

Заклучение

Мы затронули лишь небольшую часть вопросов из сложной проблемы вязкости растворов, но в рамках нашей модели нет неопределенных параметров и все полученные соотношения допускают экспериментальную проверку.

References

1. *Frenkel Y.I.* Kinetically theory of liquid. — L.: Science, 1975. — 346 p.
2. *Fisher I.Z.* Statistically theory of liquid. — M.: Science, 1961. — 268 p.

УДК 532.6:546.22

Поверхностное натяжение нанокристаллов

Superficial tension of nanocrystals

Юров В.М.

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

Нанокристалдардың беттік керілуі жөніндегі теориялық жұмыстарға шолу жасалды. Оны эксперименталдық анықтаудың тәсілдері ұсынылды. Бұл тәсілдердің негізінде нанокристалдың физикалық қасиеттерінің оның кері өлшемдерімен байланысы ескерілді. Қатты және сұйық күйлердің беттік керілуінің шамалары салыстырылды. Русановтың тұрақтысының физикалық мағынасы анықталды.

The review of theoretical representations about a superficial tension of nanocrystals is given. The ways of its experimental definition are offered. At the heart of these ways dependence of physical properties of nanocrystals from its return size lays. Comparison of sizes of a superficial tension in firm and liquid phases is spent. The physical sense of a constant of Rusanov is defined.

Введение

Роль поверхности в свойствах нанокристаллов оказывается настолько существенной, что эти свойства могут принципиально отличаться от соответствующих объемных свойств.

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью модификации и изменением свойств материалов при переходе их к нанокристаллическому состоянию.

Основы термодинамики криволинейных границ раздела были заложены еще Дж. Гиббсом [1]. Затем Р. Толмен и его последователи свели эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения (см., напр., [2]).

В 1949 г. Р. Толмен вывел свое известное уравнение для поверхностного натяжения σ

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

здесь σ_{∞} — поверхностное натяжение для плоской поверхности; R_s — радиус поверхности натяжения; $\delta > 0$ — расстояние между эквивалентной 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

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

Таким образом, подход Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения σ_{∞} . Случай, когда R и δ имеют один порядок Толменом, не рассматривался, он был рассмотрен в [3].

Следует отметить, что экспериментально определить постоянную Толмена не представляется возможным. Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел, включая нанокристаллы, затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления [4]. Недавно нами предложено 3 метода экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел — диэлектриков и магнитных материалов [5–7].

Для малых R А.И. Русанов [8] получил асимптотическую линейную зависимость

$$\sigma = KR, \quad (3)$$

здесь K — коэффициент пропорциональности. Формула (3) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы. Однако границы применимости формулы (3) и значения параметра K остаются до сих пор практически неисследованными.

В настоящей работе мы определим физический смысл постоянной Русанова применимости формулы (3). Также рассмотрим методы экспериментального определения поверхностного натяжения нанокристаллов. Предлагаемая статья является продолжением [9].

Расчет поверхностного натяжения нанокристаллов

В [3] был применен метод термодинамической теории возмущений к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов, включая нанокристаллы. При расчетах избыточной свободной энергии ψ для инертных газов использовался потенциал Леннард-Джонса, в то время как при исследовании избыточной свободной энергии нанокристаллов алюминия использовался осциллирующий потенциал Шиффа Φ_s . В случае галогенидов щелочных металлов в парный потенциал взаимодействия наряду с кулоновским потенциалом входила поправка, описывающая отталкивание при перекрывании электронных оболочек различных по знаку ионов.

Результаты расчетов приведены в таблице 1. Сделаем теперь следующие замечания. Авторы работы [3] ошибочно считают, что поверхностное натяжение галогенидов щелочных металлов, определенное в работе [10] и указанное в нижней части таблицы, относится к твердым частицам. На самом деле, в работе [10] определялось поверхностное натяжение на границе кристалл-расплав по краевому углу смачивания. Далее в [3] не учитывается соотношение Шаттльворта и Херинга

$$\sigma = \omega + \Omega(\partial\omega/\partial\Omega)_T, \quad (4)$$

где Ω — площадь поверхности твердого тела; ω — поверхностная энергия.

Иными словами нельзя отождествлять удельную поверхностную энергию, как это сделано в работе [3], с поверхностным натяжением — они равны между собой только в случае жидкости. В противном случае могут возникать большие погрешности (см., напр., [11]).

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов величин σ , δ и K для нанокристаллов инертных газов, металлических частиц и галогенидов щелочных металлов [3]

Вещества	T, К	d, А	σ_∞ , мН/м			K, 10^{10} мДж/м ³	
			расчет	экспер.	теорет. ²	расчет	экспер.
Ne	22	0,71	16,1	5 ¹	20,3	2,7	—
Ar	83	0,90	41,9	14 ¹	44,6	5,8	—
Kr	117	1,06	50,8	17 ¹	54,5	6,6	—
Xe	161	1,23	60,6	19 ¹	64,1	7,2	—
Al	180	0,35	1253	1140	1406	263	25
NaCl	300	0,31	147	116	158,183	34,5	—
NaBr	300	0,37	129	99	138,173	25,8	—
KI	300	0,57	85	79	113,132	11,1	—
KCl	300	0,60	117	99	141,155	17,2	—

Примечание. ¹ — Экспериментальные данные относятся к жидкому состоянию; ² — теоретические значения относятся к кристаллографической грани {100} (данные получены в различных работах, библиография которых приведена в [3]).

В [12], с использованием модели Дебая, получено выражение для постоянной Толмена. Показано, что знак постоянной определяется соотношением амплитуд тепловых колебаний атомов, находящихся в объеме и на поверхности малой частицы.

Как мы уже говорили, физически постоянная Толмена δ означает расстояние от поверхности натяжения до эквимолекулярной поверхности [13].

В основе расчетов зависимости поверхностного натяжения σ от радиуса наночастицы в [12] лежит прямая пропорциональность между поверхностным натяжением и температурой плавления T_m . Эта зависимость проиллюстрирована на рисунке 1. На нем ромбиками обозначены экспериментальные данные для 54 элементов периодической таблицы Менделеева, взятые из [14, 15], а прямой линией — расчет по формуле

$$\sigma = 7,016 \cdot 10^{-4} T_m, \quad (5)$$

где численный коэффициент получен методом регрессионного анализа.

Следует отметить, что значения σ в [14, 15] приведены для жидких металлов и сплавов. Тем не менее авторы [12] считают, что уравнение (5) может быть обосновано в рамках модели Дебая для твердого тела. Обращает на себя внимание и некорректность записи уравнения (5), имеющего различные размерности правой и левой частей.

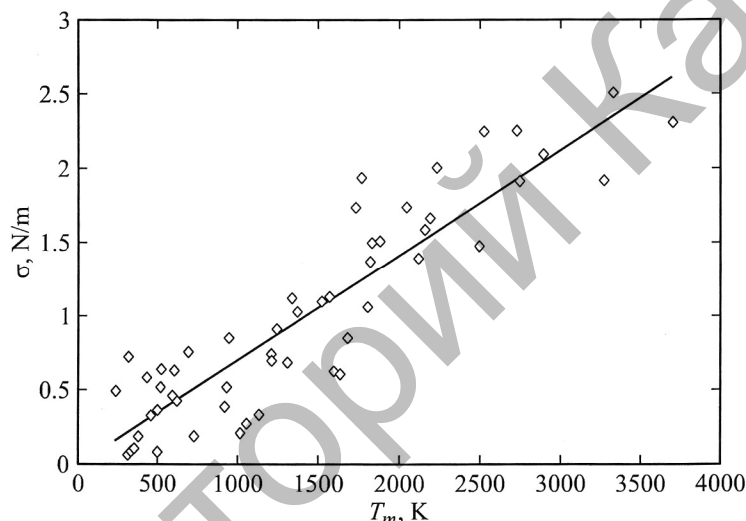


Рис. 1. Корреляционная зависимость поверхностного натяжения от температуры плавления [12]

Плавление наночастиц

Томсон впервые получил формулу, которая описывала зависимость температуры плавления частицы, находящейся в равновесии со своим расплавом, в зависимости от ее радиуса [2]

$$T_m(r) = T_0 [1 - (v/L)(2\sigma/r)], \quad (6)$$

где $T_m(r)$ — температура плавления частицы радиуса r ; T_m — температура плавления макрочастицы; v — удельный объем; L — удельная теплота плавления макрочастицы.

Формула Томсона содержит внутреннее противоречие [2], так как, согласно этой формуле, малая частица должна расплавиться при температуре, меньшей, чем температура расплава, в равновесии с которым она находится.

В последующих работах различных авторов при выводе зависимости $T_m(r)$ были сделаны более реалистические предположения [8].

Приведем некоторые из них, следуя [2]:

$$\begin{aligned} T_m(r) &= T_0 \left[1 - 2 / (\rho_s L r) (\sigma_s - \sigma_\ell (\rho_s / \rho_\ell)^{2/3}) \right]; \\ T_m(r) &= T_0 \left[1 - 3 / (\rho_s L r) (\sigma_s - \sigma_\ell (\rho_s / \rho_\ell)^{2/3}) \right]; \\ T_m(r) &= T_0 \left[1 - 2 / (\rho_s L r) (\sigma_{s\ell} / (r - \delta) - \sigma_\ell / r (1 - \rho_s / \rho_\ell)) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где σ_s и σ_l — поверхностные натяжения твердой и жидкой фаз; σ_{sl} — поверхностное натяжение на границе раздела твердой и жидкой фаз; ρ_s и ρ_l — плотности твердой и жидкой частиц; δ — толщина слоя расплава на твердой частице.

Здесь также существует трудность, так как в формулу (7) входит поверхностное натяжение твердой фазы, определить которое в рамках традиционных методов невозможно.

В рамках термодинамического подхода, развитого нами в ряде работ (см., напр., [16]), для зависимости температуры плавления наночастиц от их размера мы получили следующее выражение:

$$T_{nl} = T_0 \left(1 - \frac{r_k}{r} \right), \quad (8)$$

где T_0 — температура плавления массивного образца; $r_k = 2\sigma_l/R$; σ — поверхностное натяжение; v — молярный объем; R — универсальная газовая постоянная.

Зависимость на рисунке 2 с большой точностью описывается выражением (8).

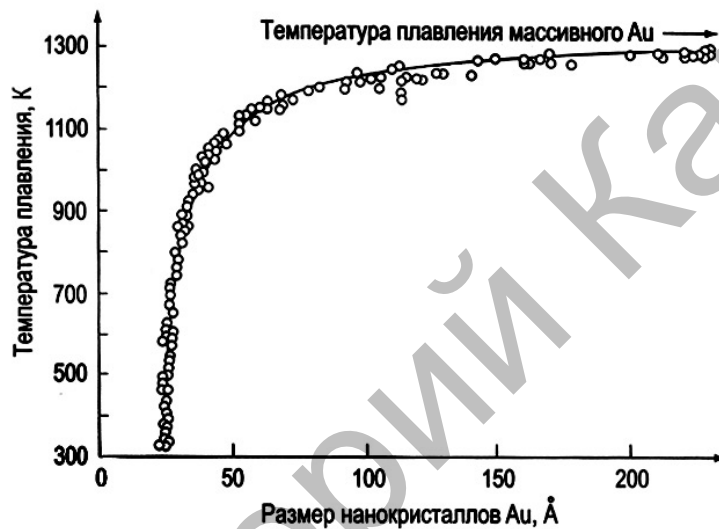


Рис. 2. Температура плавления нанокристаллов золота как функция их размера [17]

В результате расчетов нами получено $\sigma_{Au} = 366$ эрг/см². Это в три раза больше, чем σ_{Au} в жидкой фазе. Таким образом, нами предлагается довольно простой метод определения поверхностного натяжения наночастиц.

Физический смысл коэффициента Русанова

Выше (формула 3) мы говорили, что в формуле Русанова значения параметра K для конкретных систем остаются до сих пор практически не исследованными.

В рамках нашей модели [16] для K нетрудно получить

$$K = \frac{RT}{2\vartheta} \cdot \left(1 + \frac{A(r)}{A_0} \right), \quad (9)$$

здесь A_0 — измеряемая физическая величина массивного образца; ϑ — молярный объем; T — температура; R — газовая постоянная. При этом верны соотношения [16]

$$A(r) = A_0 \left(1 - \frac{d}{r} \right). \quad d = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}. \quad (10)$$

Критерий применимости формулы А.И.Русанова выразится в виде (табл. 2)

$$r \geq d = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}. \quad (11)$$

Критерий применимости линейной формулы А.И. Русанова

Металл	r , нм	Металл	r , нм
Свинец	0,9	Серебро	1,1
Олово	0,8	Золото	1,1
Железо	1,2	Медь	1,0

Из таблицы видно, что для всех металлов r имеет величину около 1 нм. Удивительно, но такой же порядок имеет критический размер r_k зародыша при образовании кристаллов.

Размерная зависимость поверхностного натяжения нанокристаллов

Если в качестве функции отклика в [16] мы возьмем поверхностное натяжения нанокристалла, то сразу получаем выражение, аналогичное (8):

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{r_k}{r} \right), \quad (12)$$

где r_k — критический радиус, начиная с которого проявляются размерные эффекты.

Полученная формула (12) по форме совпадает с формулой Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{2\delta}{r} \right), \quad (13)$$

где $r_k = 2\delta$.

Поскольку r_k мы можем экспериментально определять, например, по зависимости (8), это дает возможность экспериментального определения постоянной Толмена δ .

Сказанное иллюстрирует рисунок 3 из работы [3].

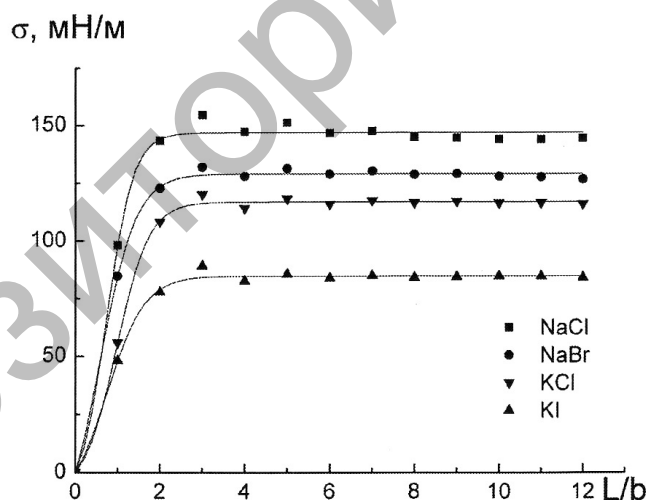


Рис. 3. Размерная зависимость удельной свободной энергии σ галогенидов щелочных металлов

Заключение

Полученные нами формулы позволяют экспериментально определять поверхностное натяжение нанокристаллов и тем самым весь спектр физических свойств, присущих нанокристаллическому состоянию вещества.

References

1. *Hibbs J.V.* Termodinamicheskie works. — М.; L.: GITTL, 1950. — 303 p.
2. *Almjashveva O.V., Hussars V.V., Lebedev O.V.* Poverhnostnye of the phenomenon. The manual. — SPb.: Publishing house SpbGeTu «LET», 2004. — 28 p.

3. *Slobnjakov N.J., Samsonov V.M., Bazulev A.N., etc.* About a superficial tension of nanocrystals the various nature // The Condensed environments and interphase borders. — 2007. — Vol. 9. — No.3.
4. *Hohstein A.J.* A superficial a tension of firm bodies and adsorption. — M.: Nauka, 1976. — 256 p.
5. *Jurov V.M., etc.* The way of measurement of a superficial tension of firm bodies / Patent No.57691. — Astana, 2009.
6. *Jurov V.M., etc.* The way of measurement of a superficial tension and density of superficial conditions of isolators / Patent No. 58155. — Astana, 2009.
7. *Jurov V.M., etc.* The way of measurement of a superficial tension of magnetic materials / Patent No. 58158. — Astana, 2009.
8. *Rusanov A.I.* Phase of balance and the superficial phenomena. — L.: Chemistry, 1967. — 346 p.
9. *Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H.* Superficial a tension of nanoparticles // The Scientific life. — No. 5. — M.: Science, 2009. — P. 14–21.
10. *Hokonov H.B.* Superficial of the phenomenon in liquid metals and firm phases arising in them. — Kishinev, 1974. — 203 p.
11. *Jurov V.M.* Magnitnaja a susceptibility of small particles of ferromagnetic // Modern problems of science and education. — No. 4. — 2009. — P. 152–156.
12. *Rehviashvili S.S., Kishtikova E.V., Karmokova R. JU, etc.* To calculation of constant of Tolmen // Letters in JTF. — 2007. — Vol. 33. — No. 2.
13. *Ono C., Kondo S.* Molekuljarnaja the theory superficial a tension. — M.: IL, 1963. — 284 p.
14. *Nizhenko V.I., Floka L.I.* Superficial tension of liquid metals and alloys. — M.: Metallurgy, 1981. — 208 p.
15. *Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskij A.M., etc.* Physical sizes. The directory. — M., 1991. — 1232 p.
16. *Jurov V.M.* Poverhnostnoe a tension of firm bodies // Vestnik KarGU, sulfurs. Physics, 2007. — № 1 (45). — P. 23–29.
17. *Oura K, Lifshits V. G., Saranin A.A., etc.* Introduction in surface physics. — M.: Nauka, 2006. — 490 p.