

37. Kudryavtsev Yu. Induction methods for measuring the magnetic susceptibility of rocks and ores in natural conditions. — L.: Nedra, 1978. — 240 p.
38. Bakhvalov A.N., Deaf I.I., Portnov V.S. Consideration of the complex nature of the magnetic susceptibility measurement of single coil at its tip // Geophysical equipment. — Vol. 74. — L.: Nedra, 1981. — P. 27–32.
39. Portnov V.S. Assessment of the quality of magnetite ore in situ // Mining J. — M.: Nedra, 1986. — № 6. — P. 36–37.
40. Report number 75051064 KarPTI. Experimental and methodological work on industrial testing of methods of complex analysis on the total ore and magnetite iron. — Karaganda, 1977. — 240 p.
41. Ivanov I.A., Stadukhin V.D., Ulitina G. Determination of iron in magnetite ore deposits by artificial bias // Problems of sampling methods for mineral resources prospecting and exploitation. — Sverdlovsk: GIS, 1969. — P. 63–68.
42. Nifontova B.I., Avsaragova J.B. The nuclear-geophysical methods for testing the mining and mineral processing. — L.: Nedra, 1972. — 150 p.
43. Portnov V.S., Borisenko N. Colonels V. A.S. Number 1229705. The USSR. Clamping device for well logging instruments. Publ. 08. 01. 86.
44. Borisenko N., Portnov V. The design of the downhole tool 2π -two-beam probe // Geophysical equipment. — L.: Nedra, 1975. — Vol. 59. — P. 32–36.
45. Portnov V.S., Borisenko J.N. Two-beam 4π -device for geophysical studies using gamma-ray. A.S. number 472 591. The USSR. Publ. 19. 11. 74.
46. Borisenko N., Portnov V., Colonels Yu. Dual-beam sensor with 4π -step excitation // Geophysical equipment. — L.: Nedra, 1981. — Vol. 72. — P. 72–74.
47. Borisenko N., Portnov V. Peculiarities of the probe device for testing GGMS iron ore // Proc. Nauchn. Proceedings KazPTI / Procedures and results of geophysical studies. — Alma-Ata, 1984. — P. 41–43.

УДК 538.95.405

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов

The superficial tension and Tolmen's constant of metals

Юров В.М.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Мақалада периодтық жүйенің 55 элементі үшін беттік керілудің, сындық радиустың және Толмен тұрақтысының мәндері келтірілген. Балку температурасы төмен металдар үшін беттік керілудің мәні Дж/м² ондық бөлігін құрайды, ал қиын балкитын металдар үшін Дж/м² бірлік мәндеріне сай. Сындық радиус ішкі өлшемдік эффектілерді сипаттайды және зерттелген металдар үшін 10 нм аспайды. Толмен тұрақтысы металл бетінің екі өлшемді кристалдық торының периодымен сай келеді және металл көлемінің кристалдық торының периодынан екі немесе одан да көп артық, ол металл бетінде атомаралық әсерлесудің азаюымен байланыстырылады.

In work for 55 elements of periodic system the superficial tension, critical radius and Tolmen's constant are calculated. For metals with low temperature of fusion the size of a superficial tension makes shares of the j/m^2 , and for refractory — units of the j/m^2 . The critical radius «d» characterizes the internal dimensional effects and does not exceed 10 nanometers for the investigated metals. Tolmen's constant is compared with the period of a two-dimensional crystal lattice of a surface of metal and in two and more times exceeds the period of a crystal lattice in metal volume that contacts reduction of internuclear interaction by surfaces.

Введение

Из 118 химических элементов, открытых на сегодняшний день, 96 относятся к металлам. Несмотря на появление большого количества неметаллических материалов, их значение в технике и в жизни человека остается огромным. При работе различных машин и механизмов во многих случаях основную роль играет поверхность металла и физико-химические процессы на его поверхности.

Поверхностные явления имеют место в любой гетерогенной системе, состоящей из двух или нескольких фаз. По существу весь материальный мир гетерогенен. Как гомогенные можно рассматривать системы лишь в ограниченных объемах пространства. Поэтому роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика.

Постоянная Толмена δ является основным параметром в термодинамике размерных эффектов. Физически она означает расстояние от поверхности натяжения до эквимолекулярной поверхности [1]. В большинстве работ считается, что экспериментальное определение постоянной Толмена принципиально невозможно, поэтому основной упор делается на ее расчетах с использованием численного моделирования [2]. В [3] с использованием модели Дебая получено выражение для постоянной Толмена:

$$\delta = \frac{3h}{2}(\alpha - 1),$$

где h — высота атомного монослоя, α показывает, во сколько раз среднеквадратичное смещение атомов на поверхности отличается от такового в объеме.

Рассчитанная по этой формуле постоянная Толмена для золота оказалась равной 0,275 nm. В настоящей работе мы рассмотрим методы экспериментального определения постоянной Толмена.

Поверхностное натяжение твердых тел

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления [4].

Недавно нами были предложены методы экспериментального определения поверхностного натяжения твердых диэлектриков и магнитных материалов, основанные на универсальной зависимости физического свойства твердого тела от его размеров [5–7]. В этой работе мы проводим сравнение нашего метода с методом «нулевой ползучести».

В методе «нулевой ползучести» (метод Таммана-Удина) образец (длинной нити, фольги) нагревают до достаточно высокой температуры, так что он начинает сокращаться по длине под действием поверхностных напряжений. К образцу прикладывается внешняя сила, поддерживающая неизменной форму образца. По величине этой силы определяют величину поверхностного натяжения. Экспериментальные данные для некоторых металлов взяты из [8] и приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные по поверхностному натяжению некоторых металлов в твердой и жидкой фазах и их сравнение с нашим методом

Металл	Температура, °С	σ , Дж/м ² [9] (твердая фаза)	σ , Дж/м ² (наш метод)	σ , Дж/м ² (жидкая фаза)
Ag	930	1,14 ± 0,09	1,234	0,126
Al	180	1,14 ± 0,2	1,070	0,093
Au	1040	1,37 ± 0,15	1,312	0,132
Cu	900	1,75 ± 0,09	1,356	0,177
Pt	1310	2,3 ± 0,8		0,208
W	1750	2,9 ± 0,3	2,873	-
Zn	380	0,83	0,693	-

В [9, 10] и ряде других работ нами получена формула, которая описывает зависимость физического свойства твердого тела от его размера:

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad (1)$$

здесь A_0 — физическое свойство массивного образца; $A(r)$ — физическое свойство малой частицы или тонкой пленки; d — критический радиус, или критическая толщина, пленки, начиная с которого проявляются размерные эффекты. Для критического радиуса нами получена формула:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

где σ — поверхностное натяжение массивного образца; v — молярный объем; R — газовая постоянная; T — температура.

В монографии японских и российских физиков [11] считается, что уменьшение температуры плавления малых частиц связано с тем, что атомы на поверхности имеют меньшее число соседей, чем в объеме, следовательно, менее крепко связаны и менее ограничены в своем тепловом движении. Там же отмечается, что обычно уменьшение температуры нанокристалла обратно пропорционально его размеру. Однако теории этого эффекта пока нет.

Если воспользоваться аналогией скалярных полей, то мы получаем для температуры плавления малых частиц уравнение, аналогичное (1):

$$T_{пл} = T_0 \left(1 - \frac{d}{r} \right), \quad (3)$$

где T_0 — температура плавления массивного образца.

Используя экспериментальные результаты из работы [11], можно по нашей формуле (3) определить поверхностное натяжение малых частиц золота.

При температуре $T = 1040$ °С величина поверхностного натяжения золота оказалась равной $\sigma = 1,312$ Дж/м². Эта величина незначительно отличается от величины поверхностного натяжения, полученной в методе «нулевой ползучести» (табл. 1). В [12] для нанокристаллов алюминия получена экспериментальная кривая, аналогичная кривой из [11]. Расчет величины поверхностного натяжения по нашей формуле (3) дал следующий результат: $\sigma = 1,070$ Дж/м².

Из формулы (2) получается линейная зависимость поверхностного натяжения от температуры:

$$\sigma = \alpha T. \quad (4)$$

Используя данные таблицы 1, нетрудно вычислить коэффициент α . Если учесть погрешность измерений (табл. 1), то значение коэффициента равно $\alpha \approx 10^{-3}$ Дж·м⁻²·К⁻¹ для всех металлов.

Таким образом, оценку поверхностного натяжения металлов можно сделать по их температуре плавления и коэффициенту α по формуле (4).

Из таблицы 1 следует, что в жидкой фазе металлов поверхностное натяжение уменьшается для всех металлов примерно в 10 раз.

Постоянная Толмена

Основы термодинамики криволинейных границ раздела были заложены еще Дж. Гиббсом [13]. Затем Р.Толмен и его последователи свели эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения (см., например, [14]). В 1949 г. Р.Толмен вывел уравнение для поверхностного натяжения σ :

$$\sigma / \sigma_\infty = (1 + 2\delta / R_s)^{-1}, \quad (5)$$

здесь σ_∞ — поверхностное натяжение для плоской поверхности; R_s — радиус поверхности натяжения; $\delta > 0$ — расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы. Порядок величины параметра δ , называемого толменовской длиной, или постоянной Толмена, должен быть сравним с эффективным молекулярным диаметром a . При $R \gg \delta$ формула Толмена может быть переписана в виде:

$$\sigma / \sigma_\infty = 1 - 2\delta / R. \quad (6)$$

Сравнение формул (6) и (1) приводит к результату: $\delta = d/2$. Таким образом, мы имеем возможность экспериментального определения постоянной Толмена по зависимости (1) и соотношению (2).

Щелочные металлы

Щелочные металлы — это элементы 1-й группы Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы I группы) — литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и франций (Fr).

В таблице 2 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для щелочных металлов. Здесь $T_{пл}$ — температура плавления металла; $\sigma_{пл}$ — поверхностное натяжение при температуре, близкой к температуре плавления; σ_{300} — поверхностное натяжение при комнатной температуре; v — молярный объем.

Т а б л и ц а 2

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена щелочных металлов

Металл	$T_{пл}$, К	$\sigma_{пл}$, Дж/м ²	σ_{300} , Дж/м ²	d , нм	v , см ³ /моль	δ , нм
Li	452	0,452	0,152	1,4	13,1	0,70
Na	371	0,371	0,071	2,1	23,7	1,05
K	337	0,337	0,037	3,7	45,5	1,84
Rb	312	0,312	0,012	4,2	56,2	2,10
Cs	302	0,302	0,002	5,2	71,1	2,60

Из таблицы 2 видно, что в ряду Li→Cs значения d и δ увеличиваются почти в 4 раза.

Щелочноземельные металлы

Щелочноземельные металлы, химические элементы главной подгруппы II группы Периодической системы, входящие в семейство кальция, — Ca, Sr, Ba, Ra (к щелочноземельным металлам относят также Be и Mg). Внешняя электронная оболочка атомов щелочноземельных металлов содержит 2s-электрона, ей предшествует оболочка из 2s- и бр-электронов. Щелочноземельные металлы проявляют в соединениях степень окисления +2. Химически щелочноземельные металлы активны, активность их возрастает от Ca к Ra.

В таблице 3 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для щелочноземельных металлов.

Т а б л и ц а 3

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена щелочноземельных металлов

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Be	1558	1,558	1,258	1,8	4,84	0,90
Mg	923	0,923	0,623	3,1	14,0	1,55
Ca	1118	1,118	0,818	7,0	26,02	3,50
Sr	1030	1,030	0,730	8,3	33,7	4,15
Ba	983	0,983	0,683	8,9	37,62	4,45

Из таблицы 3 видно, что в ряду Be→Ba значения d и δ увеличиваются чуть больше, чем в 4 раза.

Подгруппа бора

Подгруппа бора — химические элементы 13-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы III группы). В группу входят бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In) и таллий (Tl). Все элементы данной подгруппы, за исключением бора, металлы. В таблице 4 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы бора.

Т а б л и ц а 4

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы бора

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Al	933	0,933	0,633	2,2	9,9	1,1
Ga	302,8	0,303	0,003	0,9	11,8	0,45
In	429	0,429	0,129	1,6	15,7	0,80
Tl	576	0,576	0,276	2,4	17,3	1,20

В случае металлов подгруппы бора значения d и δ увеличиваются в ряду Ga→Tl.

Подгруппа углерода

Подгруппа углерода — химические элементы 14-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы IV группы). В таблице 5 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы углерода.

Т а б л и ц а 5

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы углерода

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Si	1686	1,686	1,386	4,9	12,1	2,45
Ge	1231	1,231	0,931	4,0	13,6	2,00
Sn	505	0,505	0,205	2,0	16,3	1,00
Pb	600	0,600	0,300	2,6	18,2	1,30

Здесь кремний и германий являются полупроводниками и величины d и δ уменьшаются. Для олова и свинца изменение величин d и δ аналогично другим металлам.

Халькогены

Халькогены — химические элементы 16-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы VI группы). В группу входят кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te), полоний (Po) и искусственно полученный унунгексий (Uuh). Мы остановимся на металлах — селене и теллуре.

В таблице 6 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов халькогенов.

Таблица 6

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов халькогенов

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Se	493	0,493	0,193	1,9	16,4	0,95
Te	725	0,725	0,425	3,5	20,4	1,75

Здесь различия в величинах d и δ — почти в 2 раза.

Подгруппа меди

Подгруппа меди — химические элементы 11-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы I группы). В группу входят переходные металлы медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au).

В таблице 7 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы меди.

Таблица 7

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы меди

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Cu	1356	1,356	1,056	2,3	7,12	1,15
Ag	1234	1,234	0,934	3,1	10,3	1,55
Au	1336	1,336	1,036	3,3	10,2	1,65

Здесь различия в величинах d и δ не столь значительны, хотя общая закономерность соблюдается.

Подгруппа цинка

Подгруппа цинка — химические элементы 12-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы II группы). В группу входят цинк (Zn), кадмий (Cd) и ртуть (Hg). В таблице 8 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы цинка.

Таблица 8

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы цинка

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Zn	693	0,693	0,399	1,5	9,2	0,75
Cd	594	0,594	0,294	1,9	13,0	0,95
Hg	234	0,234	0,07	0,83	14,8	0,41

Здесь закономерность в величинах d и δ нарушается для ртути, которая находится в жидком состоянии.

Подгруппа хрома

Подгруппа хрома — химические элементы 6-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы VI группы). В группу входят хром (Cr), молибден (Mo) и вольфрам (W). На внешнем энергетическом уровне у атомов хро-

ма и молибдена находится один электрон, у вольфрама — два, поэтому характерным признаком данных элементов является металлический блеск, что и отличает эту побочную подгруппу от главной. Степень окисления в соединениях всех элементов подгруппы хрома равна +6, а также +5, +4, +3 и +2. По возрастанию порядкового номера элементов возрастает и температура плавления. Элементы подгруппы достаточно устойчивы к внешним факторам (воздух, вода). По физическим и химическим свойствам молибден и вольфрам сходны, но отличаются от хрома. В таблице 9 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы хрома.

Т а б л и ц а 9

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы хрома

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Cr	2173	2,173	1,873	3,8	7,2	1,90
Mo	2873	2,873	2,573	6,5	9,4	3,25
W	3673	3,673	3,373	8,4	9,5	4,20

Здесь различия в величинах d и δ — почти в 2 раза.

Подгруппа марганца

Подгруппа марганца — химические элементы 7-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы VII группы). В группу входят переходные металлы марганец (Mn), технеций (Tc) и рений (Re). В таблице 10 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы марганца.

Т а б л и ц а 10

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы марганца

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Mn	1517	1,517	1,217	2,8	7,6	1,40
Tc	2473	2,473	2,173	5,1	8,6	2,55
Re	3423	3,423	3,123	7,1	8,9	3,55

Закономерность в величинах d и δ аналогична предыдущим случаям.

Подгруппа железа

Подгруппа железа — химические элементы 8-й группы Периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы VIII группы). В группу входят железо (Fe), рутений (Ru) и осмий (Os). В таблице 11 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для металлов подгруппы железа.

Т а б л и ц а 11

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена металлов подгруппы железа

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Fe	1808	1,808	1,508	3,1	7,1	1,55
Co	1763	1,763	1,463	2,8	6,7	1,40
Ni	1726	1,726	1,426	2,7	6,6	1,35

Здесь наблюдается обратная закономерность в величинах d и δ .

Лантаноиды

Лантаноиды — семейство из 14 химических элементов III группы 6-го периода Периодической таблицы. Семейство состоит из церия, празеодима, неодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Лантан часто рассматривается вместе

с этими элементами для удобства сравнения, хотя к лантаноидам он не относится. В таблице 12 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для лантаноидов.

Т а б л и ц а 1 2

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена лантаноидов

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Ce	1077	1,077	0,777	5,4	20,70	2,70
Pr	1208	1,208	0,908	6,0	20,82	3,00
Nd	1298	1,298	0,998	6,4	20,58	3,20
Sm	1325	1,325	1,025	6,3	19,95	3,15
Eu	1175	1,175	0,875	8,3	29,42	4,15
Gd	1585	1,585	1,285	7,6	19,98	3,80
Tb	1631	1,631	1,331	7,5	19,21	3,25
Dy	1680	1,680	1,380	7,6	19,04	3,80
Ho	1734	1,734	1,434	7,8	18,74	3,90
Er	1770	1,770	1,470	7,8	18,47	3,90
Tm	1818	1,818	1,518	7,4	17,01	3,70
Yb	1097	1,097	0,797	6,5	24,80	3,25
Lu	1925	1,925	1,625	8,2	17,78	4,10

В случае лантаноидов монотонного увеличения параметров d и δ не наблюдается. Эти значения примерно равны для Pr→Sm, Gd→Tm, Eu и Lu. Несколько отличные значения имеет Ce. В диапазон значений параметров d и δ для лантаноидов попадают W (табл. 9) и Re (табл. 10).

Актиноиды

Актиноиды — семейство, состоящее из 14 радиоактивных химических элементов III группы 7-го периода Периодической системы с атомными номерами 90–103. Данная группа состоит из тория, протактиния, урана, нептуния, плутония, америция, кюрия, берклия, калифорния, эйнштейния, фермия, менделевия, нобелия и лоуренсия. Актиний часто для удобства сравнения рассматривается вместе с этими элементами, однако к актиноидам он не относится.

С физической точки зрения актиноиды — типичные металлы. Все они мягкие, имеют серебристый цвет, достаточно высокую плотность и пластичность. Некоторые из этих металлов можно разрезать ножом. Торий по твёрдости подобен мягкой стали. Из нагретого чистого тория можно раскатывать листы, вытягивать проволоку. Торий почти вдвое легче урана и плутония, но твёрже их обоих. Все актиноиды в той или иной степени радиоактивны. Из них только торий и уран встречаются в природе в заметных количествах. В таблице 13 представлены результаты расчета поверхностного натяжения σ и постоянной Толмена δ для некоторых актиноидов.

Т а б л и ц а 1 3

Поверхностное натяжение и постоянная Толмена актиноидов

Металл	$T_{пл}, K$	$\sigma_{пл}, Дж/м^2$	$\sigma_{300}, Дж/м^2$	$d, нм$	$\nu, см^3/моль$	$\delta, нм$
Ac	1323	1,323	1,023	7,1	22,5	3,55
Th	2023	2,023	1,723	9,6	19,7	4,80
U	1405	1,405	1,105	4,2	12,5	2,10
Np	913	0,913	0,613	2,6	11,7	1,30
Pu	910	0,910	0,610	2,7	12,3	1,35
Am	1273	1,273	0,973	6,4	20,8	3,20
Bk	1298	1,298	0,998	5,2	16,7	2,60

Как и в случае лантаноидов монотонного изменения параметров d и δ не наблюдается, хотя их значения близки к группе лантаноидов.

Наночастицы металлов и размерные эффекты

В приведенных выше таблицах 1–13 величина поверхностного натяжения σ относится к массивному образцу. Чтобы вычислить σ для произвольного значения r , нужно воспользоваться формулой, аналогичной (1):

$$\sigma(r) = \sigma_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad (7)$$

где σ_0 — величина поверхностного натяжения массивного образца.

Соответствующие расчеты для некоторых металлов приведены в таблице 14.

Т а б л и ц а 1 4

Поверхностное натяжение наночастиц некоторых металлов

Металл	T, K	$\sigma(r), r=2 \text{ nm},$ Дж/м ²	$\sigma(r), r=10 \text{ nm},$ Дж/м ²
Серебро	300	0,57	1,13
Золото	300	0,69	1,36
Медь	300	0,88	1,73

Из таблицы 14 следует, что при размерах частицы более 10 нм величина $\sigma(r)$ совпадает с величиной σ_0 .

В приведенных выше таблицах 1–13 величина критического радиуса d не превышает 10 нм. Согласно принятой на сегодняшний день классификации частиц по размерам, частицы с размерами от 1 до 10 нм принято считать наночастицами [15].

Однако более фундаментальной величиной является число атомов в частице, а не ее радиус. Классификация частиц по числу имеющихся в них атомов приведена в [16] и отражена в таблице 15.

Т а б л и ц а 1 5

Классификация частиц по числу атомов в них [16]

Область I	Область II	Область III	Область IV
молекулярные кластеры	кластеры твердого тела	микрочастицы	частицы компактного вещества
$N \leq 10$	$10^2 \leq N \leq 10^3$	$10^3 \leq N \leq 10^4$	$N > 10^5$
Поверхность и объем неразличимы	Соотношение поверхность/объем = 1	Соотношение поверхность/объем < 1	Соотношение поверхность/объем << 1

В более поздней работе [17] предложена несколько другая классификация (табл. 16).

Т а б л и ц а 1 6

Классификация частиц по числу атомов в них [17]

Химия	Наночастицы					Физика твердого тела
Атом	$N=10$	$N=10^2$	$N=10^3$	$N=10^4$	$N=10^6$	Компактное вещество

Число атомов в частице с критическим радиусом d можно оценить, разделив объем этой частицы на объем атома, зная его атомный радиус. В таблице 17 такая оценка сделана нами для частиц щелочных металлов. Для других металлов получается такой же порядок величины.

Т а б л и ц а 1 7

Число атомов в частице щелочного металла критического радиуса d

Металл	Число атомов N	Металл	Число атомов N
Литий	729	Рубидий	4913
Натрий	1331	Цезий	8000
Калий	4096		

Из таблицы 17 следует, что частицы с критическим радиусом d относятся к наночастицам по размеру ($d < 10$ нм) и по числу частиц (согласно классификации таблицы 16).

Наночастицы и кластеры металлов — важное состояние конденсированного вещества. Эти системы имеют много особенностей и новых физических и химических свойств. Наночастицы можно рассматривать как промежуточное состояние между атомами, с одной стороны, и твердым состоянием — с другой. Существенной особенностью наночастиц является зависимость их свойств от размера частиц — размерные эффекты.

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате самоорганизации их ансамблей. Внешний эффект связан с размерно зависимым откликом частицы или ансамбля на внешнее поле или действие сил, независимых от внутреннего эффекта. Например, магнитная восприимчивость ферромагнетика при наложении внешнего магнитного поля зависит от его размера и убывает по закону (1) [18].

Однако критический радиус d для внешнего размерного эффекта значительно больше, чем для внутреннего. Это означает, что внешние эффекты могут наблюдаться и для компактного твердого вещества [19].

Постоянная Толмена

Как было отмечено выше, постоянная Толмена должна быть сравнима с эффективным молекулярным диаметром a . Для поверхности металла это означает, что постоянная Толмена должна быть сопоставима с периодом двумерной кристаллической решетки поверхности металла. Нам не известны работы по экспериментальному определению упомянутого параметра. Известно лишь [11], что на поверхности твердого тела межатомное взаимодействие уменьшается из-за нескомпенсированности связей, что должно приводить к увеличению периода двумерной кристаллической решетки поверхности металла. В таблице 18 для щелочных металлов приведены значения постоянной кристаллической решетки объемного кристалла a и отношение δ/a , характеризующее изменение межатомных расстояний на поверхности металла.

Т а б л и ц а 1 8

П а р а м е т р ы a и a/δ для щелочных металлов

Металл	a , нм	δ/a , нм	Металл	a , нм	δ/a , нм
Литий	0,35	2,0	Рубидий	0,57	3,7
Натрий	0,43	2,4	Цезий	0,61	4,2
Калий	0,53	3,5			

Из таблицы 18 видно, что в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ межатомное расстояние на поверхности металла увеличивается от 2 до 4 раз по сравнению с объемом кристалла. Это приводит к тому, что поверхность нужно рассматривать, по выражению Дж. Гиббса, как самостоятельную фазу со своими структурными и термодинамическими параметрами.

Заключение

Суммируя результаты проведенных исследований, можно сделать следующие основные выводы:

- для 55 элементов Периодической системы рассчитаны поверхностное натяжение, критический радиус и постоянная Толмена;
- для металлов с низкой температурой плавления величина поверхностного натяжения составляет доли Дж/м², а для тугоплавких — единицы Дж/м²;
- критический радиус d характеризует внутренние размерные эффекты и не превышает 10 нм для исследованных металлов;
- постоянная Толмена сопоставляется с периодом двумерной кристаллической решетки поверхности металла и в два и более раз превышает период кристаллической решетки в объеме металла, что связывается с уменьшением межатомного взаимодействия на поверхности.

References

1. *Almjasheva O.V., Hussars V.V., Lebedev O.V.* Poverhnostnyye of the phenomenon: The manual. — SPb.: Publishing house SpbGeTu «LETI», 2004. — 28 p.
2. *Slobnjakov N.J., Samsonov V.M. et al.* About a superficial tension of nanocrystals the various nature // The Condensed environments and interphase borders. — 2007. — Vol. 9. — № 3. — P. 250–255.
3. *Rehviashvili S.S., Kishitkova E.V., Karmokova R. Ju. et al.* To calculation of constant of Tolmen // Letters in JTF. — 2007. — Vol. 33. — № 2. — P. 1–7.
4. *Hohstein A.J.* A superficial a tension of firm bodies and adsorption. — M.: Nauka, 1976. — 256 p.
5. *Jurov V.M. et al.* The way of measurement of a superficial tension of firm bodies. Patent № 57691. — Astana, 2009.
6. *Jurov V.M. et al.* The way of measurement of a superficial tension and density of superficial conditions of isolators. Patent № 58155. — Astana, 2009.
7. *Jurov V.M. et al.* The way of measurement of a superficial tension of magnetic materials. Patent № 58158. — Astana, 2009.
8. *Roldugin V.I.* Surface physical chemistry. — Dolgoprudno: the Publishing House «Intelligence», 2008. — 568 p.
9. *Jurov V.M.* Superficial tension of solid states // Vestnik KarSU. Ser. Physics, 2007. — № 1 (45). — P. 23–29.
10. *Jurov V.M.* Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical J. — 2011. — Vol. 8. — № 1 (15). — P. 10–14.
11. *Oura K., Lifshits V.G. et al.* Introduction in surface physics. — M.: Nauka, 2006. — 490 p.
12. *Kotlyar V.G., Zotov A.V. et al.* // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66. — № 16. — P. 165–169.
13. *Hibbs J.V.* Termodinamicheskie works. — M. – L.: GITTL, 1950. — 303 p.
14. *Tolman R.C.* The effect of droplet size on surface tension // J.Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17. — № 2. — P. 333–337.
15. *Sergev G.B.* Nanochemistry. — M.: KDU, 2007. — 336 p.
16. *Kreibig U.* System of small metal particles: Opticfl properties and their structure dependences // Z.Pys. D.Atoms., Molecules and clusters. — 1986. — Vol. 3. — P. 239–249.
17. *Takeo N.* Disperse Systems. — Wiley-VCH, 1999.
18. *Jurov V.M.* Magnitnaja a susceptibility of small particles of ferromagnetic // Modern problems of science and education. — 2009. — № 4. — P.152–156.
19. *Jurov V.M., Ibraev N.H., Guchenko S.A.* Experimental definition of a superficial tension of nanoparticles and nanofilms // News of HIGH SCHOOLS. — Ser. Physics. — 2011. — Vol. 54. — № 1/3. — P. 335–340.