

УДК 533.92

## УЧЕТ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА И ОТСУТСТВИЯ РЕЗКОЙ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ОБЪЕМОМ В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 2022 г. Ю. Д. Гамбург\*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Россия

\*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 16.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Выведена новая формула для вычисления количества атомов в критическом нанокластере, пригодная для случая электрокристаллизации металлов. Формула учитывает размерный фактор Толмена (зависимость удельной поверхностной энергии от размера кластера) и/или наличие градиента поверхностной энергии, то есть влияние подповерхностных атомных слоев. При небольших перенапряжениях формула принимает классический вид.

**Ключевые слова:** нанокластеры, критические зародыши, электрокристаллизация, размерный фактор

**DOI:** 10.31857/S0424857022080047

### ВВЕДЕНИЕ

Удельная поверхностная энергия является одним из важнейших свойств наноматериалов, определяющих многие их характеристики, в частности, при фазовых переходах. Это в полной мере относится и к образованию кристаллических зародышей при электрокристаллизации.

Принято считать [1], что поверхностная энергия металлической частицы  $E_s$  пропорциональна площади ее поверхности  $S$ , и, следовательно, объему  $V$  в степени  $2/3$ . Поскольку  $S = aV^{2/3}$ , где  $a$  – фактор формы, равный для сферы  $(36\pi)^{1/3} \approx 4.836$ , то  $E_s = \sigma aV^{2/3}$  ( $\sigma$  – удельная поверхностная энергия). Именно исходя из этого положения получена классическая формула для числа атомов в критическом (равновесном) кристаллическом зародыше металла.

Идея о том, что поверхностную энергию малой частицы следует считать пропорциональной не объему в степени  $2/3$ , а числу поверхностных атомов (молекул) в ней, была высказана в [2]. Это можно выразить как  $E_s = n_s \psi$ , где  $n_s$  количество поверхностных атомов, а  $\psi$  – энергия связи поверхности кластера с одним новым атомом, т.е.  $\psi = \epsilon s_0$  ( $s_0$  – площадь поверхности, приходящаяся на один атом). Суммарное количество атомов в кластере обозначим как  $n_0$ . Очевидно, что в слу-

чае достаточно крупных частиц, содержащих сотни тысяч атомов ( $n_0 > 10^5$ ), и тот, и другой подходы приводят к одному и тому же результату. Однако при малых  $n_0$  указанная выше степень (для зависимости  $n_s$  от  $n_0$ ) сильно превышает  $2/3$  [2], достигая 0.8. В этом случае удобнее выполнить прямой подсчет числа поверхностных атомов  $n_s$  как функции  $n_0$ .

В дальнейшем речь будет идти только об атомах (условно), так как имеются в виду металлические кластеры.

Как будет показано ниже, подобный подход позволяет довольно просто осуществить учет размерного эффекта Толмена (влияния размера частиц на величину удельной поверхностной энергии). Такой подсчет был впервые выполнен в [3], где установлено, что для наночастиц сферической формы

$$n_{s(\text{sph})} \approx 4.836n_0^{2/3} - 7.795n_0^{1/3} + 4\pi/3, \quad (1)$$

а для “магических” частиц (полученных добавлением полных плотноупакованных слоев к первичному шару)

$$n_{s(\text{mag})} \approx 4.481n_0^{2/3} - 6.694n_0^{1/3} + 3.333. \quad (2)$$

В общем случае, как показано в [3], эта зависимость имеет вид

$$n_s \approx An_0^{2/3} - (A^2/3)n_0^{1/3} + A^3/27, \quad (3)$$

<sup>1</sup> Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

причем величина  $A$  зависит от формы кластера и в общем случае близка к 5.

Последнее выражение позволяет более точно подойти к решению ряда задач о конденсации и кристаллизации из газовой или жидкой фаз, в том числе об электрокристаллизации. В [3] на его основе была получена новая формула для числа атомов  $n^*$  в критическом зародыше, а именно

$$n^* = 8kN^3, \quad (4)$$

причем в случае сферической наночастицы  $k = \pi/6$ ,  $N = [1 - (1 - \Delta\mu/\psi)^{1/2}]^{-1}$ , т.е.

$$n^* \approx 4.189 \left[ 1 - (1 - \Delta\mu/\psi)^{1/2} \right]^{-3}. \quad (5)$$

В случае “магической” наночастицы вид (5) сохраняется, но  $k = 5/12$ .

Величина  $\Delta\mu$  представляет собой выигрыш энергии при фазовом переходе, и в случае электрокристаллизации  $\Delta\mu = ne\eta$ , где  $n$  – число электронов, переносимое в расчете на один атом,  $e$  – заряд электрона,  $\eta$  – перенапряжение.

При достаточно высоких  $\Delta\mu$  формула (5) дает величину  $n^*$ , существенно меньшую по сравнению с классической формулой, определяющей число атомов в критическом зародыше: для сферической классической формула имеет вид

$$n^* = (32\pi/3)(\psi/\Delta\mu)^3. \quad (6)$$

Напротив, при малой величине  $\Delta\mu$  (5) совпадает с (6). Действительно, при малом  $\Delta\mu$  величина  $(1 - \Delta\mu/\psi)^{1/2}$  в формуле (5) становится очень близкой к  $(1 - \Delta\mu/2\psi)$ , следовательно,  $[1 - (1 - \Delta\mu/\psi)^{1/2}] \approx \Delta\mu/2\psi$ , откуда сразу следует (6).

Отметим также, что (5) накладывает ограничение на величину перенапряжения, а именно  $\Delta\mu < \psi$ .

Наряду с вполне естественным предположением о пропорциональности  $E_s$  количеству поверхностных атомов в [4] было высказано мнение о том, что более правильно считать эту величину пропорциональной количеству атомов в последующем (еще не построенном) слое  $n_s^+$ . Это положение основывается на том, что, например, при построении магических кластеров завершённые слои (после первого единичного атома) содержат последовательно  $n_s = 12, 42, 92$  и т.д. атомов, что дает для суммарного числа атомов в кластере  $n_0 = 13, 55, 147$  и т.д. При этом слой, содержащий, например, 42 атома, позволяет присоединить к его поверхности 92 атома (т.е., более двух атомов на каждый поверхностный), а слой, содержащий 92 атома, присоединяет 162 (т.е., уже менее двух атомов на каждый поверхностный). В этом состоит особенность малых кластеров, так как в случае плоской поверхности (т.е., очень крупного кластера) на один поверхностный атом будет прихо-

диться чуть более одного последующего (практически один).

Общее выражение для  $n_s^+$  отличается от выражения для  $n_s$  (3) только знаком второго члена в правой части:

$$n_s^+ \approx An_0^{2/3} + (A^2/3)n_0^{1/3} + A^3/27. \quad (7)$$

Пользуясь этим выражением, получаем для энергии зародыша

$$\Delta G = n_0\Delta\mu - (An_0^{2/3} + (A^2/3)n_0^{1/3} + A^3/27)\psi, \quad (8)$$

где  $\Delta\mu$  – изменение химического потенциала при фазовом переходе в расчете на один атом. Дифференцируя (8) по  $n_0$  и приравнивая производную нулю, получаем величину  $n^*$  – число атомов в критическом зародыше. В [4] таким образом для сферической частицы получено общее выражение

$$n^* \approx 4.189 \left[ (1 + \Delta\mu/\psi)^{1/2} - 1 \right]^{-3}. \quad (9)$$

При малой величине  $\Delta\mu$  (9), как и (4), совпадает с классической формулой (6), так как в этом случае  $[(1 + \Delta\mu/\psi)^{1/2} - 1] \approx \Delta\mu/2\psi$ . Но (9), в отличие от (5), ничем не ограничивает величину пересыщения (перенапряжения) и, кроме того, приводит к более высоким величинам  $n^*$  по сравнению с (6), в то время как (5) дает меньшие  $n^*$ .

Очевидно, что выражения типа (4), (5), (9) пригодны лишь для завершённых оболочек нанокластеров, а для промежуточных чисел  $n_0$  возможны отклонения в сторону увеличения  $n_s$ . Близкие по идее численные расчеты для кластеров из малого количества атомов были выполнены Стояновым [5] и привели к имеющим заметные изломы зависимостям  $E$  от  $\psi$  и  $\Delta\mu$ . Расчеты, проведенные согласно формулам (4) и (9), дают результаты, очень близкие к полученным в [5], хотя и в виде гладкой функции.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Как известно, в реальных системах отсутствует резкое разделение между поверхностной и объемной частями, а переход происходит постепенно. Анализ этого привел к появлению ряда новых моделей процесса нуклеации, которые могут быть использованы для анализа электрокристаллизации; сюда относятся теории Кана–Хилларда–Хиллerta [6, 7] и другие. Представляют значительный интерес, например, аналогии с магнитными системами [7].

С другой стороны, ряд исследователей отмечают зависимость удельной поверхностной энергии от размера нанокластера. Это впервые отмечено в

работе Толмена [8] с тех пор широко исследовано. Одна из форм уравнения Толмена имеет вид [9]

$$\psi = \psi_0 \left(1 - b/n_0^{1/3}\right), \quad (10)$$

где  $b$ , судя по литературным данным, меньше единицы.

Далее мы попытаемся, не выходя за рамки классической теории, учесть оба указанные фактора.

#### Учет плавного перехода от поверхности к объему

Для этого рассмотрим вклад двух внешних слоев атомов на основе уравнения (1), причем внешний слой возьмем с коэффициентом 0.8, а предыдущий с коэффициентом 0.2. Это приводит в случае сферических частиц к выражению

$$\Delta G = n_0 \Delta \mu - \left(4.836 n_0^{2/3} - 10.92 n_0^{1/3} + 9.0\right) \psi, \quad (11)$$

которое после дифференцирования по  $n_0$  и приравнивания производной нулю приводит к следующему квадратному уравнению для  $x = (n^*)^{-1/3}$ :

$$x^2 - 0.885x - 0.274 \Delta \mu / \psi = 0, \quad (12)$$

решение которого в пересчете на  $n^*$  есть

$$n^* = 11.54 N^3, \quad (13)$$

что по форме совпадает с (4), (5), однако, в отличие от (5),

$$N = \left[1 - (1 - 1.40 \Delta \mu / \psi)^{1/2}\right]^{-3}, \quad (14)$$

а также коэффициент перед  $N$  увеличен в 2.76 =  $(1.4)^3$  раза.

#### Учет изменения удельной поверхностной энергии

Расчет выполняем в соответствии с уравнениями (1) и (8). Их сочетание дает для общей поверхностной энергии кластера

$$\left(4.836 n_0^{2/3} - 7.795 n_0^{1/3} + 4\pi/3\right) \psi_0 \left(1 - b/n_0^{1/3}\right). \quad (15)$$

Коэффициент  $b$  примем равным 0.7, что приблизительно соответствует литературным данным: при такой величине  $b$  поверхностная энергия кластера из 125 атомов уменьшается на 14% по сравнению с объемной величиной.

Соответствующий расчет, который мы опускаем, приводит к следующему результату для числа атомов в критическом зародыше:

$$n^* = 12.36 N^3, \quad (16)$$

причем

$$N = \left[1 - (1 - 1.433 \Delta \mu / \psi)^{1/2}\right]^{-1}. \quad (17)$$

Таким образом, сравнение последних четырех выражений показывает, что как учет толменов-

ского изменения удельной поверхностной энергии, так и учет влияния нижележащих слоев приводят фактически к одному и тому же результату. Можно подобрать  $b$  так, что результаты будут полностью идентичны.

Вкратце этот суммарный результат можно выразить следующим образом: в общем случае для критических зародышей при гомогенной нуклеации имеет место формула:

$$n^* \approx (4\pi/3) \lambda^3 \left[1 - (1 - \lambda \Delta \mu / \psi)^{1/2}\right]^{-3}, \quad (18)$$

причем  $\lambda$  несколько превышает единицу и является функцией  $b$ . При достаточно малых  $\Delta \mu$  (18) совпадает с классической формулой  $n^* = (32\pi/3)(\psi/\Delta \mu)^3$ , так как в этом случае сомножитель  $[1 - (1 - \lambda \Delta \mu / \psi)^{1/2}]^{-3}$  равен  $8\psi/\lambda^3 \Delta \mu$ , и величина  $\lambda$  из формулы выпадает. Для магических кластеров вместо  $4\pi$  в этой формуле получается ровно 10.

При электрохимической кристаллизации, как известно,  $\Delta \mu = ze\eta$ , где  $z$  — число электронов, переносимых в единичном акте,  $e$  — заряд электрона,  $\eta$  — кристаллизационное перенапряжение. Величину  $\psi$  можно выразить как  $\sigma_0 s_0$ , где  $\sigma_0$  удельная поверхностная энергия, а  $s_0$  — поверхность, приходящаяся на один атом. Тогда (16) записывается как

$$n^* \approx (4\pi/3) \lambda^3 \left[1 - (1 - \lambda ze\eta / \sigma_0 s_0)^{1/2}\right]^{-3}. \quad (19)$$

При достаточно высоких перенапряжениях эта формула дает значения в несколько раз меньшие по сравнению с классической. Например, при  $\lambda = 1.4$  и  $ze\eta/\sigma_0 s_0 = 0.6n^* \approx 53$ , в то время как при таком же перенапряжении, но  $\lambda = 1n^* \approx 85$ , а классическая формула дает  $n^* \approx 155$ . Другими словами, при определенном перенапряжении формула (19) предсказывает резкое уменьшение размера зародыша, и, следовательно, столь же резкое повышение скорости нуклеации.

При этом, как обычно, необходимо тщательно выделить именно кристаллизационное перенапряжение, а также учитывать взаимодействие с подложкой (гетерогенная нуклеация), в результате которого величина  $n^*$  может снизиться еще в несколько раз.

Отметим в заключение, что до сих пор не преодолено противоречие между величинами удельных поверхностных энергий металлов, измеренных традиционными методами, и существенно отличающимися величинами этих энергий, получаемыми из электрохимических измерений в процессах нуклеации и роста электролитических осадков. Данная работа является еще одним шагом на этом пути.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenkel, Ya.I., *Kinetic theory of liquids*, Oxf. Univ. Press, 1946.
2. Жуховицкий, Д.И. Малые кластеры. *Теплофизика высоких температур*. 1994. Т. 32. № 2. С. 261.
3. Gamburg, Yu.D., Fraction of surface atoms in nanoparticles and critical nuclei of a new phase, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2022, vol. 96, no. 1, p. 96. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010101>
4. Gamburg, Yu.D., The magic and spherical metallic nanoclusters and their properties as nuclei at phase transitions, in particular at electrocrystallization, *Appl. Electrochem. and surface finishing*, 2022 (in press).
5. Stoyanov, S., *Current topics in material science*, North-Holland Publ. Co., 1978, vol. 3.
6. Vollath, D., Fischer, F.D., and Holec, D., Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, vol. 9, p. 2265.
7. Баранов, С.А. О возможности применения модели Кана–Хилларда для описания процессов электроосаждения наноструктур. *Электрон. обработка материалов*. 2017. Т. 53(2). С. 7.
8. Tolman, R.C., The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.*, 1949, vol. 17, p. 333.
9. Weissmuller, J., *Thermodynamics of crystalline solids, in: Nanocrystalline metals and oxides*, Kluwer Acad. Publ., 2001, p. 1.