УДК 532.6:546.22

# О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2007 Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, А. Н. Кульпин

Тверской государственный университет Поступила в редакцию 11.07.07

Показано, что метод поверхностных фаз Гиббса может быть распространен на малые объекты нанометрового диапазона размеров, если поверхностное натяжение и удельная свободная поверхностная энергия рассматривается как эффективные величины, зависящие от радиуса частицы. Удельная свободная поверхностная энергия нанокристаллов инертных газов, алюминия и галогенидов щелочных металлов рассчитывалась на основе термодинамической теории возмущений. Показано, что для нанокристаллов ее размерная зависимость достаточно хорошо описывается формулой Толмена, а для нанометрового диапазона размеров — линейной формулой Русанова. Результаты, полученные для идеальных нанокристаллов, демонстрируют рост удельной свободной поверхностной энергии с уменьшением размера частицы вплоть до размера кристалла, отвечающего одному периоду невозмущенной решетки. Эффективная удельная свободная поверхностная энергия кластеров меньшего размера уменьшается с уменьшением числа содержащихся в них атомов. Усредненная по расположению нанокристалла приведенная зависимость соответствует полученным ранее приведенным зависимость мостям для нанокапель.

### введение

Одно из центральных мест в физической химии межфазных явлений занимает проблема распространения термодинамики поверхностей на малые объекты. Подход, намеченный еще Дж. В. Гиббсом [1] и развитый затем Р. Толменом [2] и его последователями [3], сводит эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения. Основываясь на развитой Гиббсом термодинамике криволинейных границ раздела, Р. Толмен [2] вывел свое известное уравнение:

$$\gamma/\gamma_{\infty} = \left(1 + 2\delta/R_{s}\right)^{-1} \tag{1}$$

для поверхностного натяжения  $\gamma$ . Здесь  $\gamma_{\infty}$  — значение поверхностного натяжения для плоской поверхности,  $R_s$  — радиус поверхности натяжения (в дальнейшем индекс *s* опускается),  $\delta > 0$  — расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы раздела. Таким образом, порядок величины параметра  $\delta$ , называемого толменовской длиной, должен соответствовать эффективному молекулярному диаметру *a*. Следует отметить, что применимость формулы Толмена к малым каплям, радиус которых сравним с эффективным молекулярным размером, не является обоснованным теоретически, а при  $R >> \delta$  формула Толмена может быть переписана в виде:

$$\gamma/\gamma_{\infty} = 1 - 2\delta/R \,. \tag{2}$$

Таким образом, подход *P*. Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения  $\gamma_{\infty}$ . Случай, когда *R* и  $\delta$  имеют один порядок величины, *P*. Толменом не анализировался.

Для малых *R* А.И. Русанов [4] получил асимптотическую линейную зависимость:

$$\gamma = KR, \tag{3}$$

где K — коэффициент пропорциональности. Формула (3) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы. В работе [5] было показано, что формула вида (3) должна выполняться как для поверхности натяжения, так и для эквимолекулярной разделяющей поверхности (с несколько различающимися значениями коэффициента пропорциональности K). Однако, границы применимости линейной формулы (3) и значения параметра K для конкретных систем остаются до сих пор практически не исследованными.

В работах [6—10] размерная зависимость эффективной удельной свободной энергии  $\sigma(R)$  исследовалась на основе термодинамической теории возмущений для малых капель, различных по природе жидкостей: простого леннард-джонсоновского флюида [6, 7], металлических расплавов [8, 9], гомологического ряда нормальных алканов и воды [10].

Проблема нахождения размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц тесно связана с проблемой их термодинамической стабильности, в том числе механической стабильности наночастиц, т.е. их устойчивости по отношению к колебаниям объема относительно стационарного значения, отвечающего термодинамическому равновесию со средой. Проблема стабильности наночастиц представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, приобретая в последние годы технологический характер. Это, в частности, связано с возможностью производства и применения машин нанометрового диапазона размеров, наноэлектронных схем и других миниатюрных устройств. Как было показано нами в работе [11], выбор между стабильностью и нестабильностью определяется «игрой» между объемной упругой энергией наночастиц и ее избыточной («поверхностной») энергией. В этой же работе получены условия механической стабильности наночастиц различной природы (органические жидкости, вода, металлические наночастицы, кластеры инертных газов) на основе анализа второй вариации свободной энергии системы «малый объект — парогазовая среда».

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МАЛЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В данной работе метод термодинамической теории возмущений был впервые применен к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов, включая нанокристаллы. Расчеты проводились для гранецентрированных кубических кристаллов (ГЦК кристаллов), к которым относятся, в частности, инертные газы и алюминий, а также для галогенидов щелочных металлов типа NaCl, кристаллическая структура которых отвечает простой кубической решетке. При расчетах избыточной свободной энергии Ч для инертных газов использовался потенциал Леннард-Джонса, в то время как при исследовании избыточной свободной энергии нанокристаллов алюминия использовался осциллирующий потенциал Шиффа Ф<sub>5</sub> [12]. В случае ионных систем, простейшим примером которых можно считать галогениды щелочных металлов типа NaCl, в парный потенциал взаимодействия наряду с кулоновским потенциалом входила поправка, описывающая отталкивание при перекрывании электронных оболочек различных по знаку ионов.

Расчеты, отвечающие ансамблю, представленному одинаковыми идеальными нанокристаллами у которых граничные поверхности совпадают с соответствующими кристаллографическими гранями, нетрудно провести аналитически. Следует однако отметить, что при переходе от малых капель к малым кристаллам возникает ряд дополнительных трудностей. Так, для макроскопического случая избыточная свободная энергия всего кристалла может быть найдена суммированием вкладов, отвечающих граням ( $\sum \sigma_i A_i$ ), ребрам ( $\sum \kappa_i L_i$ ) и вершинам ( $\sum \xi_i$ ):

$$\Psi = \sum \sigma_i A_i + \sum \kappa_i L_i + \sum \xi_i , \qquad (4)$$

где  $A_i$  — площадь *i*-той грани,  $\kappa_i$  — удельная свободная энергия ребра *i*,  $L_i$  — его длина. При переходе к нанокристаллам обычная интерпретация избыточной энергии граней, ребер и вершин теряет смысл. В принципе, необходимо учитывать их размерную зависимость, но при этом нет полной уверенности, что такой подход позволит адекватно находить суммарный избыток свободной энергии  $\Psi$ . В связи с этим, представляется целесообразным ввести в рассмотрение среднюю удельную свободную поверхностную энергию (среднее поверхностное натяжение) малого кристалла, определив ее соотношением:

$$\bar{\sigma} = \frac{\Psi}{A},\tag{5}$$

где A — площадь поверхности кристалла. Для не слишком малых кристаллов, когда разделение суммарной избыточной свободно энергии  $\Psi$  на поверхностный, линейный и точечный вклады является физически адекватным, среднее поверхностное натяжение будет определяться формулой Русанова [4]:

$$\overline{\sigma} = \frac{\sum \sigma_i A_i + \sum \kappa_i L_i + \sum \xi_i}{A} \,. \tag{6}$$

В низкотемпературном пределе  $(T \rightarrow 0 \text{ K})$  для среднего поверхностного натяжения идеального ГЦК кристалла, поверхности которого соответствуют кристаллографическим граням, термодина-

мическая теория возмущений позволяет получить следующее аналитическое выражение:

$$\Psi = \frac{1}{2} \Phi(\vec{r}_{1}) \left\{ 6\Delta Z_{1}^{(f)} \left( \left( \frac{L}{a} \right)^{2} + \left( \frac{L}{a} - 1 \right)^{2} \right) + \frac{1}{2} \Delta Z_{1}^{(e)} \left( \frac{L}{a} - 1 \right) + 8\Delta Z_{1}^{(v)} \right\} + \frac{1}{2} \Phi(\vec{r}_{2}) \left\{ 6\Delta Z_{2}^{(f)} \left( \left( \frac{L}{a} - 1 \right)^{2} + \left( \frac{L}{a} - 2 \right)^{2} \right) + (7) + 6\Delta Z_{2}^{(fv)} \cdot 4 + 6\Delta Z_{2}^{(fe)} \cdot 4 \left( \frac{L}{a} - 2 \right) + \frac{12\Delta Z_{2}^{(e)} \left( \frac{L}{a} - 1 \right) + 8\Delta Z_{2}^{(v)} \right\} - 3kT, (L/b \ge 2).$$

Здесь *L* — размер кристалла (длина ребра), *b* — период решетки,  $\vec{r_i}$  — радиусы соответствующих координационных сфер (данное выражение соответствует учету двух координационных сфер, т.е.  $i = 1 \div 2$ ),  $\Delta Z_i$  — разности соответствующих координационных чисел для малого объекта и массивной фазы кристалла. Индекс f соответствует грани кристалла, е — ребру кристалла, v — вершине. Поправка 3kT учитывает потерю 6 степеней свободы во внутреннем движении молекул кристаллита, извлеченного из массивного кристалла. Начиная со второго координационного числа, необходимо различать координационные числа отвечающие атому, удаленному от ребер и вершин  $(Z_{2}^{(f)})$ , атому, расположенному вблизи ребра  $(Z_2^{(f_i)})$ , и атому вблизи в вершины  $(Z_2^{(f_i)})$ . Следует отметить, что при  $T \rightarrow 0$  К избыточная свободная



**Рис. 1.** Приведенная удельная свободная энергия  $\sigma^* = \sigma/\sigma_{\infty}$  идеальных ГЦК-кристаллов как функция их относительного размера *L/b*.

энергия совпадает с избыточной полной энергией малого объекта. Таким образом, выражение (7) можно получить, не используя термодинамическую теорию возмущений. Поскольку  $\Delta Z_i < 0$ , то  $\bar{\sigma}(L) \geq \bar{\sigma}_{m}$ , т.е. поверхностное натяжение должно увеличиваться с уменьшением размера кристалла (см. рис. 1). Формула (7) применима при  $L/b \ge 2$ ; случай L/b = 1 рассматривался отдельно. Примечательно, что для кластеров, размер которых меньше периода решетки, поверхностное натяжение начинает уменьшаться с уменьшением их эффективного размера R, определяемого из условия  $V = (4/3)\pi R^3$ . Для кластеров, меньших элементарной ячейки, условное значение радиуса *R* определялось через число атомов N из соотношения  $N = n_{\infty}(4/3)\pi R^3$ , где  $n_{\infty}$  — плотность числа атомов массивной фазы кристаллов. Таким образом, линейная формула Русанова (2) выполняется и в этом случае, по крайней мере, качественно.

Далее, если в соответствии с основными положениями термодинамической теории возмущений, провести усреднение по различным положениям и ориентациям объема, выделенного в массивной фазе кристалла, а также учесть отклонения атомов от равновесных положений, обусловленные тепловым движением, то характер зависимости  $\sigma(L)$ качественно меняется (см. рис. 2) и становится похожим на вид зависимости  $\sigma(R)$  для малых капель. Результаты расчетов параметров  $\sigma_{\infty}$ ,  $\delta$  и *K* для ГЦК кристаллов представлены в таблице (результаты относящиеся к малым каплям см. в нашей работе [10]). Как видно из таблицы, рассчитанное нами значение параметра *K* для алюминия на по-



**Рис. 2.** Размерная зависимость удельной свободной энергии  $\sigma^* = \sigma/\sigma_{\infty}$  после усреднения по ансамблям, представленным малыми кристаллами.

рядок превышает экспериментальное значение, полученное Э.Н. Витолем [13]. Это расхождение объясняется следующим образом. В работе [13] исследовались малые объекты размером от 1.5 нм до 40 нм т.е. от 4 до 10 периодов решетки. Таким образом, в указанной работе определялся наклон другого, более пологого участка зависимости  $\sigma(R)$ . Если расчетное значение параметра *K* определять для этого же участка, то оно будет хорошо согласовываться с экспериментальным результатом Витоля. Представленные на рис. 1 и 2 результаты согласуются результатами термодинамического анализа поведения среднего поверхностного натяжения кристаллов, проведенного А. И. Русановым. Как отмечается в [4], производная  $\partial \sigma / \partial R$  должна быть отрицательной в том случае, когда энергия ребер и вершин вносит заметный вклад в среднее поверхностное натяжение. В противном же случае эта производная должна изменять знак. Случай, представленный на рис. 1, отвечает ансамблю, состоящему из одинаковых совершенных кристаллов с четко выраженными ребрами и вершинами. Напротив, усреднение соответствует переходу «среднему» малому объекту, структура и форма которого должны заметно отличаться от структуры материнского кристалла. Таким образом, полученные нами результаты

подтверждают вывод А.И. Русанова об инверсии знака производной  $\partial \sigma / \partial R$ .

Для ионных систем, представленных нанокристаллами типа NaCl, полную энергию решетки  $U_{tot}$ кристалла, состоящего из N молекул или 2N ионов, можно записать в виде:  $U_{tot} = N \cdot U_i$ , где, однако, стоит N, а не 2N, поскольку при расчете полной энергии решетки мы должны считать каждую взаимодействующую пару только один раз. Таким образом, энергия взаимодействия пар ионов может быть записана в виде:

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \\ \text{для пар ближайших соседей,} \\ \pm \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \end{cases}$$
(8)

|для всех прочих пар,

где  $r_{ij}$  — расстояние между произвольными ионами, R — расстояние между ближайшими соседями,  $\lambda \, u \, \rho$  — параметры отталкивания. После несложных математических преобразований для полной энергии кристаллической решетки, состоящей из 2Nионов и находящихся в состоянии равновесия можно записать:

Таблица

Вещество	<i>Т</i> , К	d, Å	$\sigma_{\scriptscriptstyle \infty}$ , мН/м			<i>K</i> , 10 <sup>10</sup> мДж/м <sup>3</sup>	
			расчет	экспер.	теорет. [20] <sup>2</sup>	расчет	экспер.
Ne	22	0.71	16,1	5 <sup>1</sup> [18]	20.3	2.7	_
Ar	83	0.90	41,9	14 <sup>1</sup> [18]	44.6	5.8	_
Kr	117	1.06	50,8	17 <sup>1</sup> [18]	54.5	6.6	_
Xe	161	1.23	60,6	19 <sup>1</sup> [18]	64.1	7.2	_
Al	180	0.35	1253	1140[18]	1406	263	25[18]
NaCl	300	0.31	147	116[19]	158,183[15]	34.5	_
NaBr	300	0.37	129	99[19]	138,173[15]	25.8	_
KI	300	0.57	85	79[19]	113,132[15]	11.1	_
KCl	300	0.60	117	99[19]	141,155[15]	17.2	_

Результаты расчетов величин σ<sub>∞</sub>, δ и К для нанокристаллов инертных газов, металлических частиц и галогенидов щелочных металлов

<sup>1</sup>Экспериментальные данные относятся к жидкому состоянию;

<sup>2</sup> Теоретические значения относятся к кристаллографической грани {100}



Рис. 3. Размерная зависимость удельной свободной энергии  $\sigma$  идеальных кристаллов галогенидов щелочных металлов типа NaCl как функция их относительного размера L/b.

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right),\tag{9}$$

где  $\alpha$  — постоянная Маделунга для структуры типа хлористого натрия  $\alpha = 1.747565$ ,  $R_0$  — равновесное расстояние. В итоге избыточную свободную энергию определяем следующим соотношением:

$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} - U_{tot} - 3kT , \qquad (10)$$

где поправка 3kT, как уже отмечалось выше, учитывает потерю шести степеней свободы во внутреннем движении молекул нанокристаллов. Параметры для расчета по формулам (8—10) взяты из работы [14]. Результаты расчетов для ионных систем приведены на рис. 3, рассматриваемый случай соответствует идеальному кристаллу. На рис. 4 представлены расчеты после усреднения по ансамблям, представленным малыми кристаллами. Значения  $\sigma_{\infty}$  для рассматриваемых систем находиться в хорошем согласии с результатами работы [15] (см. таблицу).

Отметим в заключении, что понятие кристалла является физически адекватным лишь при  $L \ge b$ . Очевидно, что данное неравенство определяет границу применимости рассмотренного нами подхода для случая нанокристалла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с полученными нами результатами, за исключением случая идеальных нанокристаллов при низких температурах, размерная зависимость поверхностного натяжения малых объек-



**Рис. 4.** Размерная зависимость удельной свободной энергии  $\sigma$  галогенидов щелочных металлов типа NaCl после усреднения по ансамблям, представленным малыми кристаллами.

тов удовлетворительно описывается формулой Толмена (1), а при малых R — линейной формулой Русанова (3). Наличие линейного участка на зависимости  $\sigma(R)$ , отвечающего линейной формуле Русанова (3), согласуется с результатами, полученными Т.В. Быковым, А.К. Щекиным [16] на основе метода функционала плотности. Однако, согласно [16] кривая  $\sigma(R)$  должна иметь слабо выраженный максимум. Таким образом, эта теория предсказывает отрицательную величину толменовской длины, если последняя определяется по «хвосту» зависимости  $\sigma(R)$ .

Возможно, метод термодинамической теории возмущений дает усредненную зависимость, не учитывающую некоторых деталей поведения функции  $\sigma(R)$ . На наш взгляд, наибольший интерес представляет выраженный переход от асимптотического значения, отвечающего макроскопической межфазной поверхности к линейному участку, отвечающего формуле Русанова (3). В первом приближении, зависимость  $\sigma$  от R можно представить в виде:

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, npu R \le R_c \\ \sigma_{\infty}, npu R > R_c \end{cases},$$
(11)

т.е. при радиусах R, меньших или равных некоторому характерному (критическому) значению  $R_c$ , составляющему от 2 нм до 10 нм, поверхностное натяжение  $\sigma(R)$  описывается линейной формулой Русанова (3), а при  $R > R_c$  практически совпадает с предельным значением  $\sigma_{\infty}$ , отвечающим  $R \to \infty$ , т.е. плоской макроскопической границе раздела.

Резкий спад  $\sigma(R)$  при  $R < R_c$  означает, что соответствующий малый объект уже нельзя рассматривать как фазовую частицу. Иными словами, вся частица становиться «поверхностной», т.е. не содержит ядра, отвечающего структуре материнской фазы. В работе [17] был сделан вывод о том, что  $R = R_{\downarrow}$  отвечает фазовому переходу, при котором двухфазная гетерогенная система переходит в систему, являющуюся гомогенной с термодинамической точки зрения, но микрогетерогенной на структурном уровне. Как было указанно нам Г. А. Мартыновым, характерный радиус R соответствует радиусу корреляционной сферы в жидкостях. Таким образом, поведение термодинамической характеристики — удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma$  как функции радиуса малого объекта предсказывает качественный структурный переход, который можно интерпретировать как специфический фазовый переход, контролируемый не температурой, а размером малого объекта. Очевидно, частными случаями такого рода перехода могут быть полиморфные превращения в нанокристаллах и распад малого объекта.

В заключении следует отменить, что при рассмотрении размерной зависимости поверхностного натяжения малых капель и нанокристаллов на основе термодинамической теории возмущений были заложены различные приближения. Действительно при рассмотрении малой капли ее избыточная свободная энергия находилась как половина энергии взаимодействия объемом V, и его окружением в массивной жидкости. При рассмотрении нанокристалла избыточная свободная энергия находилась как разность энергий двух состояний невозмущенного объема кристалла: в первом случае этот объем выделен из массивной фазы, а во втором находится в ней. Очевидно, это приближение является более точным. Однако его применение к малой капле затрудняется тем, что при соответствующих численных расчетах необходимо находить разность двух близких по порядку величины вкладов, что приводит к большой погрешности соответствующих вычислений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 303.

2. *Tolman R.S.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 2. P. 333.

3. *Schmelzer J.* // J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1986. V. 82. P. 1421.

4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

5. Байдаков В.Г., Болташев Г.Ш. // Журн. физ.хим., 1995. Т. 69. № 3. С. 515.

6. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160. Issue 2. P. 117.

7. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. // Журн. физ. хим. 2000. Т. 74. № 11 С. 1971.

8. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Muravyev S.D. // Transactions of Joining and Welding Research Institute. (Osaka). 2001. V. 30. P. 293.

9. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Щербаков Л.М. // Расплавы. 2002. № 2 С. 62.

10. Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. // Журн. физ. хим. 2002. Т. 76. № 11 С. 2073.

11. Samsonov V.M., Sdobnyakov N. Yu. // Central European Journal of Physics. 2003. V. 1. P. 344—354.

12. *Schiff D.* // Computer experiments on liquid metals. 1960. V. 186 № 1. P. 151.

13. *Витоль Э.Н.* // Коллоидный журнал. 1992. Т. 54. № 3. С. 21.

14. *Китель Ч*. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С. 137.

15. Задумкин С.Н., Темкоров А.Н. Изв. Вузов СССР. Физика. 9. 1968.

16. *Быков Т.В., Щекин А.К.* // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.

17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1995.

18. Физические величины. Справочник. М.: Энергия, 1991. С. 335.

19. Хоконов Х.Б. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих в них твердых фазах. — Кишинев: Штиинца, 1974. С. 203.

20. Бенсон Г., Юн К. // Межфазовая граница «газ – твердое тело». М.: Мир, 1970. С. 172—230.