

Выводы

Анализ литературных данных показал, что значительный интерес к возможностям LabVIEW сильно возрос именно за последние пять-десять лет. Увеличилось количество публикаций, учебных пособий и книг, посвященных технологии построения ВП. Ежегодно проводятся семинары и конференции, посвященные технологии LabVIEW, обновляются и дополняются модули с новыми возможностями.

Все более широкое применение LabVIEW находит в образовательном процессе, в университетских лабораторных практикумах, особенно по предметам электротехники, механики и физики.

После измерения и анализа какой-либо величины следующим логическим шагом часто является управление, т.е. изменение определенных параметров в зависимости от полученных результатов. Например, измерив температуру объекта, можно включить устройство для его охлаждения либо нагрева. И вновь LabVIEW значительно облегчает решение этой задачи: мониторинг и управление процессами являются основными функциями этого программного продукта.

Полученный в работе результат показал практически 100 %-ное совпадение определяемой величины. Этот факт свидетельствует о качестве программы и достоверности получаемых результатов.

Одним из достоинств программы, на наш взгляд, является возможность одновременной обработки данных на разных временных диапазонах с последующей записью в исходный файл. При необходимости программный код может быть без особых сложностей изменен или преобразован под другие задачи.

Список литературы

1. Пейч Д.И., Точилин Д.А., Поллак Б.П. LabVIEW для новичков и специалистов. — М.: Горячая линия – Телеком, 2004.
2. Копельман Р. Перенос энергии в смешанных молекулярных кристаллах. Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В.М.Аграновича и Р.М.Хохштрассера. — М.: Наука, 1987.
3. Клементьев Е.К. Основы графического программирования в среде LabVIEW. Учеб. пособие. — Самар. гос. аэрокосмич. ун-т, 2002.
4. Ибраев Н.Х., Маханов К.М. Миграция триплетных возбуждений в тонких пленках органических люминофоров // Вестн. КазНУ. — Алматы, 2003. — № 2(15). — С. 62–67.

УДК 538.9

В.М.Юров

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СВОЙСТВА МАЛЫХ ЧАСТИЦ

Соңғы 10–15 жылда ұсақ бөлшектерді зерттеудің эксперименттік те, теориялық та жолдары сапалық жоғары деңгейге көтерілді. Бұл олардың ерекше қасиеттерімен және әр түрлі салалардағы практикалық қолданылу мүмкіндіктерімен байланысты. Мақалада ұсақ бөлшектерінің негізгі қасиеттері қысқаша қарастырылған. Олардың негізгі физикалық параметрлерін, өлшемдерін байланыстыратын модель ұсынылған.

Questions of formation of small particles are considered at crystallization in an electric field. The new model of fusion of small particles is offered. Electric and magnetic properties of small particles are considered and is shown, that there is some universal dependence of physical properties on the size of particles. On the basis of this dependence methods of experimental definition of a superficial tension and superficial energy are offered.

Введение

Свойства микрочастиц вещества, как в свободном состоянии, так и в различных средах, интересовали физиков еще на заре классической физики, когда изучались их механические и оптические свойства. Достаточно вспомнить исследования процессов конденсации и испарения, свойств комpositных и дисперсных сред и др. Однако именно в последние 10–15 лет исследование малых атомных

комплексов, как экспериментальное, так и теоретическое, вышло на качественно новый уровень. Это связано с тем, что экспериментаторы сумели получать пучки малых частиц определенного состава, массы, заряда и изучать структуру и различные процессы с участием практически отдельного кластера. В настоящее время получены и исследуются малые частицы самого разнообразного состава, начиная от простых, однородных по строению, до содержащих сложные, многоатомные молекулы. При этом обнаружены новые удивительные структуры, в частности, новые аллотропные формы существования вещества, среди которых наибольший интерес представляют углеродные модификации — фуллерены.

В последние годы была обнаружена особенность оптических свойств малых частиц полупроводников — зависимость положения края линии поглощения от размеров частиц; на этом принципе основан удобный метод определения размеров таких частиц. Для малых частиц также характерна зависимость температуры фазового перехода от размеров частиц. Наконец, последней предатомной (предмолекулярной) стадией агрегации вещества являются малые кластеры из определенного, как правило, небольшого числа атомов, характерной особенностью которых является отличие их кристаллической структуры от объемных фаз и коллоидных частиц из того же вещества и появление тех элементов структуры (например, осей симметрии пятого порядка), которые невозможны в макрокристалле. Среди главных проблем, связанных с использованием наносистем, можно особенно выделить термодинамическую неравновесность лиофобных дисперсных систем. Неравновесность дисперсий проявляется в протекании в них процессов коагуляции, коалесценции (слияния капель и пузырьков или спекания твердых частиц) и оствальдова созревания (изотермической перегонки вещества от малых частиц к более крупным из-за увеличения химического потенциала вещества дисперсной фазы при уменьшении размеров частиц). Это обстоятельство существенно ограничивает возможности применения наносистем из-за изменения их строения и свойств во времени. Вместе с тем направленное управление устойчивостью дисперсных систем позволяет получать структуры с заданным строением и пористостью — от упорядоченных коллоидных кристаллов при ненаправленном, не слишком сильном сцеплении частиц до высокопористых адсорбентов и катализаторов в золь-гель-технологиях. При разработке технологии создания новых наноматериалов должны учитываться упомянутые выше положения физико-химической механики о роли межчастичных взаимодействий на стадиях формирования структуры при формировании материала и её перевода в структуру с фазовыми контактами.

В настоящей работе мы изложим полученные нами экспериментальные и теоретические результаты по свойствам малых частиц различных веществ. Часть результатов была ранее опубликована, но полного обобщения проведено не было. Здесь мы постараемся заполнить этот пробел и сделаем сравнение с многочисленными исследованиями других авторов.

Зарождение и плавление малых частиц

Изучение кинетики возникновения малых частиц при кристаллизации из растворов, расплавов, паровой фазы имеет более чем двухсотлетнюю давность. За это время накоплен огромный количественный материал, позволивший установить ряд важных закономерностей в зарождении центров кристаллизации. Однако, несмотря на достигнутые успехи, до сих пор нет общей теории зарождения центров кристаллизации, которая могла бы удовлетворительно объяснить большое разнообразие этого явления [1–4].

Основные положения теории образования малых частиц («зародыша») новой фазы были выдвинуты еще Гиббсом и затем развиты Фольмером, Беккером и Дёрингом, Странским и Каишевым, Френкелем, Зельдовичем (см., напр., [5]).

Согласно этой теории образование малых частиц новой фазы в старой метастабильной фазе рассматривается как флуктуационный процесс. При допущении макроскопических свойств для малых агрегатов изменение свободной энергии образования малых частиц, состоящих из i молекул, равно:

$$\Delta F = (\mu_1 - \mu_2)i + S\sigma, \quad (1)$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы соответственно старой и новой фазы; S — поверхность зародыша; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Из условия экстремума $\partial\Delta F/\partial i$ следует:

$$\Delta\mu = 2\sigma\vartheta_2/r_\kappa, \quad (2)$$

где ϑ_2 — объем одного атома (молекулы) фазы 2, а r_κ — критический радиус сферического зародыша.

В случае кристаллизации переохлажденного расплава $\Delta\mu$ и, соответственно, r_k можно выразить через переохлаждение

$$r_k = 2M\sigma T_0 / \rho q \Delta T. \quad (3)$$

Тогда работа образования критического зародыша сферической формы так же выразится, как функция ΔT :

$$W = \Delta F_{кр} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^2}{q^2 (\Delta T)^2}, \quad (4)$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность зародыша; q — теплота плавления; T_0 — равновесная температура двух фаз бесконечно большого радиуса.

Скорость образования критических зародышей записывается так:

$$I = K_0 e^{-W/kT}, \quad (5)$$

где $K_0 = \text{const}$.

В электрическом поле скорость образования критических зародышей:

$$I = K [(C - C_0) E^2], \quad (6)$$

где E — напряженность электрического поля; C — концентрация растворенного вещества в данный момент; C_0 — его растворимость; K — константа скорости реакции.

Критический радиус зародыша в твердой фазе в электрическом поле:

$$r_k = \frac{2\sigma\vartheta_2}{\Delta\mu^0 - \beta E^2}, \quad (7)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раствор-кристалл; $\Delta\mu^0$ — химический потенциал (его изменение) в отсутствие поля.

В работе [6], рассматривая процесс зародышеобразования, мы получили следующее:

$$N \cdot r_k^3 = \frac{1}{\pi n} \cdot \frac{T_0}{\Delta T}. \quad (8)$$

Если сделать оценку по средним величинам: $r_k \sim 1$ нм, $T_0 \sim 1000$ (для металлов), $\Delta T \sim 100$, $n = N_L$ — числу Лошмидта $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то мы получим для числа частиц в зародыше $N \sim 100$.

Оценки по формуле (8) неплохо согласуются с экспериментальными данными [7]. Действительно, радиус r_k зародыша практически не зависит от вида атомов металла, среднее число N частиц в зародыше имеет один порядок.

Рассмотрим теперь влияние электрического поля на рост кристаллов. Для однокомпонентного состава $\Delta\mu^0 = \Delta G / N$, где ΔG — энергия Гиббса. Величина N , как это следует из приведенных выше оценок, имеет порядок 100. В таблице приведены значения энергии Гиббса (по абсолютной величине) некоторых веществ, взятые из справочника [8].

Т а б л и ц а

Энергия Гиббса некоторых веществ [8]

| Вещество | ΔG , кДж/моль | Вещество | ΔG , кДж/моль |
|--------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| KCl | 408,490 | CuSO ₄ | 661,070 |
| NaCl | 384,120 | CuSO ₄ ·5H ₂ O | 1377,780 |
| NH ₄ Cl | 202,770 | NiSO ₄ ·6H ₂ O | 2680,050 |
| AgCl | 109,700 | NiSO ₄ ·7H ₂ O | 2459,640 |
| AgBr | 97,250 | K ₂ SO ₄ | 1318,790 |

Уравнение (7), с учетом сделанных выше замечаний, примет вид:

$$r_k = \frac{2\sigma\vartheta_2}{G/N - \beta E^2}. \quad (9)$$

В случае, когда напряженность электрического поля невелика, а энергия Гиббса имеет значительную величину, т.е. $G/N \gg \beta E^2$, влияние электрического поля на рост кристаллов будет незначительным. Из таблицы следует, что растворы сульфатов, имеющих большое значение энергии Гиббса, будут менее подвержены влиянию электрического поля. Это согласуется с результатами Козловского

(см., напр., [5]). Мы также проводили эксперименты с целым рядом сульфатов (калия, натрия, магния, железа и др.) и до напряженности электрического поля, равным 30 кВ/см, не обнаружили его влияния на процесс образования зародышей и рост кристаллов. Дальнейшее увеличение напряженности электрического поля ограничено явлениями пробоя в объеме кристаллизатора.

Из таблицы видно, что электрическое поле должно влиять на галоиды щелочных металлов и аммония. Эмпирически, без приведенного выше анализа, этот результат получен нами ранее на кристаллах галоидов аммония при выращивании кристаллов в электрическом поле напряженностью 30 кВ/см [9, 10].

Таким образом, из приведенного выше анализа следует, что выращивание кристаллов в электрическом поле не всегда приводит к положительным результатам и необходимо учитывать их термодинамические характеристики и прежде всего величину энергии Гиббса.

Если вернуться к формуле (5), разложить экспоненту в ряд и ограничиться первым членом, то мы получим следующее выражение:

$$I = K_0 \left(1 - \frac{W}{kT} \right). \quad (10)$$

Константа K_0 не может быть вычислена в рамках классических теорий, а ее вычисление в рамках статистических теорий приводит к многочисленным громоздким формулам, анализ которых можно провести лишь на качественном уровне.

В работе [11] нами показано, что для свойств малых частиц существует универсальная зависимость между каким-либо свойством частицы от ее размера. В рассмотренном выше случае для скорости образования малой частицы мы будем иметь следующее выражение:

$$I = I_0 \left(1 - \frac{r_k}{r} \right), \quad (11)$$

где $r_k = 2\sigma v/RT$, σ — поверхностное натяжение; v — молярный объем; R — универсальная газовая постоянная.

Наша формула (11) дает экспериментально наблюдаемый факт — с ростом частицы (увеличение r) скорость ее роста уменьшается. Нет теперь трудности и в экспериментальном определении I_0 , измеряя I при разных температурах и используя формулу (11).

Отметим теперь следующее: уравнение (11) показывает на явную нелинейность роста малых частиц.

Последовательный анализ плавления и кристаллизации малой частицы, находящейся во внешней среде, с которой возможен обмен теплотой и работой, проведен в работе [12]. Этот анализ показывает, что плавление малых частиц представляет собой флуктуационный процесс распада метастабильного состояния. Однако связь между температурой плавления и размером частицы найдена не была.

В недавно вышедшей монографии японских и российских физиков (2006 г. [13]) считается, что уменьшение температуры плавления малых частиц и наночастиц 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 (рис. 1). Однако теории этого эффекта пока нет.

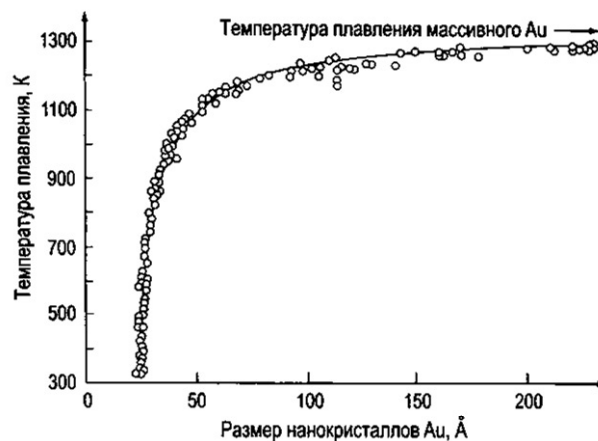


Рис. 1. Температура плавления нанокристаллов золота как функция их размера [13]

Если воспользоваться аналогией скалярных полей [14], то мы получаем для температуры плавления малых частиц уравнение, аналогичное (11):

$$T_{пл} = T_0 \left(1 - \frac{r_k}{r} \right), \quad (12)$$

где T_0 — температура плавления массивного образца; $r_k = 2\sigma v/RT$.

Используя экспериментальные результаты рисунка 1, можно по нашей формуле (12) определить поверхностное натяжение малых частиц золота, что представляет уже само по себе практический интерес.

Электрические свойства малых частиц

До недавнего времени предполагалось, что электрические свойства данного образца не зависят от его формы и размера. Действительно, только при этих условиях имеет смысл рассматривать удельное сопротивление как свойство, внутренне присущее самому материалу. До тех пор пока средняя длина свободного пробега электронов в объеме металла мала по сравнению с расстоянием между границами образца, присутствие этих границ не может существенно влиять на собственные свойства переноса в материале. Если диаметр частицы металла уменьшить до такой степени, что он становится сравним с длиной свободного пробега, то значительная часть электронов проводимости будет сталкиваться с поверхностью, а следовательно, рассеиваться на поверхности, а не в объеме. Поверхностное рассеяние в этом случае будет существенной добавкой к объемным релаксационным механизмам и уменьшит эффективное время релаксации.

Интерес к тонким металлическим пленкам и малым частицам вызывается, прежде всего, материаловедческими задачами, но, кроме того, он проявляется в связи с перспективами развития высокочувствительной аппаратуры и средств микроэлектроники для нужд техники и развития физических исследований. В малых частицах или пленках толщина может становиться соизмеримой не только с такими кинетическими параметрами, как длина свободного пробега носителей заряда или радиус их траектории в магнитном поле, но и может оказаться одного порядка с длиной волны де-Бройля носителей заряда. В этом случае в кинетических свойствах электронов должен проявляться квантовый размерный эффект.

Размерный эффект в наиболее широком понимании представляет собой явления, состоящие в изменении физических свойств с изменением размера в результате возрастания вклада поверхностных процессов или поверхностных свойств по сравнению с объемными.

Изучению электрических свойств керамических порошков с характерным структурным размером малой частицы менее 100 нм в последнее время уделяется большое внимание [15–17]. Использование порошков с размером зерен 30–40 нм (субзерно) дает возможность достичь высоких показателей прочности, твердости и проявления структурной сверхпластичности в хрупких материалах [17].

Особое состояние ультрадисперсных частиц позволяет ожидать заметного влияния их на электрические и технологические свойства керамики в сравнении с микродисперсными порошками.

Термодинамика и электропроводность гетерогенной среды

Рассмотрим сначала гомогенную изотропную среду, которая содержит \bar{N} электронов проводимости и характеризуется термодинамическим потенциалом Гиббса G^0 . Возникновение тока плотностью j в среде является откликом системы невзаимодействующих электронов на внешнее поле и имеет вид [18]:

$$\Phi = \frac{1}{1 + C_1 \exp \left\{ \frac{E_m - G^0/\bar{N}}{kT} \right\}}, \quad (13)$$

где $C_1 = 2\Delta S / k \cdot \tau_p / \tau = \text{const}$ (смысл входящих в это выражение величин такой же, как и в [18]),

$E_m = eE$, e — заряд электрона.

После линеаризации (13) при $\Phi = j$ получаем:

$$j = \frac{kT}{C_1} \frac{eE}{G^0} \cdot \bar{N}. \quad (14)$$

Когда $\bar{N} = \text{const}$, мы из (14) имеем обычный закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E, \quad (15)$$

где

$$\sigma = \frac{kT}{C_1} \frac{e\bar{N}}{G^\circ}. \quad (16)$$

Проводимость σ связана с удельным сопротивлением ρ соотношением

$$\rho = 1/\sigma = C \cdot G^\circ / e\bar{N}, \quad C = \frac{C_1}{kT}. \quad (17)$$

Константа C характеризует процесс перехода системы электронов из возбужденного состояния в основное и примерно одинакова для многих веществ. Исключения могут составлять только те вещества, где реализуются специфические механизмы рассеяния.

Таким образом, гетерогенность среды будет сказываться на ее электропроводности через энергию Гиббса G° , которую необходимо вычислять исходя из термодинамики твердых растворов. В случае идеальных твердых растворов

$$G_{p-pa}^\circ = X_1 G_1^\circ + X_2 G_2^\circ + \dots + X_n G_n^\circ = \sum_{i=1}^n X_i G_i^\circ, \quad (18)$$

где X_i — мольная концентрация i -й компоненты, причем

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1. \quad (19)$$

Из (17) и (18) вытекает, что для сложной (гетерогенной) среды

$$\rho_{p-pa} = X_1 \rho_1 + X_2 \rho_2 + \dots + X_n \rho_n = \sum_{i=1}^n X_i \rho_i. \quad (20)$$

Перепишем уравнение (16) в виде

$$\sigma = \frac{C}{G^0}, \quad (21)$$

где $C = \text{const}$.

Изменение радиуса малой частицы приводит к изменению давления P на межфазной границе, описываемое уравнением Кельвина:

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(\frac{2\sigma\vartheta}{rRT}\right), \quad (22)$$

где r — радиус малой частицы; σ — межфазное поверхностное натяжение; ϑ — молярный объем малой частицы; P_0 — давление над плоской поверхностью; R — универсальная газовая постоянная.

Поскольку

$$G^0 = H - TS + \vartheta P, \quad (23)$$

то (21), с учетом (22) и (23), примет вид:

$$\sigma = \frac{C}{\vartheta P_0} \cdot \exp\left(-\frac{2\alpha\vartheta}{rRT}\right). \quad (24)$$

Обозначая $D = C/\vartheta P_0$ и разлагая (24) в ряд, ограничиваясь первыми двумя членами, получим:

$$\sigma = D \left(1 - \frac{R_0}{r}\right), \quad (25)$$

где «критический радиус» R_0 равен

$$R_0 = \frac{2\alpha\vartheta}{RT}. \quad (26)$$

Уравнение (25) можно переписать следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{R_0}{r}\right). \quad (27)$$

Таким образом, мы получили уравнение (27), описывающее зависимость электропроводности от размера малой частицы. Критический радиус R_0 , при котором электропроводность обращается в ноль, определяется поверхностным натяжением или поверхностной энергией. В случае жидкостей эти две величины совпадают, в случае твердых тел — нет, и связь между ними дается уравнением Шаттльворта и Херинга [19]:

$$\sigma = \omega + \Omega(\partial\omega/\partial\Omega)_T, \quad (28)$$

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

Для диэлектрической проницаемости, проводя аналогичные рассуждения, мы получаем уравнение, подобное (25):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{R_0}{r} \right). \quad (29)$$

Уравнения (27) и (29) хорошо описывают экспериментально наблюдаемое поведение диэлектрической проницаемостей и электрической проводимости. На наш взгляд, эта закономерность носит фундаментальный характер. Для большинства веществ критический радиус составляет несколько нанометров. В таком объеме содержится порядка 100 атомов или молекул. В этом случае классические статистические методы неприменимы. Однако статистическая физика систем с малым числом частиц пока еще не создана. Обобщенная зависимость электропроводности от размера малой частицы показана на рисунке 2.

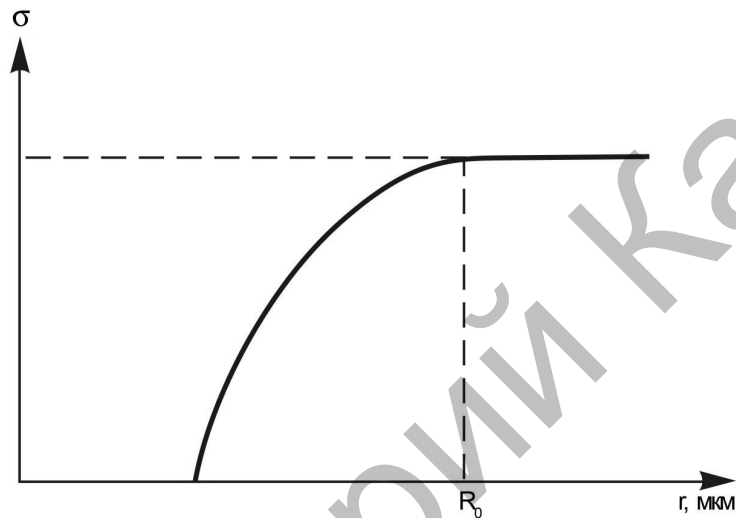


Рис. 2. Обобщенная зависимость электропроводности от размера малой частицы

Магнитные свойства малых частиц

Вопросы магнетизма малых ферромагнитных частиц исследуются уже давно [20]. Основным механизмом, приводящим к зависимости магнитной восприимчивости от размера частиц ферромагнетика, считается переход многодоменных частиц в однодоменные. Критический размер (радиус d) однодоменной частицы, выше которого она становится двух- или многодоменной, определяется из энергетических соображений и обратно пропорциональна квадрату намагниченности насыщения J_s [20]:

$$d = \frac{C}{J_s} \sqrt{\frac{A}{N_R}}, \quad (30)$$

где $C = 0,5; 1; 2$ для простой кубической, объемноцентрированной и гранецентрированной решетки, соответственно; A — параметр обменной энергии; N_R — размагничивающий фактор вдоль малой оси частицы.

Например, в случае сферической частицы железа — Fe ($A \approx 0,8 \cdot 10^{-6}$ эрг/см, $J_s = 1700$ Гс), $d = 0,78 \cdot 10^{-6}$ см.

В случае больших энергий анизотропии вместо (30) используется формула [21]:

$$d = \frac{9\omega}{4\pi J_s^2}, \quad (31)$$

где ω — плотность поверхностной энергии доменов.

Например, в случае MnBi $\omega \approx 12$ эрг/см², $J_s = 600$ Гс и из (31) находят $d = 2,5 \cdot 10^{-5}$ см.

Приводя аналогичные рассуждения, как и в случае электропроводности, получим для магнитной восприимчивости:

$$\alpha = \text{const} \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad (32)$$

где

$$d = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}. \quad (33)$$

Экспериментально удельная намагниченность магнетитов Соколовского, Сарбайского месторождений исследовалась нами на вибрационном магнитометре. Размер зерна магнетита определялся на микроскопе МИМ-8. Результаты показаны на рисунке 3. В координатах $\alpha/\alpha_0 \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (32), давая значение $d = 0,36$ мкм.

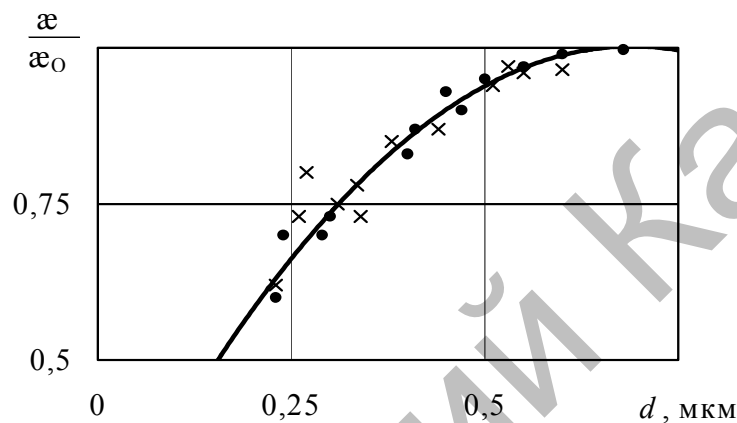


Рис. 3. Зависимость относительной магнитной восприимчивости от диаметра зерна магнетита

Для гематита и ряда других ферромагнетиков аналогичные рисунку 3 результаты были получены ранее в работе [21]. В частности, для гематита получена величина $d = 150$ мкм.

Для магнетита $\vartheta = 44,5$ см³/моль и из соотношения (33) для поверхностного натяжения σ получаем: $\sigma = 10,07 \cdot 10^3$ эрг/см², для гематита — $\sigma = 6,2 \cdot 10^6$ эрг/см².

Расчет плотности поверхностной энергии для магнетита по формуле (31) ($J_s = 4,9 \cdot 10^5$ А/м) дает $\omega = 10,1 \cdot 10^3$ эрг/см², что совпадает с полученной нами величиной σ . Для гематита ($J_s = 2 \cdot 10^3$ А/м) формула (31) дает $\omega = 0,8 \cdot 10^6$ эрг/см², что почти на порядок меньше σ . Это обусловлено слабой магнитной анизотропией гематита и, следовательно, некорректностью использования соотношения (31).

В общем случае поверхностное натяжение σ и плотность поверхностной энергии ω не совпадают. Это различие было впервые подчеркнуто еще Гиббсом. Впоследствии Шаттльвортом и Херингом было получено уравнение, связывающее эти две величины (см. в [21]):

$$\sigma = \omega + \Omega(\partial\omega/\partial\Omega)_T, \quad (34)$$

где Ω — площадь поверхности твердого тела.

Для частиц сферической формы $\Omega = 4\pi r^2$ и с учетом соотношения (31) имеем из (34):

$$\sigma = \omega + \frac{4\pi}{9} J_s^2 \cdot d = \omega + \delta\omega. \quad (35)$$

Для магнетита $\delta\omega \approx 10$ эрг/см² и практически не вносит вклада в $\omega \sim 10^4$ эрг/см², поэтому в этом случае мы и получили хорошее совпадение σ и ω .

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердого тела представляет собой значительные трудности. С достаточной точностью ее определение проведено только для ряда чистых металлов вблизи точки плавления [19].

Сделаем еще одну оценку. Для Fe в работе [7] экспериментально получено $\sigma = 204$ эрг/см², и (33) дает для критического радиуса $d = 0,12 \cdot 10^{-6}$ см, что по порядку величины (см. выше) совпадает с результатом формулы (30). Различие обусловлено, возможно, погрешностью при расчете параметра обменной энергии A .

Суммируя результаты проведенных выше расчетов, можно сделать вывод о возможности использования соотношений (32) и (33) для определения поверхностного натяжения магнитных материалов по экспериментальным зависимостям $\alpha = \alpha(r)$. Используя (32), можно вычислить и поверхностную энергию.

Сделаем еще ряд замечаний. Формулы (30) и (31) не дают явной зависимости критического радиуса d от температуры, на что впервые было указано еще Неелем.

Полученное нами соотношение (33) показывает зависимость $d \sim 1/T$. Это позволяет использовать результаты термомагнитного анализа [22] для получения дополнительной информации о величинах σ и ω .

Поскольку молярный объем $\vartheta = M/\rho$ (M — молярная масса, ρ — плотность), то из (33) следует уменьшение d с ростом плотности ферромагнетика. Технологически это возможно достичь, создавая твердые растворы магнитных материалов.

Заключение

Из приведенных выше результатов следует универсальная зависимость многих физических параметров от размера малых частиц. Предложенная нами модель позволяет определять поверхностное натяжение и поверхностную энергию твердых тел различными методами и для различных материалов. Некоторые из них нами уже реализованы [23–25]. Полученные нами результаты могут найти применение в нанотехнологиях, где свойства наноматериалов определяются их поверхностными свойствами.

Настоящая публикация сделана в рамках подпроекта, финансируемого в рамках СКГ, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан. Контракт № 7212/08/02/5

Список литературы

1. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. — Л.: Недра, 1977. — 600 с.
2. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. — М.: Наука, 1975. — 256 с.
3. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. — Новосибирск: Наука, 1979. — 134 с.
4. Рашкович Л.Н. Как растут кристаллы в растворе // Соросовский образовательный журнал. Физика. — 1996. — № 3. — С. 95–103.
5. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Образование кристаллов. Современная кристаллография. — Т. 3. — М.: Наука, 1980. — 407 с.
6. Ещанов А.Н., Юров В.М., Кукетаев Т.А. Математическая модель гомогенного образования центров кристаллизации // Современные исследования в астрофизике и физико-математических науках: Матер. междунар. конф. — Петропавловск: Изд-во СКУ, 2004. — С. 196–198.
7. Скрипов В.П., Коверда В.П. Гомогенное зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных слоях // Проблемы кристаллографии: К столетию со дня рождения академика А.В.Шубникова. — М.: Наука, 1987. — С. 232–246.
8. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. — Л.: Недра, 1978. — 167 с.
9. А.с. 1198989 СССР. Способ получения бромистого и йодистого аммония / Т.А.Кукетаев, М.К.Курманов, В.М.Юров, Н.Х.Махметов. Карагандинский гос. ун-т. — N3665813; Оpubл. 15.08.85; Приоритет 20.09.83.
10. А.с. 1162243 СССР. Способ получения йодистого аммония / Т.А.Кукетаев, В.М.Юров, О.Д.Пак, Н.Х.Махметов; Карагандинский гос. ун-т. — N3641649; Оpubл. 15.02.85; Приоритет 24.06.83.
11. Юров В.М., Кукетаев А.Т., Портнов В.С. Размерные эффекты в физике малых частиц и поверхности // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2006. — № 3(43). — С. 11–18.
12. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. — М.: Наука, 1984. — 230 с.
13. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. — М.: Наука, 2006. — 490 с.
14. Юров В.М. Термодинамика люминесцирующих систем // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2005. — № 3(39). — С. 13–15.
15. Троицкий В.Н., Куркин Е.Н., Торбов В.И. и др. Фазовый состав ультрадисперсного диоксида циркония // Неорганические материалы. — 1994. — Т. 30. — № 11. — С. 1436.
16. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В. и др. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. — 1993. — № 7. — С. 24–26.
17. Зубов В.И. Некоторые размерные эффекты и свойства ультрадисперсных систем // Журнал Всесоюзного хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева. Т. XXXVI. Тонкодисперсные порошки и материалы на их основе. — 1991. — № 2. — С. 135(5).
18. Юров В.М. Безызлучательные процессы и фазовые переходы в кристаллах галоидов аммония // Вестник развития науки и образования. — М.: Наука, 2008. — № 3. — С. 3–10.
19. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. — М.: Наука, 1976. — 256 с.

20. *Вонсовский В.С.* Магнетизм. — М.: Наука, 1971. — 1032 с.
21. *Нагата Т.* Магнетизм горных пород. — М.: Мир, 1965. — 345 с.
22. *Буров Б.В., Ясонов П.Г.* Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1979. — 218 с.
23. *Юров В.М., Ещанов А.Н., Кукетаев А.Т.* Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел // Положительное решение на выдачу патента РК от 27.03.2008 г. Заявка № 2005/1078.1.
24. *Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П.* Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков // Положительное решение на выдачу патента РК от 03.07.2008 г. Заявка № 2007/0784.1.
25. *Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П.* Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов // Положительное решение на выдачу патента РК от 03.07.2008 г. Заявка № 2007/0786.1.

Репозиторий КарГУ