

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 533.92

### ДОЛЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ В НАНОЧАСТИЦАХ И КРИТИЧЕСКИЕ ЗАРОДЫШИ НОВОЙ ФАЗЫ

© 2022 г. Ю. Д. Гамбург<sup>а,\*</sup><sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 30.05.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Определена доля поверхностных атомов в нанокластерах. Она существенно отличается от обычно принимаемой величины, причем в кластерах размером до 200–300 атомов имеет место зависимость числа поверхностных атомов от их общего числа, близкая к степенной, но с показателем степени не  $2/3$ , а около 0.8. На основе полученной новой формулы определено число атомов в критических зародышах новой фазы в зависимости от пересыщения (перенапряжения). Это число в несколько раз меньше по сравнению с вычисляемым традиционным способом. При этом установлено существование максимального пересыщения, выше которого нуклеация не имеет места.

DOI: 10.31857/S0044453722010101

#### ВВЕДЕНИЕ

Обычно полагают, что величина площади поверхности наночастиц пропорциональна их объему в степени  $2/3$  [1], а именно приблизительно

$$S \approx 5V^{2/3},$$

причем коэффициент несколько зависит от формы частицы: при сферической форме он составляет 4.836, а для икосаэдра 5.15. Отсюда делается вывод, что количество атомов, находящихся на поверхности наночастицы (например, металла или конденсированного инертного газа) можно оценить как

$$n_s \approx 5n_0^{2/3}. \quad (1)$$

Однако это справедливо только для очень крупных частиц, у которых относительная толщина поверхностного слоя атомов является исчезающе малой. Фактически речь идет о частицах, содержащих более  $10^6$  единиц, то есть таких, которые уже не являются наночастицами.

При меньших размерах кластеров необходимо учесть конечную величину отношения  $D/d$ , где  $D$  – линейный размер кластера, а  $d$  – диаметр атома. В этом случае отношение  $n_s/n_0$  можно найти как отношение объема поверхностного слоя атомов  $V_s$  ко всему объему кластера  $V_0$  (в предположении, что плотность заполнения постоянна по всему объему).

Предложение о том, чтобы считать поверхность кластера пропорциональной количеству поверхностных атомов, также имеется в [1].

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

##### Сферические кластеры

В случае сферического кластера

$$V_0 = \pi D^3/6,$$

$$V_s = \pi/6[D^3 - (D - 2d)^3] = \\ = \pi/6(6D^2d - 12Dd^2 + 8d^3),$$

откуда

$$n_s/n_0 = V_s/V_0 = 6d/D - 12(d/D)^2 + 8(d/D)^3. \quad (2)$$

С другой стороны, если кластер состоит из  $n_0$  атомов, то их собственный суммарный объем  $n_0(\pi d^3/6)$  можно представить себе как  $k(\pi D^3/6)$ , где  $k$  – коэффициент заполнения объема кластера атомами. Итак,

$$k(\pi D^3/6) = n_0(\pi d^3/6),$$

то есть  $d/D = (k/n_0)^{1/3}$ . Подстановка этого соотношения в (2) дает

$$n_s/n_0 = 6(k/n_0)^{1/3} - 12(k/n_0)^{2/3} + 8(k/n_0),$$

или

$$n_s = 6k^{1/3}n_0^{2/3} - 12k^{2/3}n_0^{1/3} + 8k. \quad (3)$$

Принимая  $k = \pi/6$  (таково соотношение объемов сферы и описанного куба), имеем

$$n_s = 6(\pi/6)^{1/3} n_0^{2/3} - 12(\pi/6)^{2/3} n_0^{1/3} + 4\pi/3, \quad (4)$$

или

$$n_s \approx 4.836n_0^{2/3} - 7.795n_0^{1/3} + 4\pi/3. \quad (4a)$$

При  $n_0 \rightarrow \infty$  эта формула переходит в обычное для сферы предельное выражение  $n_s = 4.836n_0^{2/3}$ .

### Магические кластеры

При  $n_0$  от единиц до десятков тысяч формула (4) дает величины, близкие к вычисленным для кластеров, образуемых присоединением атомов к плотноупакованным оболочкам, то есть к “магическим” кластерам, хотя и несколько более высокие. Магические кластеры получают добавлением слоев (“оболочек”) к простейшему объекту, состоящему из 13 частиц (двенадцать вокруг одной центральной).

Эта конфигурация соответствует первым двум “оболочкам” из сферических частиц; центральный атом считается первой оболочкой.

Всевозможные виды плотноупакованных кластеров (и не только плотноупакованных) рассмотрены, например, в [2, 3]. Наиболее общее соотношение между количеством частиц в кластере  $n_0$  и числом завершенных оболочек  $K$  имеет вид

$$n_0 = (10/3)K^3 - 5K^2 + (11/3)K - 1, \quad (5)$$

что дает следующий набор чисел: 1, 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869 и т.д. Данные числа получили название структурных “магических” чисел. Столько атомов содержат стабильные кластеры, являющиеся энергетически наиболее выгодными, что подтверждается как результатами моделирования, так и экспериментом. Соответствующие числа атомов во внешних оболочках  $n_s$  равны 12, 42, 92, 162, 252, 362 и т.д., что описывается формулой

$$n_s = 10K^2 - 20K + 12. \quad (6)$$

Эти соотношения мы назвали наиболее общими, так как они справедливы для кластеров различных типов: в виде икосаэдра, усеченного додекаэдра, а также кубоктаэдра с треугольными гранями. В таких кластерах число поверхностных атомов лишь на несколько процентов меньше, чем дает расчет по формуле (4). Это можно показать с помощью аппроксимации, довольно точно соответствующей формуле (5), а именно

$$n_0 \approx (10/3)(K - 1/2)^3. \quad (7)$$

Укажем также приближенное выражение для относительного числа атомов в  $K$ -й оболочке:

$$n_s/n_0 \approx 3/K - 2.25/K^2. \quad (8)$$

(Данные приближения публикуются, видимо, впервые).

Из (7) непосредственно следует, что  $K = (3n_0/10)^{1/3} + 1/2$ , следовательно,  $K^2 = 0.448n_0^{2/3} + 0.669n_0^{1/3} + 0.25$ . Подстановка этих значений в (6) дает искомую формулу, выражающую число атомов в наружной оболочке через общее число атомов в магическом кластере:

$$n_{s(\text{магич})} = 4.481n_0^{2/3} - 6.694n_0^{1/3} + 4.5. \quad (9)$$

Сравнение этой формулы с такой же формулой для сферического кластера (4a) показывает, что в магическом кластере, как и было отмечено выше, число поверхностных атомов несколько меньше. Но не следует забывать, что это относится к кластерам особо упорядоченным и в некотором смысле завершенным, поэтому (4) отражает более общий случай.

Поскольку уравнение (4) не всегда является удобным, можно воспользоваться двумя его аппроксимациями:

при  $20 < n_0 < 300$

$$n_s \approx 1.8n_0^{0.8}, \quad \text{или} \quad \ln n_s \approx 0.59 + 0.8 \ln n_0; \quad (10)$$

при  $200 < n_0 < 50000$

$$n_s \approx 2.7n_0^{0.72}, \quad \text{или} \quad \ln n_s \approx 1 + 0.72 \ln n_0. \quad (11)$$

Очевидно, что оба последних выражения (10) и (11) далеки от обычного  $\ln n_s \approx 1.6 + (2/3) \ln n_0$ , которое получается из (1). Аналогичные аппроксимации уравнения (9) отличаются только немного уменьшенными коэффициентами.

### Критические зародыши новой фазы

Переходим теперь к определению величины кластера, находящегося в равновесии с пересыщенной фазой. Примером может служить металлический кластер, находящийся при некотором перенапряжении в случае электрохимической кристаллизации, либо кластер из атомов конденсирующегося инертного газа или паров ртути. В соответствии с классической теорией нуклеации, необходимо найти такой размер кластера, при котором проходит через экстремум величина  $\Delta G = n_0 \Delta \mu - n_s \sigma S_0$ . Здесь  $\Delta \mu$  — изменение химического потенциала в пересчете на один атом всего объема,  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия,  $S_0$  — площадь поверхности в пересчете на один поверхностный атом. Подставляя сюда  $n_s$  из (4a), получаем

$$\Delta G = n_0 \Delta \mu - (4.836n_0^{2/3} - 7.795n_0^{1/3} + 4\pi/3) \sigma S_0, \quad (12)$$

и, дифференцируя по  $n_0$ , получаем для количества атомов  $n^*$  в критическом зародыше

$$3.224(n^*)^{-1/3} - 2.599(n^*)^{-2/3} = \Delta\mu/\sigma S_0, \quad (12a)$$

что представляет собой квадратное уравнение относительно  $(n^*)^{-1/3}$ . Точное его решение с учетом (4) и в пересчете на  $n^*$  имеет следующий вид:

$$n^* = 4\pi A^3/3, \quad (13)$$

где  $A = 1/[1 - (1 - \Delta\mu/\sigma S_0)^{0.5}]$ .

Таково количество атомов в критическом зародыше, соответствующем изменению химического потенциала  $\Delta\mu$ . Можно видеть, что (13) теряет смысл при  $\Delta\mu > \sigma S_0$ , т. е. при столь высоких пересыщениях критические зародыши не существуют. Здесь важно, что если величина  $\sigma S_0$  относительно постоянна для данной системы (слабо зависит от температуры и поверхностного электрического заряда), то  $\Delta\mu$  можно произвольно изменять в широких пределах.

Представляет интерес сравнить эту новую формулу для классической теории нуклеации с традиционной. Очевидно, что при  $\Delta\mu \ll \sigma S_0$ , выражение в квадратных скобках переходит в  $\Delta\mu/(2\sigma S_0)$ ,  $A^3 = 8(\sigma S_0/\Delta\mu)^3$ , а вся формула в целом — в обычную формулу [4]

$$n^* = (32\pi/3)(\sigma S_0/\Delta\mu)^3. \quad (14)$$

Заметим, что вид этой формулы совпадает с (13), если положить  $A = \sigma S_0/(2\Delta\mu)$ . Другими словами, (13) является обобщением (14) на случай конечной величины  $D/d$ . При этом (14) в отличие от (13) не накладывает никаких ограничений на величину  $\Delta\mu$ . Формулу (14) чаще записывают не для числа атомов в кластере, а для радиуса кластера:  $r = 2\sigma v/\Delta\mu$ , где  $v$  — объем, приходящийся на атом.

Интересно отметить, что аналогичный расчет количества атомов в критическом зародыше, выполненный на основе формулы (9) для магического кластера, приводит к совершенно такой же формуле (13), но с коэффициентом  $10/3$  вместо  $4\pi/3$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если при малых  $\Delta\mu$  формулы дают одинаковый результат, то при более высоких пересыщениях новая формула (13) дает существенно меньшие количества атомов в критическом зародыше, чем (14). Для сравнения в табл. 1 приведены величины  $n^*$ , вычисленные по (14) и согласно (13).

При расчетах необходимо учитывать, что  $\Delta\mu = kT \ln S$  (где  $S$  — пересыщение), а в случае электрокристаллизации  $\Delta\mu = ne\eta$  ( $e$  — заряд электрона,  $n$  — количество электронов, переносимых в элементарном акте,  $\eta$  — катодное перенапряжение).

**Таблица 1.** Числа атомов в критических зародышах при различных соотношениях  $\Delta\mu/\sigma S_0$ , вычисленные по формулам (14) и (13)

$\Delta\mu/\sigma S_0$	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95
$n^*$ по (14)	1241	523	268	155	98	65	46	39
$n^*$ по (13)	961	365	167	84	45	25	13	9

Начало быстрой конденсации пара ртути, например [5], соответствует  $\Delta\mu \approx kT \ln S \approx 4.5 \times 10^{-20}$  Дж,  $\sigma S_0 \approx 5 \times 10^{-20}$  Дж, что дает  $\Delta\mu/\sigma S_0 \approx 0.9$ .

Нуклеация при электрокристаллизации металлов также наблюдается при  $\Delta\mu/\sigma S_0$  несколько меньшей единицы. Так, в случае серебра (при комнатной температуре)  $\Delta\mu/\sigma S_0 = 1$  соответствует перенапряжению процесса в 0.38 В. Фактически резкое ускорение нуклеации наблюдается уже примерно при 0.2 В [6].

### Размерный эффект

Представляет интерес возможность учета в данной модели того факта, что при малых размерах кластера его удельная поверхностная энергия снижается. Такой размерный эффект изучался, например, Жуховицким [7]. Этот фактор можно учесть с помощью соотношения

$$\sigma = \sigma_0(1 - k/n_0^{1/3}), \quad (15)$$

которое является вариантом формулы Толмена [8]  $\sigma = \sigma_0/(1 + 2\delta/R)$ .

При  $k = 1$  формула (15) дает уменьшение удельной поверхностной энергии у кластера из 27 атомов на  $1/3$  по сравнению с плоской поверхностью. Умножив (12) на это выражение и продифференцировав, получаем вместо (12a)

$$3.224(n^*)^{-1/3} - (1.612k + 2.599)(n^*)^{-2/3} \approx \Delta\mu/\sigma S_0, \quad (12b)$$

что в конечном результате приводит к тому же уравнению (13), но с измененными коэффициентами. При  $k = 1$  его можно записать как

$$n^* \approx 18A^3, \quad (13a)$$

где  $A = 1/[1 - (1 - 1.62\Delta\mu/\sigma S_0)^{0.5}]$ .

Можно видеть, что величина  $A$  изменилась, то есть учет снижения поверхностной энергии приводит к ограничению величины  $\Delta\mu$  при максимальном пересыщении (перенапряжении) до примерно  $0.62\sigma S_0$  в случае  $k = 1$ . При этом количество атомов  $n^*$  в кластере, соответствующем некоторому заданному перенапряжению, также уменьшается в несколько раз. Действительно, при перенапряжении, равном  $0.62\sigma S_0$  формула

(13а) дает 18 атомов в кластере, а не 72, как (14). Реальная величина  $k$ , как мы полагаем, несколько меньше единицы и поэтому учет снижения поверхностной энергии снижает предельную величину пересыщения (как и число атомов в критическом кластере) в меньшей степени, чем это имеет место в нашем расчете.

В данной работе обсуждается энергия критического зародыша и число атомов в нем. Скорость нуклеации, однако, непосредственно зависит от этих величин, так как она, как известно, определяется резким экстремумом энергии кластера вблизи критического размера. Приведенная выше таблица 1 показывает, что резкого ускорения нуклеации следует ожидать при пересыщениях, соответствующих  $\Delta\mu/\sigma S_0$  более 0.7, когда число атомов в критическом зародыше становится менее 50. Понятие поверхностной энергии в этом случае несколько меняет свой физический смысл, переходя в энергию ненасыщенных связей, но мало изменяет свою величину, выраженную в Дж/м<sup>2</sup>.

Примеры расчетов скорости нуклеации с учетом размерной зависимости удельной поверхностной энергии и других обсуждаемых здесь факторов имеются, например, в [7].

#### *Характер зависимости числа атомов в зародыше от пересыщения*

Формула (13) содержит в себе зависимость энергии критического зародыша от пересыщения, и, следовательно (косвенно) и зависимость скорости нуклеации от условий процесса. Но более удобно рассмотреть, какие изменения она вносит по сравнению с конвенциональной формулой, с помощью одной из приведенных выше аппроксимаций.

Так, при количестве молекул в кластере от 300 до 10<sup>5</sup> более точной является формула

$$n_s \approx 2.7n^{0.72},$$

которая справедлива для кластеров правильной формы (с минимальной поверхностью). В случае неправильной формы численный коэффициент несколько возрастает, но показатель степени остается близким к 0.72.

Суммарное изменение энергии при гомогенном образовании такого кластера составляет

$$\Delta G = n_0\Delta\mu - 2.7n_0^{0.72}\sigma s,$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия,  $s$  – площадь поверхности, приходящаяся на одну частицу, а  $\Delta\mu$  – изменение химического потенциала при фазовом переходе.

Зависимость этой энергии от числа  $n_0$  проходит через максимум при некотором  $n_0 = n^*$ , кото-

рое и представляет собой количество частиц в критическом кластере, который может продолжить свой рост.

Продифференцировав, как и ранее, указанную зависимость по  $n_0$  и приравняв производную нулю, получаем

$$n^* \approx 10.74(\sigma s/\Delta\mu)^{3.57}. \quad (16)$$

Подставив эту величину в формулу для энергии, получаем для критического кластера

$$\Delta G = 4.18(\sigma s)^{3.57}/(\Delta\mu)^{2.57}. \quad (17)$$

Отсюда следует, что при образовании кристаллических зародышей, которые обычно содержат сравнительно небольшое количество атомов (молекул), обычно применяемая формула  $n^* = 33.5(\sigma s)^3/(\Delta\mu)^3$  должна быть заменена на (16), а формула для энергии  $\Delta G = 16.75(\sigma s)^3/(\Delta\mu)^2$  на (17).

Это, в частности, означает, что обычно принятая квадратичная зависимость энергии трехмерного зародыша от пересыщения является слишком слабой, и в действительности должна наблюдаться зависимость в степени не менее 2.5. При этом суммарная избыточная энергия критического кластера составляет не стандартную 1/3 от поверхностной энергии, а лишь 0.28.

#### *Гетерогенная нуклеация*

Очевидно, что сходные коррективы следует внести и при рассмотрении гетерогенной нуклеации, когда кластер содержит  $\Phi n^*$  атомов (молекул), где  $\Phi$  ( $0 < \Phi < 1$ ) определяется энергией адгезии к основе. Тогда при  $\Phi = 0.5$ , что соответствует полусферическому кластеру, количество атомов, контактирующих с плоской подложкой, составляет примерно  $1.1n_0^{0.72}$ , а количество атомов на остальной (примерно сферической) поверхности равно  $2.2n_0^{0.72}$ , где  $n_0$  опять-таки общее количество атомов (молекул) в кластере. Тогда энергия адгезии составит  $\sigma$  (при  $\Phi = 0.5$  энергия адгезии равна удельной поверхностной энергии на сферической поверхности), а суммарная поверхностная энергия будет равна  $3.3n_0^{0.72}\sigma s$ .

Формула (17) при этом перейдет в

$$\Delta G = n\Delta\mu - 3.3n_0^{0.72}\sigma s,$$

и, соответственно, вместо (16) получится

$$n^* \approx 5.37(\sigma s/\Delta\mu)^{3.57},$$

т.е. число атомов (молекул) вдвое меньше, чем в случае сферы. В общем случае для гетерогенной нуклеации в данных условиях

$$\Delta G = 4.18\Phi(\sigma s)^{3.57}/(\Delta\mu)^{2.57}. \quad (17a)$$

Отметим, что в случае зародышей меньшего размера, когда более точной является аппроксимация (6), показатель степени в (16) будет уже равен не 3.57, а 5.0, что свидетельствует об очень резком ускорении нуклеации при некотором достаточно высоком пересыщении, что и наблюдается экспериментально.

Таким образом, учет реального количества выходящих на поверхность атомов в нанокластерах приводит к резкому уменьшению общего размера критического зародыша новой фазы, особенно при дополнительном учете снижения поверхностной энергии у малых кластеров, а также при гетерогенной нуклеации. Кроме того, установлено существование максимальной величины пересыщения (перенапряжения), выше которого нуклеация не имеет места. Можно полагать, что классический подход к процессам нуклеации еще

не исчерпан и способен привести к новым результатам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945
2. Teo B.K., Sloane N.J.A. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4545 .
3. Martin T.P. // Physics Reports. 1996. V. 273. P. 199.
4. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: Бинум, 2015.
5. Martens J., Uchtmann H., Hensel F. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2489.
6. Milchev A., Stoyanov S. // J. Electroanal. Chem. 1976. V. 72. P. 33.
7. Жуховицкий Д.И. // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32. № 2. С. 261.
8. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333.