania się na powierzchni międzyfazowej dzięki czemu obniżają jej energię powierzchniową
- Lipidy - naturalne substancje; podstawowym typem są fosfolipidy odpowiedzialne za budowę ścian komórkowych. Ich główka jest zbudowana z organicznego związku fosforu i posiadają one dwa hydrofobowe ogonki



Rys. 3.1: Cząsteczka fosfolipidu - posiada ona dwa ogonki hydrofobowe i główkę z organicznego związku fosforu

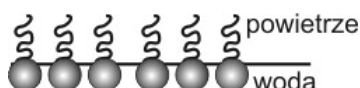
Z kolei surfaktanty możemy podzielić na następujące grupy:

- Surfaktanty niejonowe - część hydrofilowa i hydrofobowa mają podobną budowę chemiczną - krótkie łańcuchy
- Jonowe - gdzie hydrofilowa główka zawiera grupę jonową. Ze względu na jej charakter rozróżniamy surfaktanty jonowe:
  - anionowe



- kationowe
- "zwitterionic" - rozbudowany dwujon o różnych znakach jednocześnie (jon obojnaczy)
- amfoteryczne - ich charakter jonowy zależy od pH rozpuszczalnika - np. DNA

### 3.2 Monowarstwy surfaktantów i filmy Langumira-Blodgett

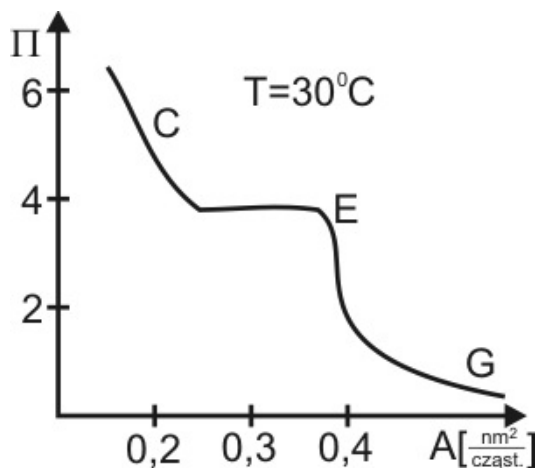


Rys. 3.2: Warstwa surfaktantu na granicy fazowej

Do badania tego typu zagadnień używa się niecki Langumira. Niech  $\Pi$  będzie ciśnieniem powierzchniowym - różnicą napięć powierzchniowych pomiędzy daną koncentracją surfaktantu ( $\gamma$ ), a powierzchnią bez surfaktantów ( $\gamma_0$ ).

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad \left[ \frac{\text{mN}}{\text{m}} \right]$$

Niech  $A$  będzie powierzchnią przypadającą na cząstkę surfaktantu. Wtedy - dla roztworu kwasu n-heksadekanowego  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$  i  $\text{HCl}$  o stężeniu 0,1 mol w temperaturze  $T = 30^\circ\text{C}$  otrzymujemy wykres:

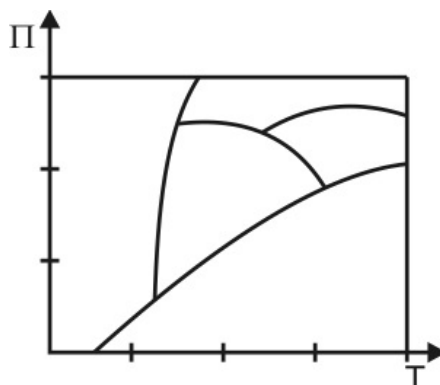


Rys. 3.3: Zależność ciśnienia powierzchniowego  $\Pi$  od  $A$  (pow. na 1 cząstkę)

Na wykresie możemy wyznaczyć trzy obszary:

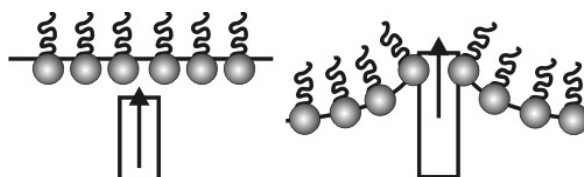
- Obszar G - gdzie  $\Pi A = n_s RT$  - dla dużych  $A$  (małych gęstości) układ zachowuje się jak 2-wymiarowy gaz doskonały

- Obszar E - faza ekspandowana - następuje lokalne nagromadzenie się surfaktantów tworzących wyspy. Występuje tutaj plateau ponieważ wyspy surfaktantów łączą się w większe obszary nie zmieniając wartości ciśnienia powierzchni
- Obszar C - gęste upakowanie cząstek surfaktantu na powierzchni



Rys. 3.4: Wykres fazowy ciśnienia powierzchniowego  $\Pi$  w funkcji temperatury

Technika Langumira-Blodgett służy do depozycji folii molekularnych na podłożu stałym. Szczególną odmianą jest technika "y". Polega ona na powolnym wyciąga-



Rys. 3.5: Technika "y" depozycji warstw surfaktantu na podłożu stałym

niu podłoża z cieczy z warstwą surfaktanta na powierzchni. Dzięki wielokrotnemu wyciąganiu możemy uzyskać wielowarstwę składającą się z kilku warstw surfaktantu. Tą metodą otrzymuje się niektóre czujniki CCD wykonane w technologii elektroniki molekularnej.

### 3.3 Adsorpcja na podłożu stałym

Zakładamy jednorodną warstwę (powierzchnię) taką, że cząstki nie oddziałują między sobą i nie powstaje więcej warstw. Niech  $\Theta$  będzie stopniem pokrycia powierzchni. Wtedy możemy zapisać równanie:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a c (1 - \Theta)$$

gdzie  $k_a$  jest stałą szybkości adsorpcji, a  $c$  - koncentracją cząstek w roztworze. Możemy również zapisać wzór na szybkość desorpcji:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_d\Theta$$

stąd w stanie równowagi

$$\Theta = \frac{k_c}{1 + k_c} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

gdzie  $K$  jest stałą równowagi.

Gdy  $K$  lub  $c$  będzie duże  $\Rightarrow \Theta \rightarrow 1$

Gdy  $c$  będzie małe  $\Rightarrow \Theta = K \cdot c$

Stożek pokrycia powierzchni możemy zapisać jako iloraz

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}$$

Gdzie  $\Gamma$  jest ilością cząstek zaadsorbowanych, a  $\Gamma_{max}$  - ilością cząstek przy maksymalnym pokryciu. Możemy wtedy zapisać **Równanie adsorpcji Langumira**:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{K \cdot c}$$

Rysując wykres otrzymujemy izotermę Langumira  $\frac{1}{\Gamma} \left( \frac{1}{c} \right)$  z której możemy wyznaczyć  $\Gamma_{max}$  i  $K$ .

Entalpia swobodna adsorpcji wynosi

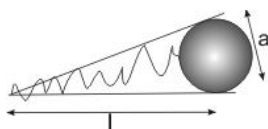
$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K$$

### 3.4 Micelizacja i krytyczna koncentracja micelarna

#### 3.4.1 Zjawisko micelizacji

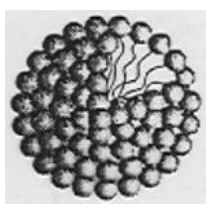
Zjawiskiem micelizacji nazywamy powstawaniem cząstek na granicy interfejsu.

Kształt powstałych struktur zależy od parametrów pojedynczej cząsteczki -  $l$ ,  $a$  i objętości  $V$ . Poza micelami sferycznymi występują również elipsoidalne i pręto-

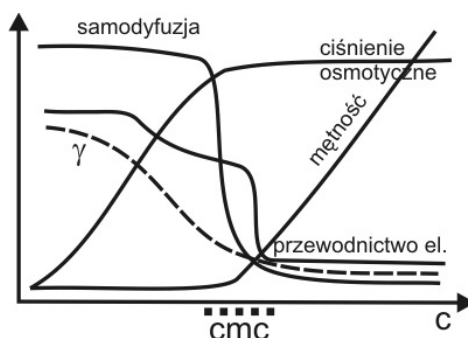


Rys. 3.6: Kształt cząsteczek amfifilowych ma duży wpływ na kształt powstających z nich struktur

we. W zakresie stężeń cmc (critical molecular concentration) ulega zmianie wiele



Rys. 3.7: Micela sferyczna

Rys. 3.8: Zmiana parametrów układu ze stężeniem  $c$  surfaktanta - wszystkie parametry ulegają zmianie w przedziale  $cmc$  - krytycznej koncentracji micelarniej

parametrów układu - samodyfuzja, mętność mieszaniny, napięcie powierzchniowe, przewodnictwo elektryczne surfaktantów jonowych i ciśnienie osmotyczne.

Do opisu zjawisk micelarnych wykorzystuje się relację termodynamiczną:

$$\begin{aligned}
 U &= TS - pV + \sum_j \mu_j n_j = \\
 &= -S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_j n_j^\sigma d\mu_j = 0
 \end{aligned}$$

gdzie  $A$  jest polem powierzchni rozdziału faz, a indeks górny  $\sigma$  oznacza, że dany parametr dotyczy warstwy powierzchniowej. Wprowadźmy pojęcie nadmiaru powierzchniowego

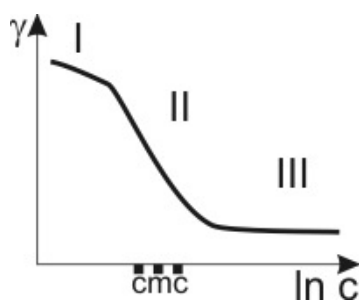
$$\Gamma_j = \frac{n_j^\sigma}{A}$$

który jest liczbą cząsteczek na jednostkę powierzchni. Jeżeli

$$\begin{aligned}
 Ad\gamma + \sum_j n_j^\sigma d\mu_j &= 0 \\
 d\gamma &= - \sum_j \Gamma_j d\mu_j
 \end{aligned}$$

Otrzymamy **równanie adsorpcji Gibbsa**

$$\Gamma_j = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_T$$



Rys. 3.9: Wykres zależności energii powierzchniowej od stężenia

Zależność energii powierzchniowej od logarytmu stężenia ma widoczne trzy obszary:

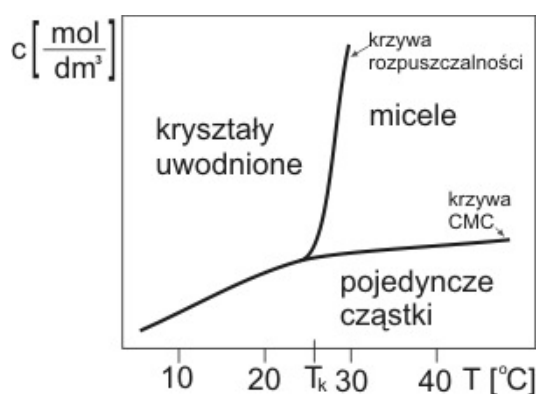
- W I zakresie spełnione jest równanie  $\gamma = \gamma_0 - Kc$ . Ponieważ  $\Pi = K \cdot c$

$$\Pi A = n_s RT$$

układ zachowuje się jak 2D gaz idealny

- W II zakresie mamy  $\Gamma_s = \text{constans}$  - nadmiar powierzchniowy się nasycy - cząstki nie mieszczą się na powierzchni i wchodzą wgłąb
- W III zakresie  $\gamma = \text{const.}$  - na powierzchni nie ma miejsca. Wszystkie kolejne cząstki wchodzą pod spód tworząc micelle.

Zależność stężenia od temperatury pokazuje wykres Krafta

Rys. 3.10: Wykres Krafta  $c(T)$ . Powyżej temperatury Krafta  $T_K$  cząstki już się nie rozpuszczają

### 3.4.2 Modele agregatów

Micelle sferyczne składają się ze stożkowatych cząstek przedstawionych na rys. 3.6. Możemy dla nich określić liczbę asocjacyjną  $p$

$$p = \frac{\frac{4}{3}\pi R_{mic}^3}{V}$$

$$p = \frac{4\pi R_{mic}^2}{a}$$

stąd

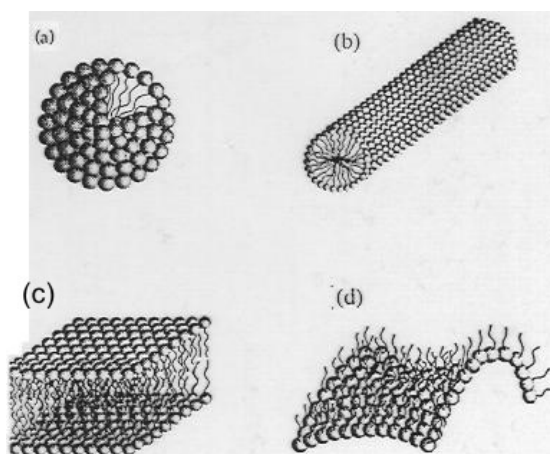
$$\frac{V}{aR_{mic}} = \frac{1}{3}$$

Możemy zatem zapisać warunek na tworzenie się miceli sferycznych

$$\frac{V}{al} \leq \frac{1}{3}$$

W zależności od wartości  $\frac{V}{al}$  możemy otrzymywać różne struktury:

$\frac{V}{al}$	Kształt cząsteczki	Rysunek
$< \frac{1}{3}$	sfera	3.11 (a)
$(\frac{1}{3} - \frac{1}{2})$	cylinder	
$(\frac{1}{2} - 1)$	pęcherzyk, pofalowana warstwa podwójna	3.12, 3.11 (d)
$\approx 1$	układ lamelarny - walec, płaskie warstwy podwójne	3.11 (b,c)
$> 1$	odwrotna lamela	3.14, 3.15



Rys. 3.11: Agregaty cząstek amfifilowych

Wartości  $l$  i  $V$  wynoszą

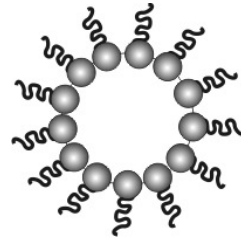
$$l[\text{nm}] = 0,154\text{nm} + 0,127n_c$$

$$V[\text{nm}^3] = 0,027(n_c + n_m)$$

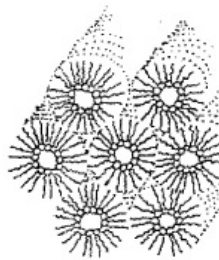
gdzie  $n_c$  - l. atomów węgla, a  $n_m$  - liczba grup metylowych



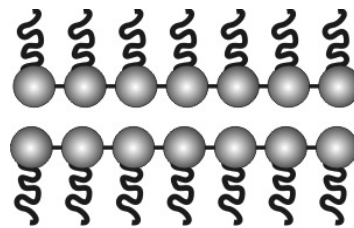
Rys. 3.12: Pęcherzyk - agregat cząstek amfifilowych



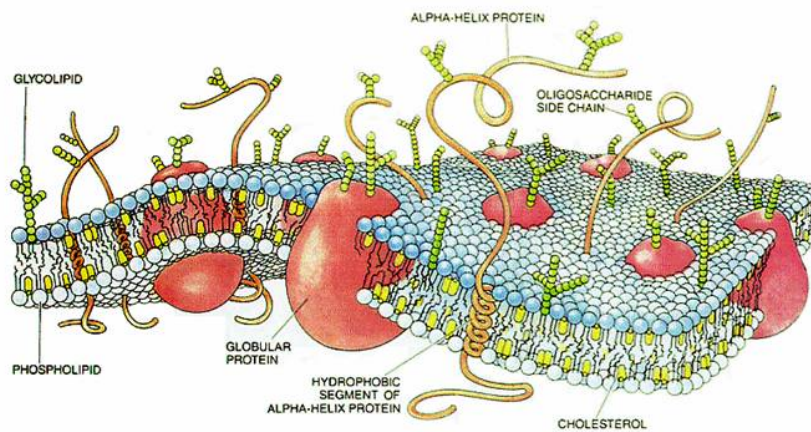
Rys. 3.13: Odwrotna micela sferyczna



Rys. 3.14: Odwrotna warstwa lamelarna - cylindryczna [11]



Rys. 3.15: Odwrotna warstwa lamelarna - cylindryczna [11]



Rys. 3.16: Błona biologiczna jako membrana - podwójna warstwa amfifilowa [3]

## Rozdział 4

---

# Elementy Fizyki Ciekłych Kryształów

---

### 4.1 Mezofazy

Mezofazami nazywamy materiały o własnościach pośrednich pomiędzy cieczą (zdolność płynięcia) a kryształem (uporządkowanie dalekiego zasięgu)

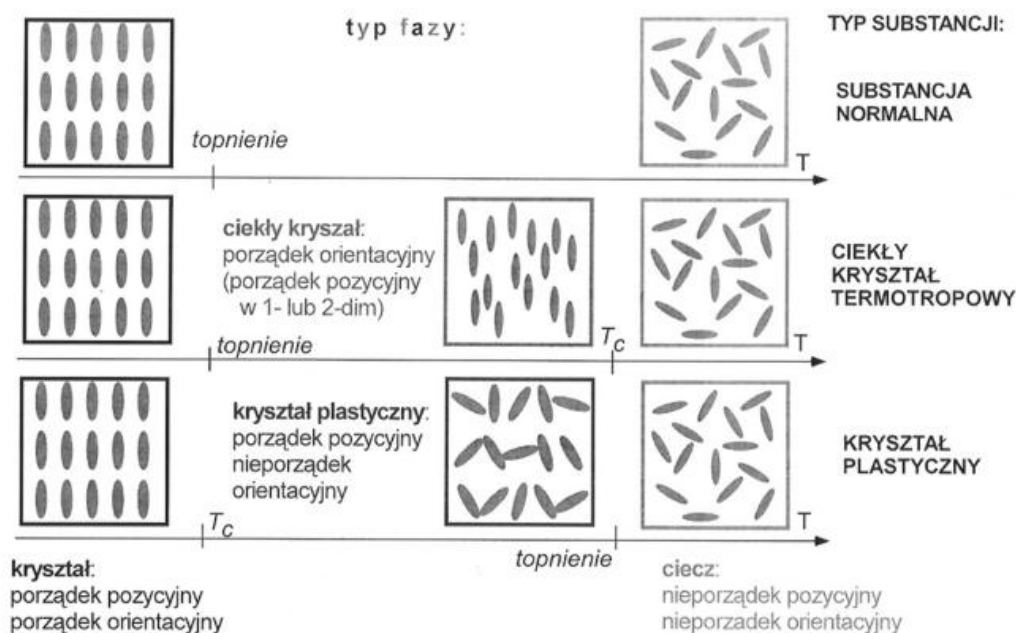
Do najczęściej występujących mezofaz należą:

- Ciekłe kryształy - o których będzie mowa dalej
- Kryształy plastyczne - mają one zablokowaną swobodę przemieszczania się, natomiast mają swobodę rotacji. Ich kształt jest prawie kulisty. Oddziaływania wzajemne są bardzo słabe (np. krystaliczny metan). U niektórych występuje zjawisko nadprzewodnictwa powierzchniowego. Kryształy plastyczne są śliskie, niezwilżalne - dlatego często stosuje się je jako łożyska w mikro- i nanomechanizmach. U niektórych występuje zjawisko fotoluminescencji.
- kryształy condis (conformational disorder) - materiał zbudowany z długich, cienkich, giętkich cząsteczek (np. liniowe węglowodory). Do kryształów condis zalicza się również teflon - w naturalny sposób jego cząstki formują się w długie kolumny. Pod wpływem dużych naprężeń teflon zaczyna płynąć (jest to jedyna metoda jego obróbki). Kryształy condis posiadają dużą anizotropię właściwości optycznych, mechanicznych i elektrycznych.

### 4.2 Ciekłe Kryształy jako odrębny stan materii

Ciekłe kryształy mają charakter cieczy anizotropowej. Istnieją dwie podstawowe metody otrzymywania ciekłych kryształów:

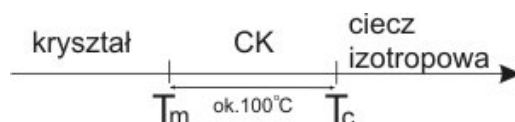




Rys. 4.1: Mezofazy i ich rodzaje uporządkowania

- W rozpuszczalnikach (polarnych) rozpuszczana jest substancja amfifilowa i otrzymujemy materiały liotropowe
- Rozpuszczanie substancji krystalicznych - otrzymujemy ciekłe kryształy termotropowe

Obydwa przejścia fazowe przechodzą w odpowiedniej temperaturze do cieczy izotropowej



Obydwa przejścia fazowe są I rodzaju, są odwracalne i mają histerezę. Zakres temperatur w których występuje faza ciekłokrystaliczna dla różnych substancji waha się w przedziale  $\Delta T = (T_c - T_m) \in (0, 1^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C})$ . Jeżeli chodzi o wartości temperatur przejścia, są substancje, gdzie  $T_m = -50^\circ\text{C}$  i są takie, gdzie  $T_c = 300^\circ\text{C}$ .

### 4.3 Trochę historii

Ciekłe kryształy zostały odkryte w 1888 r przez Friedricha Reinitzera. Zobaczył on pod mikroskopem cieczy wykazujące dwójłomność optyczną (która wynika z uporządkowania krystalicznego). Substancje te w 1899 O. Lehmann sklasyfikował jako nowy nazwał ciekłymi kryształami. W latach 20' XX wieku G. Friedel zajął się klasyfikacją i pomiarem własności optycznych. W rozwój ciekłych kryształów wpisało się również

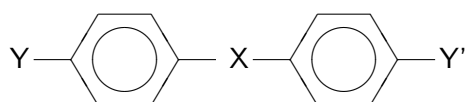
dwóch profesorów AGH. W latach 20' i 30' Mieczysław Jeżewski zajmował się własnościami elektrycznymi i mechanicznymi, natomiast Marian Mięśowicz - anizotropią lepkości. Od jego nazwiska dzisiaj istnieją współczynniki Mięśowicza. Powszechne zastosowanie ciekłe kryształy znalazły w latach 70' głównie jako wyświetlacze. Obecnie znane jest około 8000-10000 różnych związków ciekłokrystalicznych.

## 4.4 Chemiczne i strukturalne własności substancji ciekłokrystalicznych

### 4.4.1 Budowa cząsteczek ciekłych kryształów

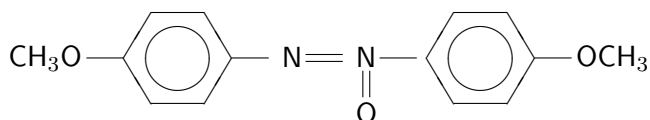
Większość ciekłych kryształów ma podłużny kształt molekuł - występują w postaci mezogenów prętowych. Inną grupę stanowią mezogeny dyskowe mające kształt talerzyków.

Ponad połowa mezogenów prętowych ma postać:

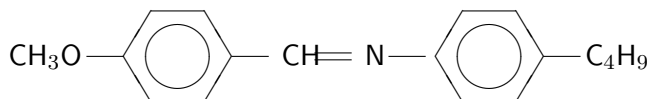


Do najczęściej spotykanych ciekłych kryształów o tej strukturze należą:

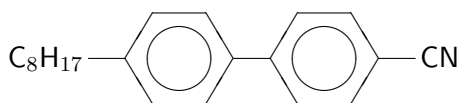
- PAA - para azoksyanizol



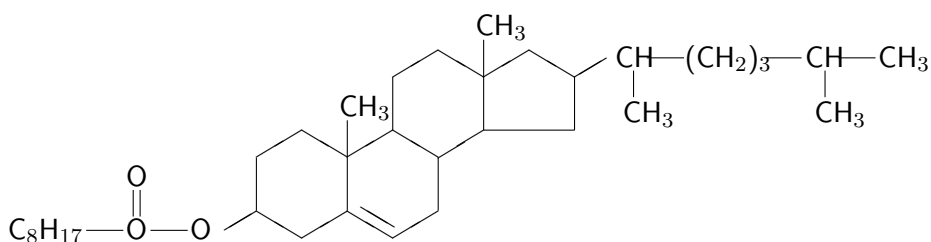
- MBBA - 4-n-butylo-N-(-4-metoksybenzylideno)-anilina



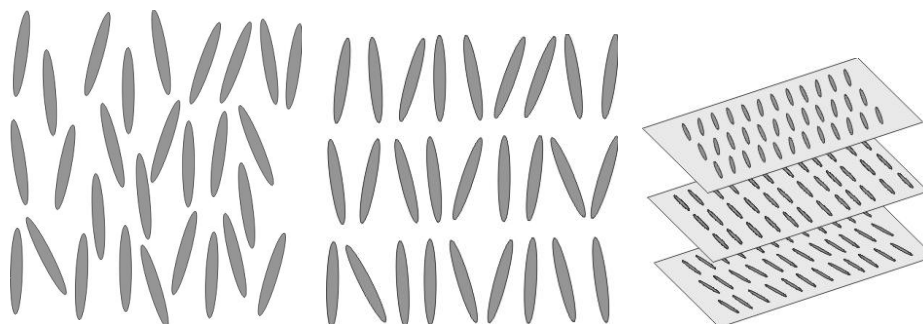
- OCB - oktylocyjanodwufenyl



- CN - pelargonian cholesterylu



#### 4.4.2 Podstawowe typy ciekłych kryształów ze względu na strukturę



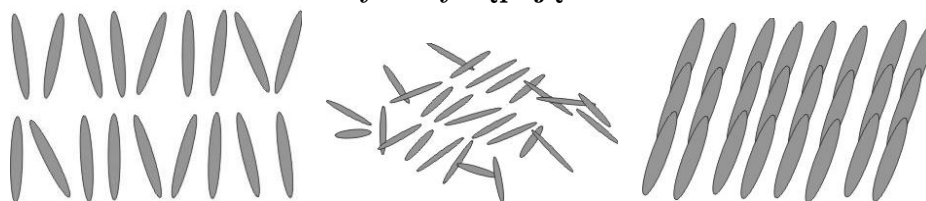
Rys. 4.2: Nematyk - Rys. 4.3: Smektyk - Rys. 4.4: Cholesteryk -  
 uporządkowanie orientacyjne, brak porządku pozycyjnego, 1D porządek pozycyjny, nematyk chiralny

Dla porównania - w przypadku cieczy nie ma ani uporządkowania pozycyjnego, ani orientacyjnego, natomiast w substancjach krystalicznych występuje uporządkowanie pozycyjne trójwymiarowe oraz uporządkowanie orientacyjne.

Cholesteryki mają postać cząstek zorientowanych w jednym kierunku w obrębie warstwy. Kierunek orientacji cząstek obraca się o określony kąt w stosunku do poprzedniej warstwy tak że orientacja zmienia się śrubowo.

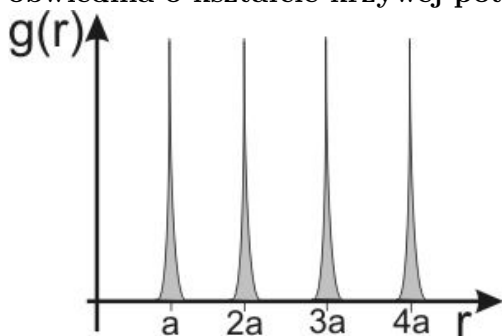
Do opisu orientacji cząstek w obrębie warstwy używa się direktora (ang. director). Kierunek wektora  $\vec{n}$  jest zgodny z osią mezomera prętowego. W dyfrakcji

Ponadto smektyki występują w trzech odmianach:

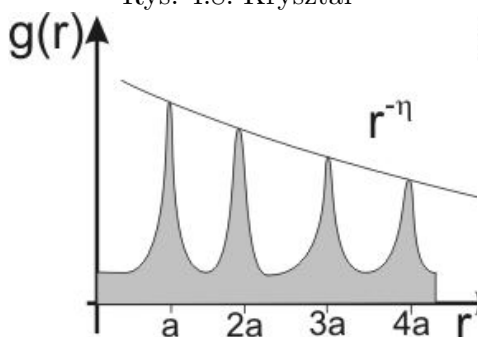


Rys. 4.5: Smektyk A - Rys. 4.6: Smektyk B - Rys. 4.7: Smektyk C -  
nieuporządkowana war- uporządkowane klasterki nachylone w sto-  
stwa sunku do warstwy

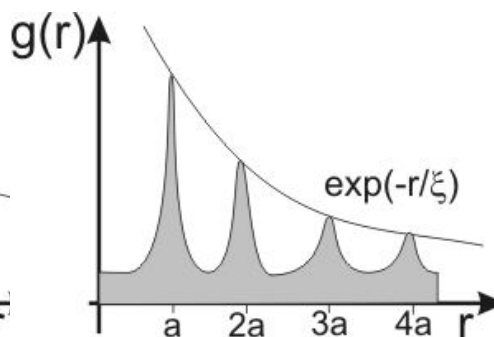
Radial Distribution Function  $g(r)$  dla substancji krystalicznych i ciekłokrystalicznych. W przypadku ciekłych kryształów widoczna jest obwiednia o kształcie krzywej potęgowej lub eksponencjalnej.



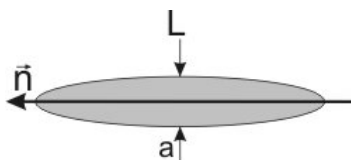
Rys. 4.8: Kryształ



Rys. 4.9: Smektyk  $\eta$  - wykładnik  
porządku  $\in (0, 1 - 0, 4)$



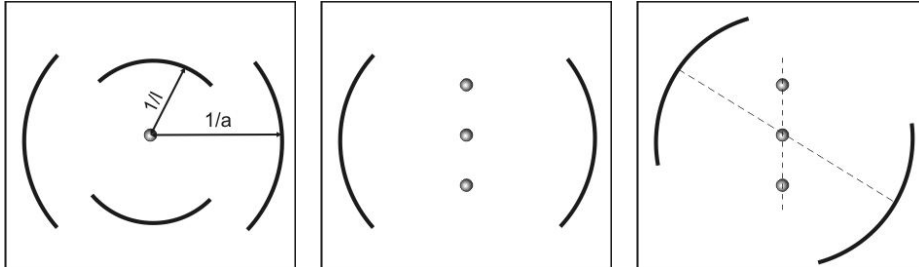
Rys. 4.10: Nematyk



Rys. 4.11:  $\vec{n}$  - dyrektor

Lauego różnice w strukturze cząstek widoczne są pod postacią różnej symetrii widm. Możliwe jest również wyznaczenie średniej odległości międzycząsteczkowej  $a$  i wielkiego okresu  $L$ . Inną metodą identyfikacji struktur ciekłokrystalicznych są

#### Lauegramy różnych struktur ciekłokrystalicznych



Rys.  
Dyfraktogram  
nematyku

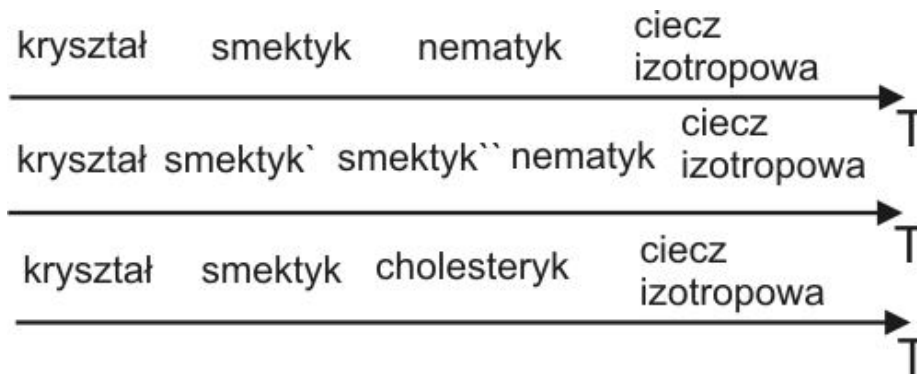
4.12: Rys.  
Dyfraktogram  
smektyku A

4.13: Rys.  
Dyfraktogram  
smektyku C -  
direktor pochylony do  
płaszczyzny smektyku

pomiary transmisji spolaryzowanego światła - próbkę umieszczamy pomiędzy dwoma polaryzatorami.

#### 4.4.3 Polimezomorfizm

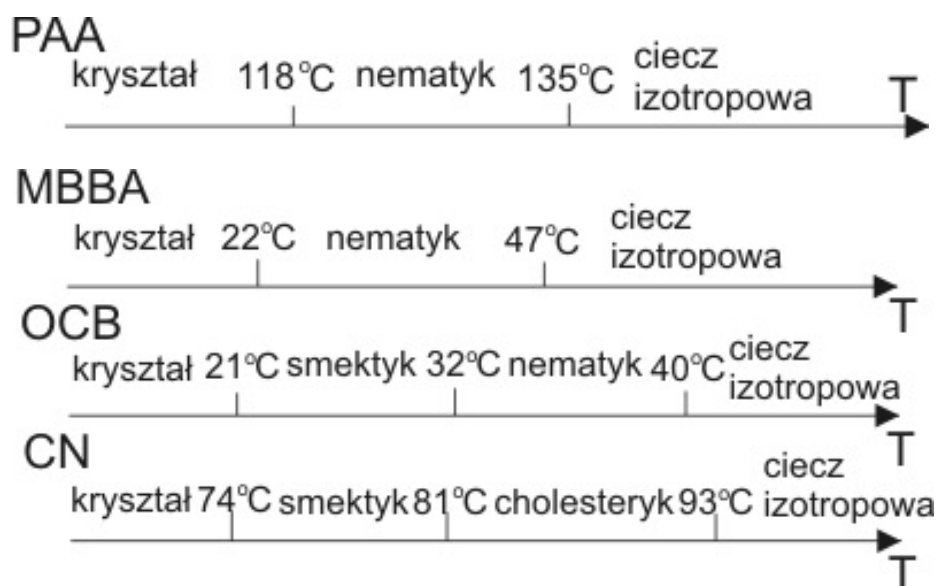
W ciekłych kryształach wraz ze zmianą temperatury następują przejścia pomiędzy różnymi wymienionymi wcześniej strukturami. Występowanie pewnej sekwencji faz nazywamy właśnie polimezomorfizmem. W jednej substancji nigdy nie występują



Rys. 4.15: Przykładowe sekwencje faz w ciekłych kryształach

razem fazy nematyczna i cholesteryczna.

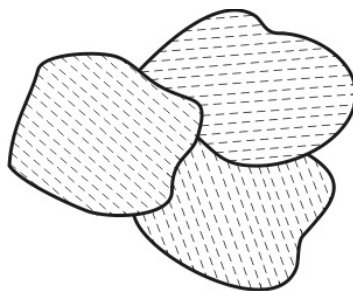
W ciekłych kryształach pojawiają się również charakterystyczne dla nich defekty - dysklinacja - jest to nieciągłość orientacji direktora.



Rys. 4.16: Sekwencje faz w najczęściej spotykanych ciekłych kryształach

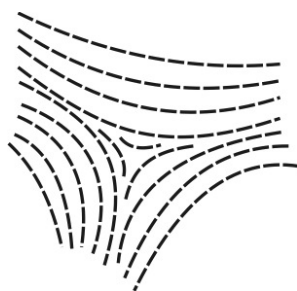
#### 4.5 Model domenowy a model ośrodka ciągłego

**Model domenowy** Podstawowym założeniem modelu jest istnienie mniej lub bardziej uporządkowanych domen. Rozmiary domen wynoszą około  $500nm$  - są one porównywalne z długością fali światła widzialnego co sprawia, że domeny silnie rozpraszają światło - ciekłe kryształy są mętne. W każdej domenie jest dobrze określony kierunek orientacji za pomocą wektora tego kierunku - direktora. Model ten najlepiej opisuje ciekłe kryształy w fazie smektycznej.



Rys. 4.17: Domeny występujące w fazie smektycznej

**Model ośrodka ciągłego** Jeżeli cząsteczki mogą przechodzić pomiędzy domenami, granice domen są bardzo rozmyte. Układ jest wtedy lepiej opisywany przez model ośrodka ciągłego. Model ten najlepiej nadaje się do opisu ciekłych kryształów w fazie nematycznej.



Rys. 4.18: Model ośrodka ciągłego

Cząstki w ciekłym kryształach odchylają się od osi direktora o pewien kąt  $\Theta$ . Do opisu uporządkowania struktury możemy wprowadzić parametr  $S$  - stopień uporządkowania orientacyjnego

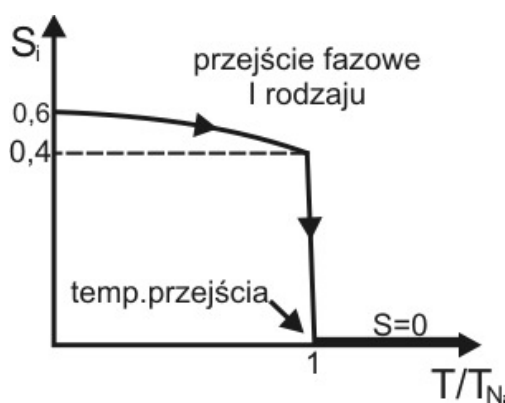
$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle$$

Dla pełnej izotropii  $S = 0$  i  $\langle \cos^2 \Theta \rangle = \frac{1}{3}$ . Natomiast dla pełnego uporządkowania  $\langle \cos^2 \Theta \rangle = 1$  i  $S = 1$ . Typowe wartości  $S$  zawierają się w przedziale  $S \in (0, 4; 0, 7)$ . Jeżeli określimy funkcję rozkładu molekuł  $f(\Theta)$  to frakcja molekuł zorientowana pod kątem  $\Theta$  do direktora wyniesie  $f(\Theta)d\Theta$  i możemy określić stopień uporządkowania orientacyjnego za pomocą równania

$$S = \int_0^\pi \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} f(\Theta) d\Theta = \langle P_2(\Theta) \rangle$$

Wartość  $S$  możemy wyznaczyć z pomiarów dwójtomności -  $S$  jest proporcjonalny do współczynnika załamania promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego. Można ją również wyznaczyć z badań NMR lub neutronowych.

Możemy pokazać również zależność  $S$  od temperatury



Rys. 4.19: Zależność temperaturowa współczynnika  $S$  dla kryształu PAA. Poniżej temperatury przejścia zachodzi zjawisko samoorganizacji

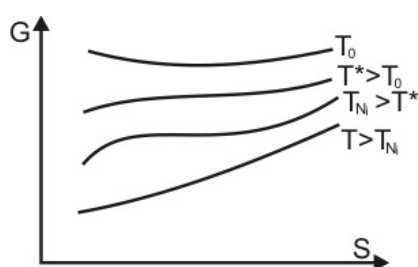
Zjawisko samoorganizacji najlepiej opisują dwie teorie:

- Teoria Maiera - Saupe'go (trudniejsza)
- Teoria Landau'a - de Genne'a (łatwiejsza)

Entalpię swobodną możemy przybliżyć funkcją

$$G(S, T) = G_0 + b(T - T^*)S^2 - C_3S^3 + C_4S^4$$

Współczynniki  $b$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  są stałymi materiałowymi i uzyskujemy je z dofitowania.  $T^*$  jest temperaturą graniczną - można ją zmierzyć z natężenia światła rozproszonego  $I \propto (T - T^*)^{-1}$  przy  $T > T_{N_i}$

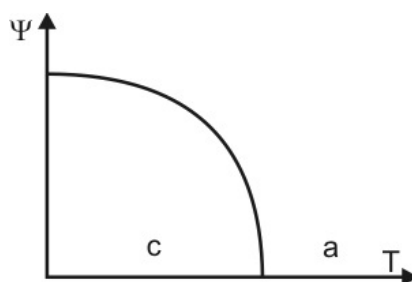


Rys. 4.20: Wykres zależności entalpii swobodnej od temperatury dla nematyków

Wyniki teorii Landau'a - de Genne'a

1.  $S(T_{N_i}) = \frac{C_3}{2C_4}$
2.  $T_{N_i} = T^* + \frac{C_3^2}{2bC_4}$
3. Otrzymujemy pełne wyrażenie na  $S(T)$

Inny parametr porządku  $\Psi$  możemy określić dla smektyków. Przy przejściu pomiędzy smektykiem C  $\rightarrow$  A, będącym przejściem II rodzaju, otrzymujemy wykres

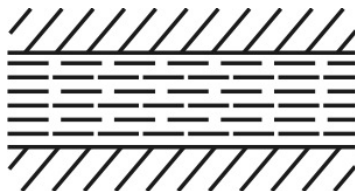


Rys. 4.21: Zmiana parametru porządku  $\Psi$  przy przejściu Smektyk C  $\rightarrow$  Smektyk A



## 4.6 Przykłady tekstur molekularnych w ciekłych kryształach

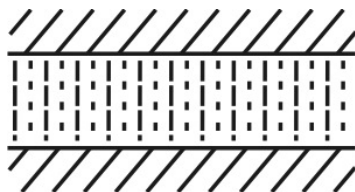
A Tekstura planarna - cienka warstwa nematyka pomiędzy dwoma płytkami Przy



Rys. 4.22: Tekstura planarna nematyka

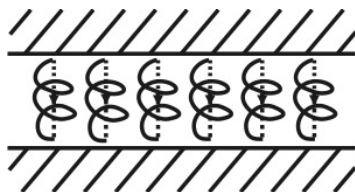
obrocie górnej płytki wokół osi z o kąt  $\varphi$  otrzymamy skręcony nematyk. Anizotropia może być łatwo zmierzona przez proste operacje makroskopowe.

B Tekstura homeotropowa - dyrektor prostopadły do warstwy



Rys. 4.23: Tekstura homeotropowa

C Tekstura Granjeana - występuje wśród ciekłych kryształów cholesterycznych. Następuje tutaj reorientacja kryształu wzdłuż śruby o osi prostopadłej do płaszczyzny warstwy



Rys. 4.24: Tekstura Granjeana

D Tekstura wachlarzowata

E Tekstura Schlieren'a

F Tekstura nitkowata

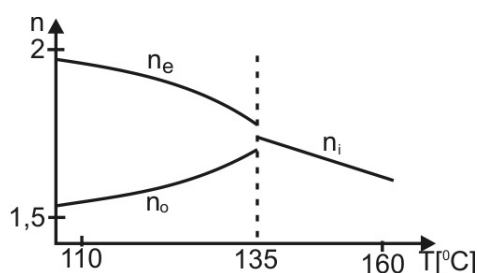
## 4.7 Optyczne własności ciekłych kryształów

Ciekłe kryształy są jedynymi cieczami wykazującymi dwójłomność optyczną. Nematyk o strukturze planarnej zachowuje się jak kryształ jednoosiowy. Współczynnik załamania światła zależy od kierunku drgań wektora  $\vec{E}$  względem osi optycznej ciekłego kryształu.

- gdy  $\vec{E} \parallel$  do osi opt.  $\rightarrow$  powstaje promień nadzwyczajny (extraordinary)  $n_e$
- gdy  $\vec{E} \perp$  do osi opt.  $\rightarrow$  powstaje promień zwyczajny (ordinary)  $n_o$

jeżeli  $n_e - n_o > 0$  - kryształ jest optycznie dodatni (nematyki, smektyki)

jeżeli  $n_e - n_o < 0$  - kryształ jest optycznie ujemny (cholesteryki)



Rys. 4.25: Przejście ciecz aktywna/nieaktywna optycznie dla PAA

$$S \propto \Delta n = n_e - n_o$$

Typowy ciekły kryształ wykazuje skręcenie  $\approx 15^\circ$  na 1mm. W przypadku ciekłych kryształów cholesterolowych skręcenie dochodzi nawet do  $\approx 10000^\circ$  na 1mm. Aktywność optyczną łatwo jest kontrolować przez pH, temperaturę, pole elektryczne i magnetyczne.

Selektywne odbicie od powierzchni ciekłych kryształów cholesterolowych Jeżeli długość skoku śruby jest równa długości fali świetlnej, to padające światło rozszczepia się na barwy - fale załamują się pod różnymi kątami.

## 4.8 Anizotropia diamagnetyczna i dielektryczna ciekłych kryształów

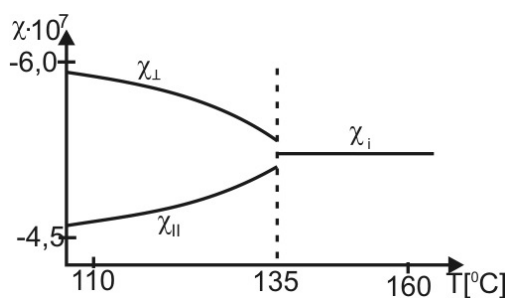
### 4.8.1 Anizotropia diamagnetyczna



Zewnętrzne pole magnetyczne indukuje prąd płynący w pierścieniu fenylowym. Pierścień "chce uciec z pola" i ustawia się równoległe do pola  $\vec{B}$ .

Miarą anizotropii podatności magnetycznej jest

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$$



Rys. 4.26: Zależność temperaturowa anizotropii magnetycznej w PAA

### 4.8.2 Anizotropia dielektryczna

Miarą anizotropii dielektrycznej jest

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$$

jeżeli  $\vec{p} \parallel$  do osi cząsteczki  $\rightarrow \Delta\varepsilon > 0$  (OCB)

jeżeli  $\vec{p} \perp$  do osi cząsteczki  $\rightarrow \Delta\varepsilon < 0$  (PAA, MBBA)

( $\vec{p}$  - wektor polaryzacji)

W polu elektrycznym ciekły kryształ ustawia się tak, aby mieć jak największą przenikalność

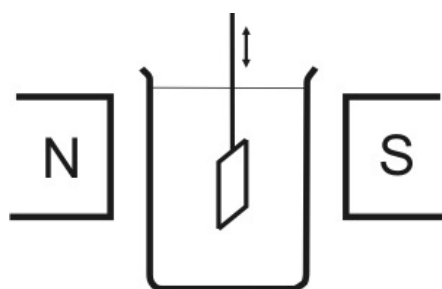
W niektórych ciekłych kryształach pojawia się przewodnictwo jonowe. Prąd jonowy może zaburzyć anizotropię. Typowe wartości  $\sigma_{jonowe} \in (10^{-12}; 10^{-8}) \frac{S}{cm}$

dla nematyków  $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$

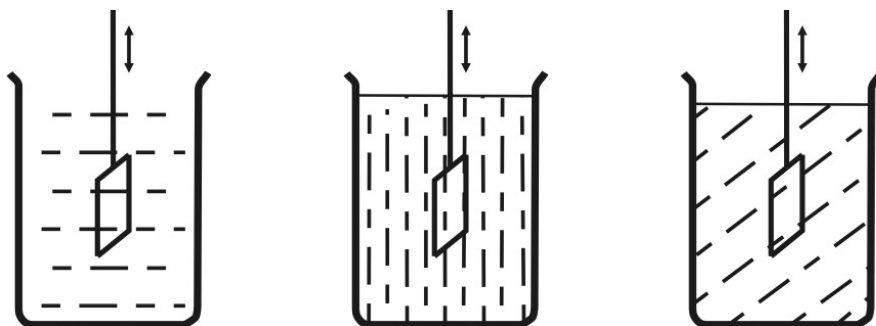
dla smektyków  $\sigma_{\parallel} < \sigma_{\perp}$

## 4.9 Anizotropia lepkości ciekłych kryształów

W przypadku klasycznych cieczy lepkość zwykle wyznacza się wiskozymetrem przepływowym. Dla ciekłych kryształów pomiar ten byłby znacząco zafałszowany, ponieważ cząstki przepływając przez cienką kapilarę układałyby się równolegle. W 1933r w "Nature" została opublikowana praca prof. Mięśowicza w której wyznaczył on współczynniki lepkości ciekłego kryształu specjalnie stworzoną do tego celu metodą. Pomiar polegał na włożeniu szklanej płytki do ciekłego kryształu i poruszaniu nią w sposób harmoniczny pionowo. Mierząc opóźnienie płytki w stosunku do siły wymuszającej możliwe było pośrednie zmierzenie współczynnika lepkości. Przykładając pole magnetyczne do ciekłego kryształu uzyskiwano różną orientację cząstek i kolejne współczynniki lepkości.



Rys. 4.27: Układ pomiarowy do wyznaczania współczynników lepkości metodą Mięśowicza



Rys. 4.28: Wsp. lepkości  $\eta_1$  Rys. 4.29: Wsp. lepkości  $\eta_2$  Rys. 4.30: Wsp. lepkości  $\eta_3$

Przykładowe wartości dla kryształu PAA przy 122°C wynoszą:

$$\eta_1 = 2,4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

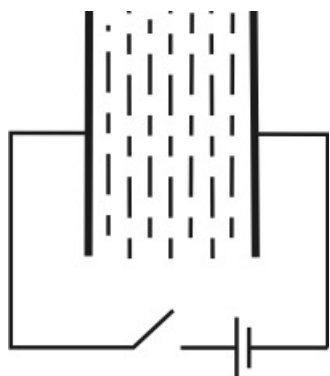
$$\eta_2 = 9,2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\eta_3 = 3,4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

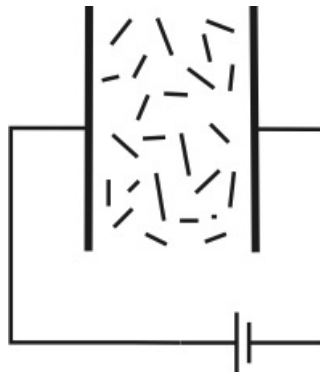
$$\frac{\eta_2}{\eta_1} \approx 4$$

## 4.10 Wybrane zastosowania ciekłych kryształów

### Wyświetlacze ciekłokrystaliczne



Rys. 4.31: Początkowo cząsteczki ułożone są równoległe, światło po przejściu jest polaryzowane liniowo



Rys. 4.32: Po przyłożeniu pola elektrycznego następuje zburzenie porządku, cząstki rozpraszają padające na nie światło i warstwa staje się nieprzezroczysta

Częściej w wyświetlaczach stosuje się przejście Fréedencksa polegające na reorientacji direktora pod wpływem świetlnej fali elektromagnetycznej.

### Ciecze ferromagnetyczne

Ciecz ferromagnetyczna powstaje wskutek wprowadzenia drobnych ziaren ferromagnetyka do ciekłego kryształu. Ciecze ferromagnetyczne służą do badania modelowych przejść fazowych oraz jako uszczelnienie w elementach ruchomych w układach próżniowych.

### Termografia ciekłokrystaliczna

Możemy tak dobrać ciecze cholesterolowe o różnych  $T_c$  aby z dużą dokładnością odzwierciedlić temperaturę człowieka - np. możemy uzyskiwać kolor czerwony dla  $34^\circ\text{C}$  oraz fioletowy dla  $36^\circ\text{C}$ . Zjawisko to jest również wykorzystywane w niektórych noktowizorach, hologramach i w defektoskopii.

### Struktury biologiczne uporządkowane ciekłokrystalicznie

W różnych strukturach biologicznych kluczowym dla ich powstawania jest zjawisko samoorganizacji. Procesy życiowe ustają gdy temperatura przekroczy pewną wartość, ponownie - gdy będzie zbyt niska, będzie następowało przejście do stanu krystalicznego. Badanie błon lipidowych i makromolekuł dostarcza więcej informacji o życiu niż inne działy nauki.

## Rozdział 5

---

# Samoorganizacja supramolekularna

---

### 5.1 Podstawowe pojęcia

#### Samoorganizacja

Samoorganizacją nazywamy kolektywne i odwracalne spontaniczne łączenie się cząstek w uporządkowane makromolekuły. Główną siłą napędową są ruchy Browna i słabe oddziaływania (nie kowalencyjne).

#### Chemia supramolekularna

Chemia supramolekularna zajmuje się wytwarzaniem struktur nadcząsteczkowych opartych na wiązaniach niekowalencyjnych. Głównymi wytwarzanymi materiałami i kierunkami badań są:

- Materiały biologiczne - błony, DNA, enzymy, koenzymy
- Projektowanie nowych struktur:
  - Ketateny (grupy łańcuchowe) - zamknięte pierścienie splecione jak łańcuchy
  - Rotaksany - posiadający sztywny łańcuch i rotujące pierścienie

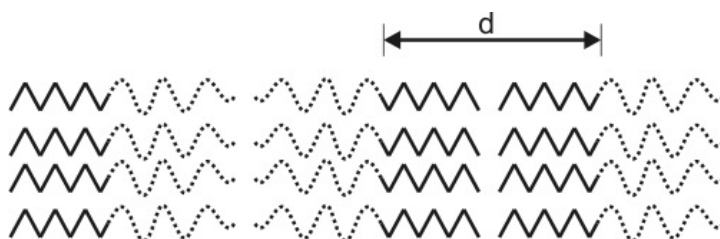
#### Podstawowe rodzaje samoorganizacji

- Samoorganizacja dynamiczna - występuje, gdy oddziaływania odpowiedzialne za powstawanie struktur występują gdy pojawia się dysypacja energii - tworzą się komórki konwekcyjne

- Samoorganizacja statyczna - gdy nie ma dyssypacji energii. W ten sposób powstają:
  - Ciekłe kryształy termotropowe
  - Fazy w układach amfifilowych
  - Mikrofazy w kopolimerach blokowych
  - Fazy mieszanin polimerowych (domeny z rozpadu spinodalnego)
  - Kryształy koloidalne
- Samoorganizacja według szablonu - sposób przygotowania podłoża decyduje o tym jaki wzór powstanie. Przykładem jest miękka litografia - układamy cząstki amfifilowe rzędami tak ażeby naprzemian występowały grupy hydrofilowe i hydrofobowe.

## 5.2 Samoorganizacja w układach kopolimerów blokowych

### 5.2.1 Kopolimery dwublokowe



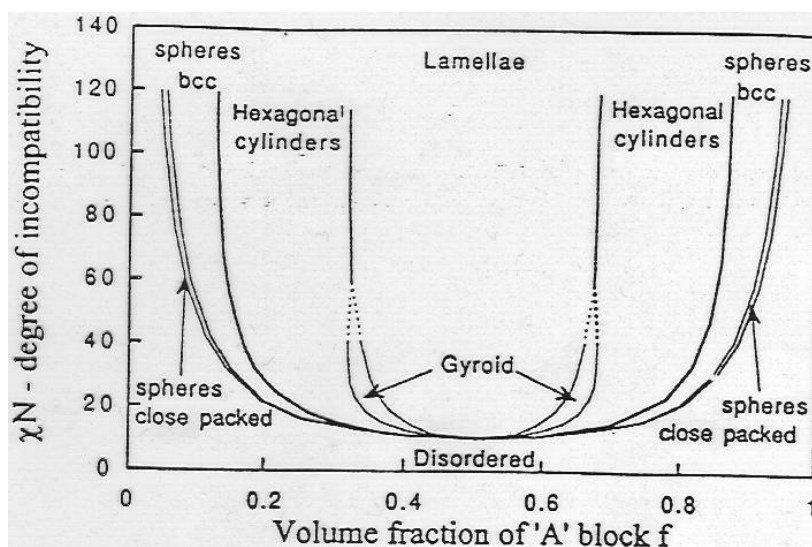
Rys. 5.1: Układ lamelarny powstały z kopolimeru dwublokowego

Kopolimery dwublokowe składają się z dwóch części o rozpuszczalności różnego typu - najczęściej powoduje to, że wzajemnie się odpychają. Wtedy mogą one tworzyć struktury lamelarne pokazane na rys. 5.1. Grubość lameli  $d$  można wyznaczyć z minimum energii swobodnej  $F$ . Przybliżoną wartość  $d$  możemy uzyskać ze wzoru

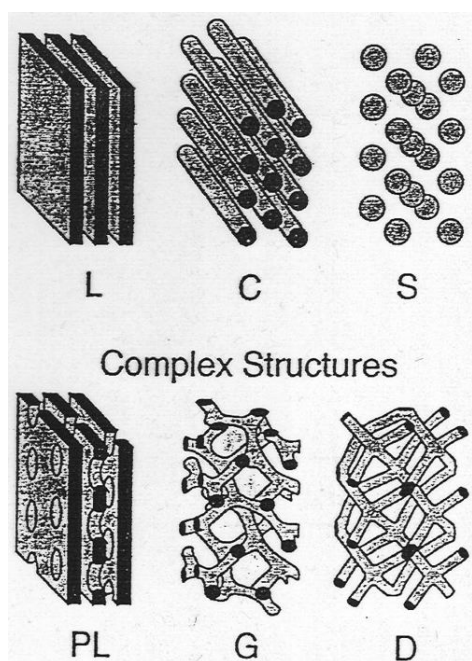
$$d \approx a \chi^{\frac{1}{6}} N^{\frac{2}{3}}$$

gdzie  $a$  jest długością jednego meru,  $\chi$  - współczynnikiem Flory'ego - Hugginsa, natomiast  $N$  - stopniem polimeryzacji.

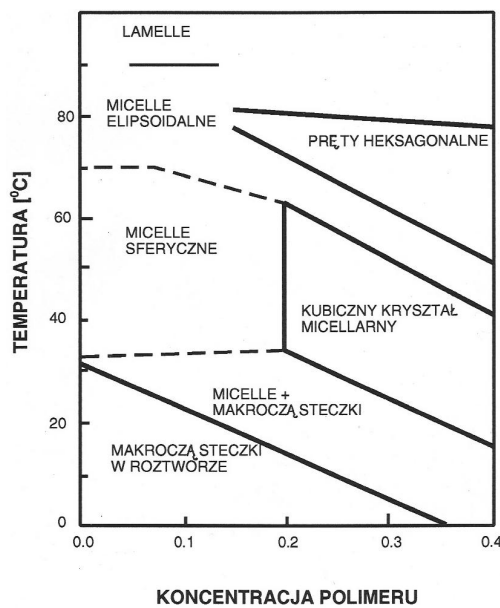
W zależności od stężenia możemy uzyskiwać inne fazy w roztworach kopolimerów dwublokowych:



Rys. 5.2: Diagram fazowy dla kopolimerów dwublokowych - zależność  $N\chi$  od stężenia



Rys. 5.3: Struktury utworzone z kopolimerów dwublokowych: L - struktura lamelarna, C - cylindryczna, S - sferyczna, PL - perforowane lamele, G - ciągly giroid, D - podwójny diament



Rys. 5.4: Diagram fazowy dla kopolimerów dwublokowych - zależność  $T$  od stężenia

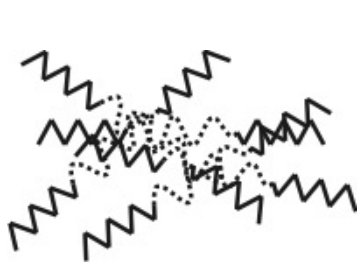


### 5.2.2 Kopolimery trójblokowe

Przykładem kopolimeru trójblokowego może być P85 o składzie  $EO_{25}PO_{40}EO_{25}$  gdzie PO - jest tlenkiem propylenu, EO - tlenkiem etylenu, a indeks dolny podaje liczbę merów.

PEO jest hydrofilowy w temperaturze 0 – 100°C i hydrofobowy powyżej, natomiast PPO jest hydrofilowy w temperaturze 0– ~ 15°C i hydrofobowy powyżej

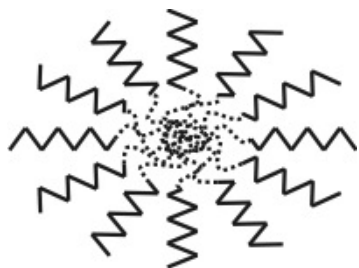
Dla 5% roztworu w  $H_2O$  w zależności od temperatury roztworu otrzymujemy różne fazy:



Rys. 5.5: Kopolimer trójblokowy:  
 $T < 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  - kłębek przypadkowy



Rys. 5.6: Kopolimer trójblokowy:  
 $T \approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  - micela sferyczna

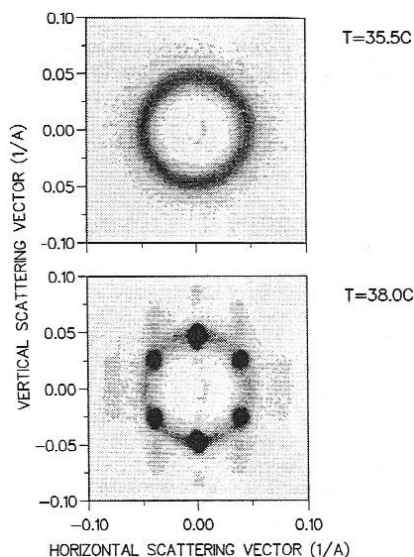


Rys. 5.7: Kopolimer trójblokowy:  
 $T \approx 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  - micela elipsoidalna

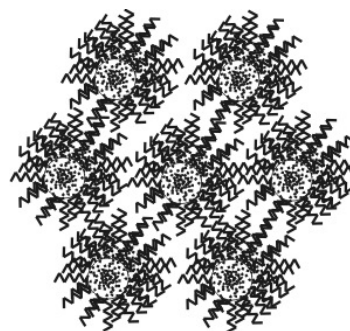


Rys. 5.8: Kopolimer trójblokowy:  
 $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  - lamela

Dla koncentracji 30% występuje odwrotne przejście topnienia (inverse melting transmission). Jest ono korzystne energetycznie po uwzględnieniu wiązań wodorowych w wodzie.



Rys. 5.9: Widma SAXS dla kopolimeru trójblokowego - dla  $T \approx 35^\circ\text{C}$  występują micelle sferyczne, dla  $T \approx 38^\circ\text{C}$  - kubiczny kryształ micelarny (o symetrii BCC)



Rys. 5.10: Dla  $T \approx 70^\circ\text{C}$  cząstki układają się w pręty heksagonalne

## 5.3 Samoorganizacja w układach amfifilowych i mikroemulsjach

### 1. Model - detergent

### 2. Model - wpływ krzywizny detergentu

Możemy zapisać wzór na energię sprężystą Helfricha:

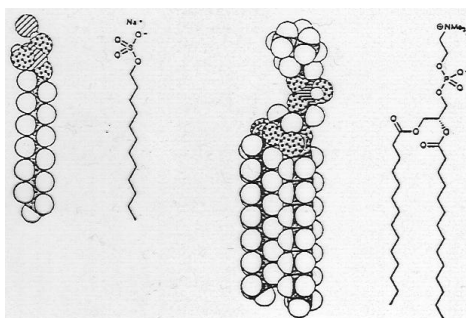
$$F = \frac{\alpha}{2}(2H - 2H_{eq})^2 + \beta K$$

gdzie  $H$  jest krzywizną średnią i wynosi

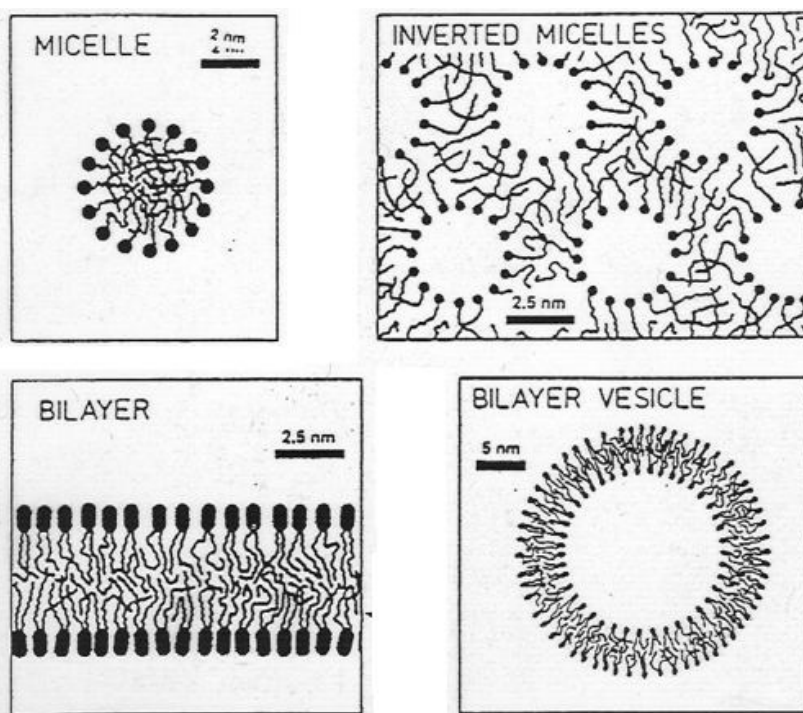
$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$H_{eq}$  - jest krzywizną spontaniczną (odniesioną do równowagi), natomiast  $K$  jest krzywizną Gaussa

$$K = \frac{1}{R_1} \cdot \frac{1}{R_2}$$

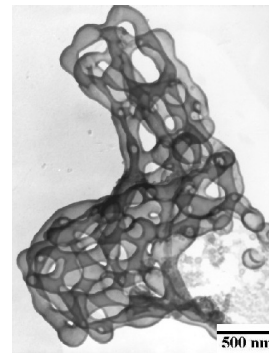
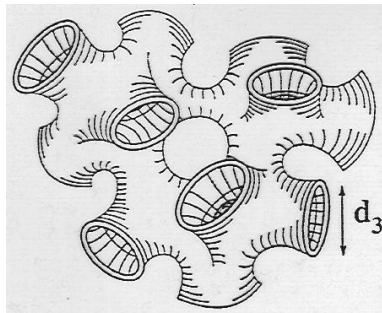


Rys. 5.11: Cząstki amfifilowe - po lewej - dodecylosulfonian sodu - detergent podobny do mydła, po prawej - fosfatydylocholina - składnik błon komórkowych



Rys. 5.12: Struktury utworzone z cząstek amfifilowych

Dla faz z powierzchniami minimalnymi  $R_1 = -R_2$  - energia Helfricha przyjmuje minimum. Fluktuacje termiczne wprowadzają zaburzenia krzywizny - co prowadzi do tego, że w wyższych temperaturach faza lamelarna przekształca się w pofalowaną, natomiast faza Schwarza P 2.30 przekształca się w fazę gąbczastą - tzw. "koszmar hydraulika" (plumber's nightmare)



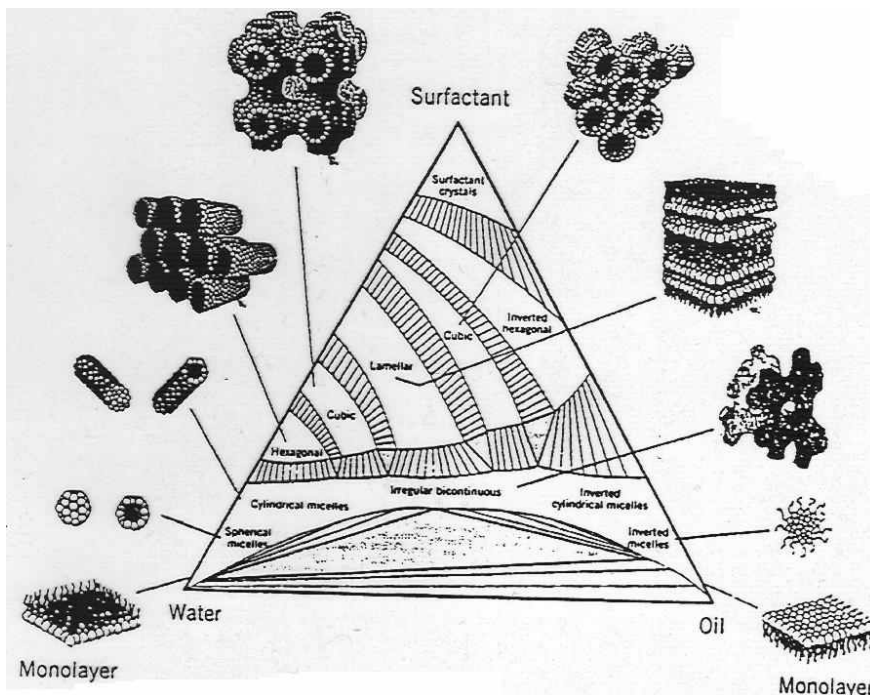
Rys. 5.13: Faza gąbczasta - "zmora hydraulika"

Rys. 5.14: Zmora hydraulika - zdjęcie z TEM [12]

### Mezofazy

Jeżeli dodamy do układu trzeciego składnika - rozpuszczalnika dla drugiego segmentu cząsteczki, wtedy:

- w obszarze małej koncentracji tłuszczu następuje pęcznienie miceli
- dla dużej koncentracji tłuszczu powstają nowe fazy



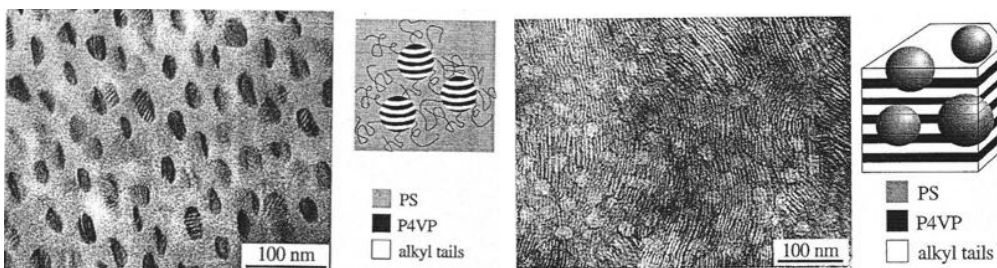
Rys. 5.15: Wykres fazowy układu tłuszcz - woda - amfifil - w układzie powstają również powierzchnie Schwarz P oraz struktury gąbczaste

## 5.4 Morfologia hierarchiczna w układach złożonych cząstek polimerowo-amfifilowych



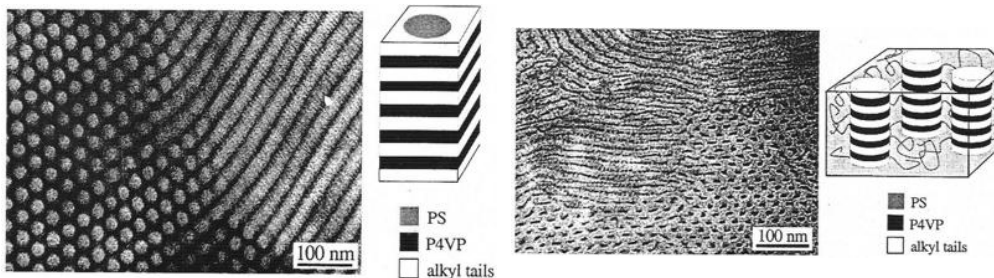
Rys. 5.16: Kopolimer trójblokowy: PS - polistyren, P4VP - poliwinylpirydyna, NDP - nonacecylofenyl

W zależności od proporcji poszczególnych merów można otrzymać różne struktury, zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM):



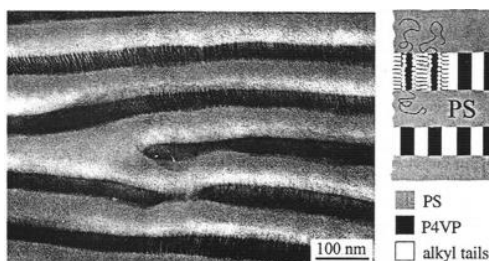
Rys. 5.17: Str. lamelarna w sferycznej

Rys. 5.18: Str. sferyczna w lamelarniej



Rys. 5.19: Str. cylindryczna w lamelarniej

Rys. 5.20: Str. cylindryczna w lamelarniej



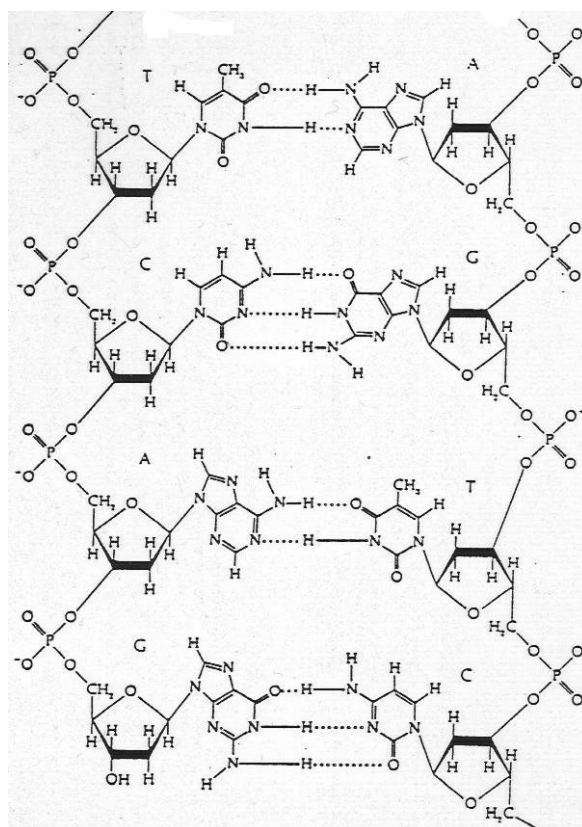
Rys. 5.21: Str. podwójna lamelarna

Frakcja wagowa P4VP(NDP)	morfologia	symbol
0,17	lamelarna wewnątrz sferycznej	S
0,22	lamelarna wewnątrz sferycznej	S
0,27	lamelarna wewnątrz cylindrycznej	C
0,31	lamelarna wewnątrz lamelarnej	L
0,38	lamelarna wewnątrz lamelarnej	L
0,48	lamelarna wewnątrz lamelarnej	L
0,65	cylindryczna wewnątrz lamelarnej	C*
0,93	sferyczna wewnątrz lamelarnej	S*

## 5.5 Samoorganizacja w świecie biocząstek

### Kwasy nukleinowe

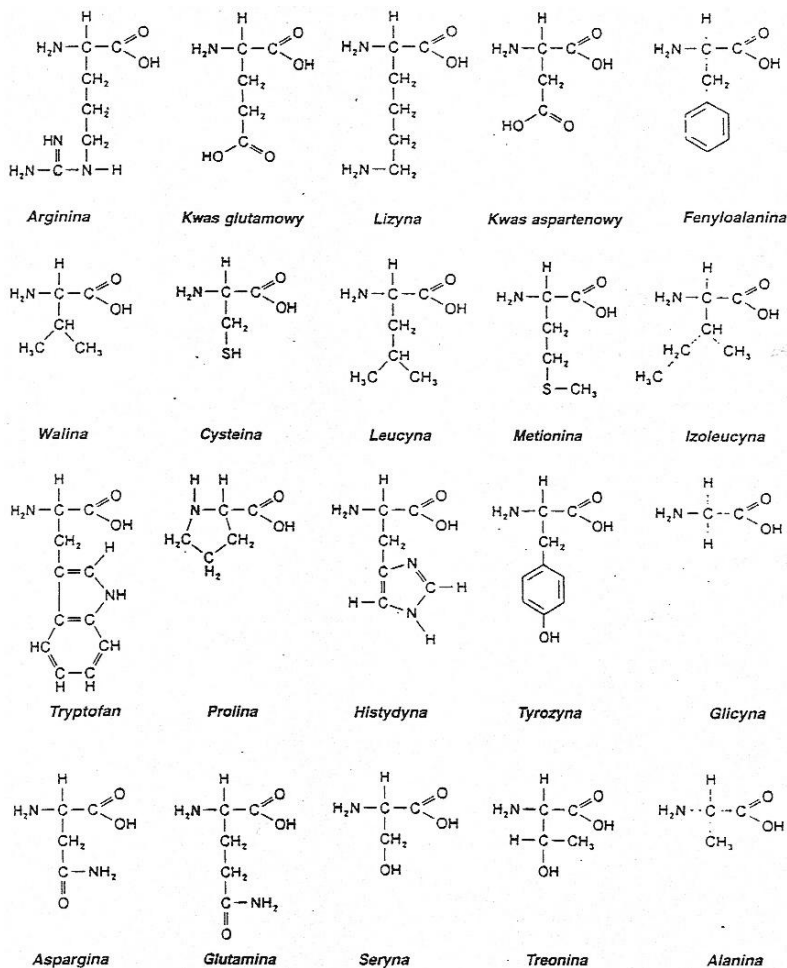
Kwas Dezoksyrybonukleinowy oraz rybonukleinowy zawierają całą informację genetyczną o organizmie. Masa cząsteczkowa tego związku u człowieka wynosi około  $1,8 \cdot 10^{12}$ u, a sama cząsteczka ma długość 1m.



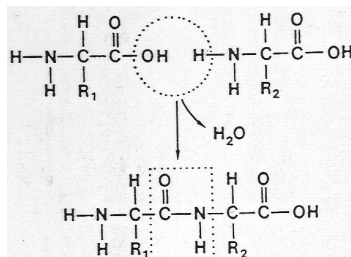
Rys. 5.22: Budowa składowych zasad DNA - Ademina, Tymina, Guanina, Cytosyna. Za pomocą kropkowanej linii zaznaczono wiązania wodorowe

## Białka

Wszystkie białka zbudowane są z 20 aminokwasów. Żeby wyobrazić sobie jaką daje to różnorodność, wystarczy policzyć, że dla 500 jednostek łańcucha dostaniemy  $20^{500} \approx 10^{650}$  kombinacji, przy czym liczba atomów w widzialnej części Wszechświata wynosi  $\approx 10^{79}$ .



Rys. 5.23: Częsteczki aminokwasów



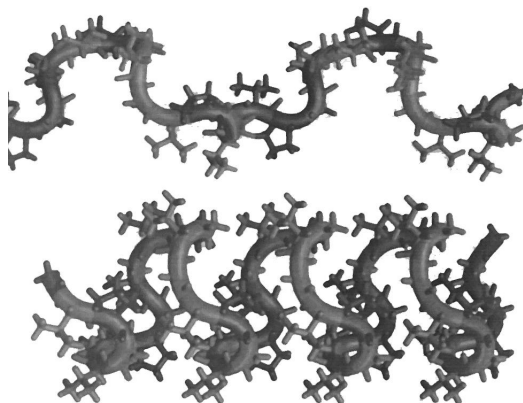
Rys. 5.24: Synteza aminokwasów w białka

pierwszy ↓ drugi	U	C	A	G	trzeci ↓
U	PHE PHE LEU LEU	SER SER SER SER	TYR TYR STOP STOP	CYS CYS STOP TRP	U C A G
C	LEU LEU LEU LEU	PRO PRO PRO PRO	HIS HIS GLN GLN	ARG ARG ARG ARG	U C A G
A	ILE ILE ILE MET	THR THR THR THR	ASN ASN LYS LYS	SER SER ARG ARG	U C A G
G	VAL VAL VAL VAL	ALA ALA ALA ALA	ASP ASP GLU GLU	GLY GLY GLY GLY	U C A G

Rys. 5.25: Sposób kodowania aminokwasów za pomocą DNA

## 5.6 Elastyczne biopolimery syntetyczne

Naturalną substancją odpowiedzialną za elastyczność skóry i mięśni jest elastyna. Składa się ona z długich łańcuchów zawierających sekwencje np.: walina - prolina - glicyna - glicyna. Stosując promieniowanie  $\gamma C^{60}$  można ten polimer usieciować. Posiada ona jak wiele polimerów elastyczność entropową. Wraz z temperaturą wzrasta uporządkowanie cząstek elastycznych. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest, że niektóre



Rys. 5.26: Elastyna - polimer wykazujący odwrotne przejście temperaturowe. W niskiej temperaturze (u góry) jest rozwinięty, w wysokiej (na dole) jest rozwinięty

części łańcucha są hydrofilowe, inne natomiast hydrofobowe. W elasyinie zachodzi



odwrotne przejście temperaturowe. W niskiej temperaturze polimer jest rozwinięty, w wysokiej natomiast - zwija się. Przyrost nieuporządkowania cząsteczek wody jest większy niż przyrost uporządkowania łańcucha polimeru - całkowita entropia wzrasta. Odpowiadając ruchem na zmianę temperatury, materiał polimerowy - termotropowy przekształca ciepło w pracę kurcząc się do połowy. Podnoszony ciężar może 1000 razy przekroczyć ciężar suchej masy polimeru. Poza przejściami temperaturowymi możliwe są również przejścia związane ze zmianą pH środowiska zamieniając energię chemiczną w ruch.

---

# Bibliografia

---

- [1] <http://www.lenntech.com/polski/zeta-potencjal.htm>.
- [2] <http://www.susqu.edu/brakke/evolver/examples/periodic/periodic.html>.
- [3] [http://www.ncnr.nist.gov/programs/reflect/rp/biology/cell\\_membrane.html](http://www.ncnr.nist.gov/programs/reflect/rp/biology/cell_membrane.html).
- [4] Liquid crystalline order seen in objects of daily life. <http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/LCdaily/index.html>.
- [5] A. Budkowski. O strukturze piany mydlanej. <http://www.if.uj.edu.pl/pl/ZINM/wyklady/AB/soap/>.
- [6] M. Daoud and C.E. Williams (eds). *Soft Matter Physics*. Springer, 1999.
- [7] D. Saupé H.-O. Peitgen, H. Jürgens. *Granice chaosu - Fraktale*, volume 1. Wydawnictwa Naukowe PWN, 2002.
- [8] D. Geschke H. Schneider, C. Schmidt. Orientation, structure and dynamics of main chain in liquid crystalline side-chain polysiloxanes studied by <sup>29</sup>Si nmr. 2003. [http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=970626622&dok\\_var=d1&dok\\_ext=pdf&filename=970626622.pdf](http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=970626622&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=970626622.pdf).
- [9] Ian W. Hamley. *Introduction to Soft Matter: Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals*. Wiley, 2000.
- [10] Richard A.L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, 2002. <http://www.shef.ac.uk/physics/people/rjones/PDFs/PHY369/Section2.pdf>.
- [11] M. Gharbia A. Gharbi M. Daoud\*, K. Raios. Matter diffusion in hexagonal columnar phases. *Brazilian Journal of Physics*, 1998. <http://www.scielo.br/pdf/bjp/v28n4/artigo.pdf>.
- [12] M.K. Corbierre N.S. Cameron and A. Eisenberg. Asymmetric amphiphilic block copolymers in solution: A morphological wonderland. *Can. J. Chem.* 77: 1311-1326, 1999. <http://bravo436.chem.mcgill.ca/groups/eisenberg/morphologies/>.
- [13] Sidney Perkowitz. *Universal foam - from capuccino to the cosmos*. Walker & Company, August 2000.
- [14] Wikipedia. <http://pl.wikipedia.org/>.



---

# Spis rysunków

---

1.1	Potencjał Lenarda-Jonesa . . . . .	3
1.2	Dimer wody . . . . .	4
1.3	Pentamer (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> . . . . .	5
1.4	Tetraedr (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> . . . . .	5
1.5	1D - Nematyk . . . . .	6
1.6	2D - Układ lamelarny . . . . .	6
1.7	2D - Układ heksagonalny . . . . .	6
1.8	3D - Kubiczny kryształ micelarny . . . . .	6
1.9	3D - Dwuciągła faza kubiczna . . . . .	6
1.10	Przejście I rodzaju . . . . .	7
1.11	Przejście II rodzaju . . . . .	7
1.12	Przejście I rodzaju . . . . .	7
1.13	Przejście II rodzaju . . . . .	7
1.14	Temperatura $T_c$ rozgranicza strukturę blendy i spinody . . . . .	8
1.15	Układ jednoskładnikowy - woda $r=1$ . . . . .	9
1.16	Układ dwuskładnikowy - eutektyka $r=2$ . . . . .	9
1.17	Sposób prezentacji układów trójskładnikowych $r=3$ . . . . .	9
1.18	Algorytm Boltzmana . . . . .	11
1.19	Siła napięcia powierzchniowego . . . . .	11
1.20	Kąt zwilżania $\Theta_E$ . . . . .	12
1.21	Konstrukcja Neumanna . . . . .	12
1.22	Kropla oleju w wodzie . . . . .	13
1.23	Promienie krzywizny $R_1, R_2$ powierzchni . . . . .	13
1.24	Interfejs o zerowej krzywiznie . . . . .	14
1.25	Zmiana wielkości baniek pod wpływem ciśnienia kapilarnego . . . . .	14
1.26	Zwilżanie włókien polimerowych . . . . .	14
1.27	Zwilżanie powierzchni ciał stałych . . . . .	14
1.28	Szkło pokryte warstwą fluorowanego chlorosilanu . . . . .	15
1.29	Wyładowanie koronowe . . . . .	15

1.30	Dynamika zwilżania - kąt graniczny $\theta_d$ . . . . .	16
1.31	Menisk wypukły i wklęsły . . . . .	17
1.32	Menisk wokół włókna . . . . .	17
1.33	Powierzchnia menisku przy płaszczyźnie . . . . .	18
1.34	Kropla na powierzchni . . . . .	18
1.35	Zwilżanie podczas wyciągania obiektu . . . . .	19
1.36	"Tears of wine" - efekt Marangoni'ego na kieliszku wina . . . . .	19
1.37	Model wyznaczania wymiaru fraktalnego . . . . .	21
1.38	Zbiór Cantora . . . . .	21
1.39	Dywan Sierpińskiego [14] . . . . .	21
1.40	Przykład fraktala masowego - kulki papierowe w 3 skalach wielkości . . . . .	22
1.41	Zmierzona zależność masy od rozmiarów kulek papierowych . . . . .	22
1.42	Struktura żelu krzemionkowego w różnych skalach wielkości (a) i rejestrowane natężenie niskokątowego rozpraszania (b) . . . . .	23
1.43	Perkolacja. Doświadczenie z siatką . . . . .	24
1.44	Zależność prawdopodobieństwa dojścia pożaru do drugiego boku od gęstości obsadzeń dla kilku długości boku $L$ [7] . . . . .	25
1.45	Zależność czasu dojścia pożaru do drugiego boku od gęstości obsadzeń dla kilku długości boku $L$ [7] . . . . .	25
2.1	Sedymentacja . . . . .	28
2.2	cząstki w oddziaływaniu <i>van der Waals</i> a . . . . .	29
2.3	Modele elektrycznych warstw podwójnych . . . . .	30
2.4	Potencjał Zeta [1] . . . . .	32
2.5	Aparatura do wyznaczania potencjału zeta . . . . .	33
2.6	Zależność potencjału od odległości międzycząsteczkowej w zależności od koncentracji ładunku . . . . .	34
2.7	Odległość między cząsteczkami . . . . .	34
2.8	Stabilizacja steryczna . . . . .	35
2.9	$\Delta G$ członu odpychania . . . . .	36
2.10	Zmiana całkowitej energii swobodnej dla rosnącej gęstości łańcuchów grup bocznych 1 $\rightarrow$ 4. Dla krzywej 1 następuje koagulacja . . . . .	36
2.11	Płytki kaolinitu . . . . .	37
2.12	Warstwy płytek kaolinitu . . . . .	37
2.13	Budowa żelu . . . . .	37
2.14	Cząsteczka amfifilowa . . . . .	38
2.15	Diagram fazowy dla układu mydło-woda . . . . .	38
2.16	Budowa cząsteczki mydła . . . . .	38
2.17	Struktura piany suchej . . . . .	39
2.18	Struktura piany mokrej . . . . .	39
2.19	Budowa błony mydlanej . . . . .	39
2.20	Wysychanie błonek mydlanych w funkcji czasu . . . . .	40

2.21	Czternastościan Kelvina . . . . .	41
2.22	Struktura piany A15 zaproponowana przez Weaire i Phelan'a . . . . .	41
2.23	Stabilność piany dla różnych komórek . . . . .	42
2.24	Wynik doświadczenia Segel'a - średnia liczba ścian $\langle n \rangle = 6$ . . . . .	42
2.25	Boki komórki piany ulegają wygięciu pod wpływem różnicy ciśnień . . . . .	43
2.26	Wynik eksperymentu Glaziera potwierdzający prawo von Neumanna . . . . .	43
2.27	Procesy topologiczne $T_1$ i $T_2$ . . . . .	44
2.28	Helikoida . . . . .	44
2.29	Katenoida . . . . .	44
2.30	Powierzchnia Schwarza P . . . . .	45
2.31	Powierzchnia Schwarza D . . . . .	45
2.32	Powierzchnia Schwarza D . . . . .	45
2.33	Powierzchnia Schoena F-RD . . . . .	45
2.34	Powierzchnia Schoena I-WP . . . . .	45
2.35	Powierzchnia Schoena O,C-TO . . . . .	45
2.36	Powierzchnia Komplementarna P . . . . .	45
2.37	Powierzchnia Schoena 12 . . . . .	45
2.38	Powierzchnia Neoviusa . . . . .	45
2.39	Cząstki stałe gromadzą się na granicy faz . . . . .	46
2.40	Podwójna poldispersja w/o/w (np. farba emulsyjna) . . . . .	46
2.41	Formowanie i rozpad emulsji . . . . .	47
2.42	Diagram fazowy układu woda-tłuszcz-surfaktant . . . . .	48
2.43	Micela kazeinowe stabilizowane układami z fosforanu wapnia . . . . .	48
2.44	Struktura albuminy [14] . . . . .	49
3.1	Cząsteczka fosfolipidu . . . . .	51
3.2	Warstwa surfaktantu na granicy fazowej . . . . .	52
3.3	Zależność ciśnienia powierzchniowego $\Pi$ od $A$ (pow. na 1 cząstkę) . . . . .	52
3.4	Wykres fazowy ciśnienia powierzchniowego $\Pi$ w funkcji temperatury . . . . .	53
3.5	Technika "y" depozycji warstw surfaktantu na podłożu stałym . . . . .	53
3.6	Kształt cząsteczek amfifilowych ma duży wpływ na kształt powstających z nich struktur . . . . .	54
3.7	Micela sferyczna . . . . .	55
3.8	Zmiana parametrów układu ze stężeniem . . . . .	55
3.9	Wykres zależności energii powierzchniowej od stężenia . . . . .	56
3.10	Wykres Kraфта $c(T)$ . . . . .	56
3.11	Agregaty cząstek amfifilowych . . . . .	57
3.12	Pęcherzyk - agregat cząstek amfifilowych . . . . .	58
3.13	Odwrotna micela sferyczna . . . . .	58
3.14	Odwrotna warstwa lamelarna - cylindryczna [11] . . . . .	58
3.15	Odwrotna warstwa lamelarna . . . . .	58
3.16	Błona biologiczna jako membrana - podwójna warstwa amfifilowa [3] . . . . .	58

4.1	Mezofazy i ich rodzaje uporządkowania . . . . .	60
4.2	Nematyk - uporządkowanie orientacyjne, brak pozycyjnego . . . . .	62
4.3	Smektyk - 1D porządek pozycyjny, porz. orientacyjny . . . . .	62
4.4	Cholesteryk - nematyk chiralny . . . . .	62
4.5	Smektyk A - nieuporządkowana warstwa . . . . .	63
4.6	Smektyk B - uporządkowane klastry . . . . .	63
4.7	Smektyk C - cząstki nachylone w stosunku do warstwy . . . . .	63
4.8	Kryształ . . . . .	63
4.9	Smektyk $\eta$ - wykładnik porządku $\in (0, 1 - 0, 4)$ . . . . .	63
4.10	Nematyk . . . . .	63
4.11	$\vec{n}$ - dyrektor . . . . .	63
4.12	Dyfraktogram nematyku . . . . .	64
4.13	Dyfraktogram smektyku A . . . . .	64
4.14	Dyfraktogram smektyku C - dyrektor pochylony do płaszczyzny smektyku . . . . .	64
4.15	Przykładowe sekwencje faz w ciekłych kryształach . . . . .	64
4.16	Sekwencje faz w najczęściej spotykanych ciekłych kryształach . . . . .	65
4.17	Domeny występujące w fazie smektycznej . . . . .	65
4.18	Model ośrodka ciągłego . . . . .	66
4.19	Zależność temperaturowa współczynnika $S$ dla kryształu PAA. Poniżej temperatury przejścia zachodzi zjawisko samoorganizacji . . . . .	66
4.20	Wykres zależności entalpii swobodnej od temperatury dla nematyków . . . . .	67
4.21	Zmiana parametru porządku $\Psi$ przy przejściu Smektyk C $\rightarrow$ Smektyk A . . . . .	67
4.22	Tekstura planarna nematyka . . . . .	68
4.23	Tekstura homeotropowa . . . . .	68
4.24	Tekstura Granjeana . . . . .	68
4.25	Przejście ciecz aktywna/nieaktywna optycznie dla PAA . . . . .	69
4.26	Zależność temperaturowa anizotropii magnetycznej w PAA . . . . .	70
4.27	Układ pomiarowy do wyznaczania współczynników lepkości metodą Mięslowicza . . . . .	71
4.28	Wyznaczanie wsp. lepkości $\eta_1$ . . . . .	71
4.29	Wyznaczanie wsp. lepkości $\eta_2$ . . . . .	71
4.30	Wyznaczanie wsp. lepkości $\eta_3$ . . . . .	71
4.31	Panel LCD przepuszczający światło . . . . .	72
4.32	Panel LCD przepuszczający nieprzepuszczający światła . . . . .	72
5.1	Układ lamelarny powstały z kopolimeru dwublokowego . . . . .	74
5.2	Diagram fazowy dla kopolimerów dwublokowych - zależność $N\chi$ od stężenia . . . . .	75
5.3	Struktury utworzone z kopolimerów dwublokowych . . . . .	75
5.4	Diagram fazowy dla kopolimerów dwublokowych - zależność $T$ od stężenia . . . . .	75

5.5	Kopolimer trójblokowy: $T < 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ - kłębek przypadkowy . . . . .	76
5.6	Kopolimer trójblokowy: $T \approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - micela sferyczna . . . . .	76
5.7	Kopolimer trójblokowy: $T \approx 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ - micela elipsoidalna . . . . .	76
5.8	Kopolimer trójblokowy: $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ - lamela . . . . .	76
5.9	Widma SAXS dla kopolimeru trójblokowego . . . . .	77
5.10	Kopolimer trójblokowy dla koncentracji 30% i $T = 70^{\circ}\text{C}$ . . . . .	77
5.11	Cząstki amfifilowe - dodecylosulfonian sodu, fosfatydylocholina . . . . .	78
5.12	Struktury utworzone z cząstek amfifilowych . . . . .	78
5.13	Faza gąbczasta - "zmora hydraulika" . . . . .	79
5.14	Zmora hydraulika - zdjęcie z TEM [12] . . . . .	79
5.15	Wykres fazowy układu tłuszcz - woda - amfifil - w układzie powstają również powierzchnie Schwarza P oraz struktury gąbczaste . . . . .	79
5.16	Kopolimer trójblokowy: PS - polistyren, P4VP - poliwinylpirydyna, NDP - nonacecylofenyl . . . . .	80
5.17	Str. lamelarna w sferycznej . . . . .	80
5.18	Str. sferyczna w lamelarnej . . . . .	80
5.19	Str. cylindryczna w lamelarnej . . . . .	80
5.20	Str. cylindryczna w lamelarnej . . . . .	80
5.21	Str. podwójna lamelarna . . . . .	80
5.22	Budowa DNA . . . . .	81
5.23	Cząsteczki aminokwasów . . . . .	82
5.24	Synteza aminokwasów w białka . . . . .	82
5.25	Sposób kodowania aminokwasów za pomocą DNA . . . . .	83
5.26	Elastyna - polimer wykazujący odwrotne przejście temperaturowe . . . . .	83





---

# Skorowidz

---

agregacja, 28  
anizotropia lepkości, 61  
  
cholesteryk, 62  
ciśnienie kapilarne, 13  
  
długość kapilarna, 14  
direktor, 62  
dwuciągła faza kubiczna, 6  
dysklinacja, 64  
  
interface, 13  
  
kąt zwilżania, 12  
koloid, 27  
kryształ kubiczny micelarny, 6  
kryształy condis, 59  
kryształy plastyczne, 59  
krzywizna średnia, 44, 77  
krzywizna Gaussa, 77  
  
mezofazy, 59  
  
napiecie powierzchniowe, 11  
nematyk, 6, 62  
  
polimezomorfizm, 64  
próg perkolacji, 23  
  
równanie adsorpcji Gibbsa, 55  
równanie adsorpcji Langumira, 54  
  
samoorganizacja, 73  
smektyk, 63  
  
układ lamelarny, 6