

УДК 539.211

К ПРОБЛЕМЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

© 2019 г. В. М. Самсонов*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Тверской государственный университет”, Тверь, Россия*

*E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

В 60-х гг. для частиц малого радиуса R , т.е. для наночастиц, Русановым была получена линейная формула $\gamma_s = KR_s$, связывающая поверхностное натяжение γ_s , относящееся к поверхности натяжения, с ее радиусом R_s (K – коэффициент пропорциональности). В данной работе с использованием гиббсовской термодинамики искривленных границ раздела для той же области размеров получена и проанализирована более общая зависимость, относящаяся к произвольно выбранной разделяющей поверхности, включая эквимолекулярную поверхность радиуса R_e . Показано, что при $R_0 \geq R \geq \delta$ ($\delta = R_e - R_s$, R_0 – некоторый характерный радиус, ограничивающий область применимости формулы Русанова) линейная зависимость $\gamma = KR$ должна достаточно хорошо выполняться для всех $R \in [R_s, R_e]$. Проведены оценки параметра K для металлических наночапель и твердых металлических наночастиц.

DOI: 10.1134/S0367676519060255

Проблема применимости термодинамики к наночастицам и наносистемам по-прежнему вызывает дискуссию, и я в полной мере согласен с автором работы [1], отмечавшим неадекватность крайней точки зрения, сводящейся к тому, что термодинамический метод применим только к макроскопическим термодинамическим системам. В свою очередь, проблема применимости термодинамики к малым объектам сводится, как правило, к учету размерных эффектов, т.е. зависимостей физических характеристик, включая поверхностное натяжение γ , от размера объекта, например от радиуса R капли или твердой частицы, форма которой в некотором приближении является сферической. Знание зависимости $\gamma(R)$ позволяет уточнить гиббсовскую теорию нуклеации, термодинамический подход к сегрегации в бинарных наночастицах [2] и ряд других теоретических подходов к малым объектам.

В середине прошлого столетия Толмен [3], используя адсорбционное уравнение Гиббса, получил известную формулу

$$\gamma = \frac{\gamma^{(\infty)}}{1 + 2\delta^{(\infty)}/R}, \quad (1)$$

где $\gamma^{(\infty)}$ – величина поверхностного натяжения, отвечающая плоской границе раздела, $\delta^{(\infty)} > 0$ –

параметр, имеющий размерность длины и называемый, соответственно, толменовской длиной. Этот параметр равен расстоянию между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения. В дальнейшем величины, относящиеся к поверхности натяжения, обозначены нижним индексом s , а величины, относящиеся к эквимолекулярной разделяющей поверхности – индексом e . Параметр $\delta^{(\infty)}$ можно рассматривать как предельное (при $R \rightarrow \infty$) значение величины

$$\delta = R_e - R_s, \quad (2)$$

которую также называют толменовской длиной. Детальный вывод формулы (1) представлен в монографии [4]. Данный вывод предполагает, что $R_s \gg \delta^{(\infty)}$. В этом допущении формулу (1) можно переписать в виде

$$\gamma_s = \gamma^{(\infty)} \left(1 - 2\delta^{(\infty)}/R_s\right). \quad (3)$$

Величина $\gamma^{(\infty)}$ в (3) представлена без нижнего индекса s , поскольку для плоской границы раздела поверхностное натяжение не зависит от выбора положения разделяющей поверхности [4, 5]. Таким образом, и формула Толмена (1), и ее вариант (3) получены для предельного случая больших R . Противоположный предельный случай рассмотрен в 60-х гг. Русановым: в [6] было показано, что

для малых R_s должна выполняться линейная зависимость

$$\gamma_s = KR_s, \quad (4)$$

между γ_s и R_s , где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и давления. В 90-х гг. Витоль [7] провел оценки параметра K для металлических наночастиц в жидком и твердом состояниях, используя экспериментальные данные по скорости их испарения.

Предпринимались неоднократные попытки уточнения формулы Толмена (1), связанные, в частности, с отказом от условия

$$R_s \gg \delta. \quad (5)$$

Так, согласно [8–11], зависимость $\gamma(R)$ не является монотонной, а проходит через слабый максимум, что означает знакопеременность параметра δ . Заключение о немонотонности этой зависимости относились как к $\gamma_s[R_s]$, так и к $\gamma_e[R_e]$. Здесь и в дальнейшем, следуя [4, 5], аргумент в квадратных скобках подчеркивает, что имеется в виду не реальное изменение радиуса объекта, а изменение положения геометрической разделяющей поверхности. Некоторый максимум предсказывался в работах [12, 13] для размерной зависимости поверхностной энергии. Вместе с тем, наши предыдущие теоретические оценки [14–16] и результаты молекулярно-динамического моделирования [17] предсказывают линейную зависимость γ_e от R_e при малых R_e , т.е. ту же зависимость, что и зависимость $\gamma_s(R_s)$, отвечающую формуле Русанова (4). Одной из целей данной работы является разрешение данного парадокса.

Учитывая, что с практической точки зрения наибольший интерес представляет размерный эффект поверхностного натяжения при малых R , в нашей работе [15] было предложено аппроксимировать $\gamma_e(R_e)$ двумя линейными участками:

$$\gamma_e(R_e) = \begin{cases} KR_e, & R_e \leq R_0 \\ \gamma^{(\infty)}, & R_e \geq R_0 \end{cases}, \quad (6)$$

где R_0 – некоторое характерное значение радиуса малого объекта, выше которого размерной зависимостью поверхностного натяжения можно пренебречь. Аппроксимация (6) обратила на себя внимание исследователей. В частности, она отмечена в обзоре [18]. Обратимся далее к формуле [4]

$$\frac{\gamma[R]}{\gamma_s[R_s]} = 1 + \left(\frac{R - R_s}{R} \right)^2 \frac{R_s + 2R}{3R_s} = \frac{R_s^3 + 2R^3}{3R^2 R_s}, \quad (7)$$

связывающей поверхностное натяжение $\gamma[R]$, относящееся к произвольной разделяющей поверхности радиуса R , с поверхностным натяжением γ_s , относящимся к поверхности натяжения. В [4]

отмечается, что при малых R , т.е. $R \sim \delta$, поверхностное натяжение неопределимо и, соответственно, для малых R нельзя пользоваться соотношениями термодинамики, включая формулу (7). Однако в подстрочном примечании редактора перевода [4, с. 58] Русанов отметил, что, высказывая такое мнение, авторы монографии [4] вступают в противоречие с Гиббсом, отмечавшим, что полученные им термодинамические уравнения строго справедливы вплоть до обращения радиуса поверхности натяжения в нуль [19, с. 255]. Если повторить предложенный в [4] вывод формулы (7), то можно убедиться, что этот вывод не связан с каким-либо ограничениями на размер малого объекта. Комбинируя (7) и (4), получим

$$\gamma[R] = KR \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left(\frac{R_s}{R} \right)^3 \right]. \quad (8)$$

При $R = R_s$ из (8) следует формула Русанова (4), а при $R = R_e$ формула

$$\gamma_e[R_e] = KR_e \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\delta}{R_e} \right)^3 \right]. \quad (9)$$

В последнем соотношении фигурирует тот же параметр K , что и в формуле (4). Учитывая, что последующее рассмотрение относится только к очень малым частицам, величину $\delta = R_e - R_s$ будем рассматривать как постоянный параметр, не зависящий от R_e (более детальное обсуждение см. ниже). Поскольку R_e и R_s не могут принимать отрицательные значения, то при малых R_e должно выполняться условие

$$R_e = R_s + \delta \geq \delta > 0. \quad (10)$$

Из (10) следует, что параметр δ отвечает минимально возможному значению R_e , которому соответствует $R_s = 0$. При $R_e = \delta$ имеем:

$$\gamma_e = \frac{2}{3} KR_e, \quad (11)$$

а при $R_0 \geq R_e \gg \delta$

$$\gamma_e = KR_e, \quad (12)$$

т.е. для γ_e будет выполняться формула того же вида, что и формула Русанова (4).

Некоторые важные выводы о соотношении между γ_s и γ_e можно сделать, если в формулах (4) и (12) перейти к безразмерным переменным $R^* = R/\delta$ и $\gamma^* = \gamma/K\delta$. Переходя к этим переменным, получим:

$$\gamma_s^* = R_s^*. \quad (13)$$

$$\gamma_e^* = R_e^* \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left(1 - (R_e^*)^{-1} \right)^3 \right]. \quad (14)$$

Таблица 1. Сравнение значений γ_s^* и γ_e^*

R_s^*	0	4	9	19	49
R_e^*	1	5	10	20	50
γ_s^*	0	4	9	19	49
γ_e^*	0.67	4.2	9.1	19.1	49.2
$\varepsilon = (\gamma_e^* - \gamma_s^*) / \gamma_e^*, \%$	100	5.0	1.1	0.5	0.4

Область определения функции $\gamma_s^*[R_s^*]$ отвечает $R_s^* \geq 0$, а функции $\gamma_e^*[R_e^*]$ соответствует $R_e^* \geq 1$. Результаты расчетов приведенных поверхностных натяжений γ_s^* и γ_e^* представлены в табл. 1. Здесь же приведены относительные расхождения ε между γ_s^* и γ_e^* , выраженные в процентах. Как видно из табл. 1, уже при $R_e^* = 9$ различие между $\gamma_s^*[R_s^*]$ и $\gamma_e^*[R_e^*]$ не является существенным (около 1%).

Если воспользоваться аппроксимацией (6) для $\gamma_e(R_e)$, то можно оценить параметр K . Однако, поскольку точное равенство между γ_s и γ_e не выполняется, необходимо задать значение характерного радиуса R_0 , соответствующего определенному значению ε . Последний параметр должен отвечать относительной погрешности экспериментального определения поверхностного натяжения $\gamma^{(\infty)}$. Последующие оценки проведены для значений $\varepsilon = 0.5\%$ и $\varepsilon = 1.1\% \approx 1\%$, которым отвечают $R_e^* = 20$ и $R_e^* = 10$, соответственно. Для кристаллических частиц параметр $\delta = R_e^{(\min)}$ мо-

жет быть найден через объем V , равный объему ячейки Вигнера–Зейтца, а в общем случае величина V равна объему, приходящемуся на один атом, т.е. $V = (4/3)\pi\delta^3$. Наиболее простой путь оценки величины V соответствует использованию с этой целью экспериментальных значений плотности ρ [20]. Зная δ , нетрудно перейти от R_0^* к $R_0 = \gamma^{(\infty)}/K$ и найти параметр K по формуле

$$K = \frac{\gamma^{(\infty)}}{R_0^* \delta} = \frac{\gamma^{(\infty)}}{R_0^*} \left(\frac{4\pi N_A \rho}{3M} \right)^{1/3}, \quad (15)$$

где N_A – число Авогадро, M – масса моля. Согласно (15), в допущении, что R_0 и K являются константами, параметр δ также не должен зависеть от радиуса частицы R . Иными словами, отклонение параметра $\delta > 0$ от некоторого постоянного значения и изменение его знака эквивалентны отклонениям от линейных зависимостей (4) и (6), которые в данной работе не учитываются.

Результаты оценок параметров δ и K представлены в табл. 2. Значения K сравниваются с оценками Витоля [7] и независимыми термодинамическими оценками [21]. Значения $\gamma^{(\infty)}$ находили по экспериментальным данным для металлов в твердом и жидком состояниях: в [22] представлены значения $\gamma^{(\infty)}$ при температуре T , равной температуре плавления, и значения производной $d\gamma^{(\infty)}/dT$. Из табл. 2 видно, что результаты наших оценок хорошо согласуются с оценками Витоля и удовлетворительно согласуются с результатами работы [21]. Следует иметь в виду, что прямые экспериментальные данные для параметра K отсутствуют, а оценки Витоля [7], как было показано в работе [23], нельзя считать достаточно точными и вполне достоверными. Таким образом, в данном случае даже согласие различных оценок

Таблица 2. Оценка толмоновской длины δ и параметра K для металлических частиц в твердом (с) и жидком (l) состояниях. Обозначение T_m отвечает макроскопической температуре плавления [20]

Металл	T_m, K	T, K	δ, nm	$\gamma^{(\infty)}, mДж \cdot m^{-2}$	$K, mДж \cdot m^{-3}$		
					ф. (15)	[7]	[21]
Au	1336	1160	0.16 (с)	1451	45–92	40	–
		1348	0.17 (l)	1169	34–69	30	129.39
Ag	1234	992	0.16 (с)	1252	39–78	33	–
Al	933	933	0.17 (l)	1140	36–71	25	–
Cu	1356	782	0.14 (с)	1762	63–126	50	–
		1356	0.15 (l)	1350	45–90	–	189.81
Pb	600	729	0.20 (l)	460	12–23	12	48.60

по порядку величины можно рассматривать как подтверждение их достоверности и, соответственно, подтверждение линейной зависимости поверхностного натяжения от радиуса частицы при малых R .

На основе приведенного выше можно сделать следующие выводы:

1. В некотором приближении линейная зависимость $\gamma = KR$ должна выполняться как для поверхности натяжения, так и для эквимолекулярной разделяющей поверхности.

2. Параметр K линейной зависимости $\gamma = KR$ можно оценить по формуле (15), задав значение R_0^* , отвечающее выбранному процентному расхождению ϵ между γ_s и γ_e .

Автор благодарен А.А. Шебзухову за обсуждение проблемы размерной зависимости поверхностного натяжения, что во многом способствовало подготовке данной работы. Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00132) и Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delogu F.* // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. P. 21938.
2. *Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Yu. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 2. P. 1207.
3. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333.
4. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
5. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Из-во иностр. лит-ры, 1963. 292 с.
6. *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1960. 122 с.
7. *Витоль Э.Н.* // Коллоидн. журн. 1992. Т. 54. № 3. С. 21.
8. *Malijevsky A., Jakson J.* // J. Phys. Cond. Matt. 2012. V. 24. Art. № 464121.
9. *Blokhuis E.M., van Giessen A.E.* // J. Phys. Cond. Matt. 2013. V. 25. Art. № 225003.
10. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
11. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Неорган. матер. 1999. Т. 35. № 6. С. 759.
12. *Самсонов В.М., Чернышова А.А.* // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 3. С. 365.
13. *Самсонов В.М., Чернышова А.А., Сдобняков Н.Ю.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2016. Т. 80. № 6. С. 769; *Samsonov V.M., Chernyshova A.A., Sdobnyakov N.Yu.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 81. № 2. P. 1207.
14. *Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V.* // Coll. Surf. 1999. V. 160. № 2. P. 117.
15. *Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu.* // Centr. Europ. J. Phys. 2003. V. 1. № 3. P. 474.
16. *Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю.* // ДАН. 2003. Т. 389. № 2. С. 211.
17. *Самсонов В.М., Хашин В.А., Дронников В.В.* // Коллоидн. журн. 2008. Т. 70. № 6. С. 816.
18. *Андриевский Р.А., Хагоян А.В.* // в кн. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. С. 332.
19. *Гиббс Дж.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
20. *Физические величины. Справочник.* Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
21. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 983; *Shebzukhov Z.A., Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. № 7. P. 928.
22. *Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov K.B.* // Transact. Joining and Welding Res. Institute. 2001. V. 30. P. 287.
23. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Новожилова Д.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 409; *Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Bazulev A.N., Novozhilova D.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. № 3. P. 380.