

УДК 536.652

## РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

© 2022 г. А. Г. Кузмишев, М. А. Шебзухова\*, К. Ч. Бжихатлов, **А. А. Шебзухов**  
ФГБОУ ВПО “Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова”, Нальчик, Россия

\*E-mail: sh-madina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

После доработки 04.07.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

В рамках термодинамики двухфазной системы с искривленной поверхностью получено уравнение размерной зависимости поверхностного натяжения частицы сферической формы на границе с паром с учетом влияния на температуру фазового равновесия. Проведены численные расчеты для жидких нанокпель ряда металлов. Установлено немонотонное изменение поверхностного натяжения при уменьшении радиуса поверхности натяжения: возрастание в области больших размеров и уменьшение в области малых.

DOI: 10.31857/S0040364422030103

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование размерных эффектов занимает центральное место в изучении свойств нанобъектов (наночастиц, нанопор, нанопленок и др.). Число изучаемых свойств, применяемых методов, моделей и количество публикаций постоянно растет [1–12]. К настоящему времени можно считать установленным линейный характер изменения ряда свойств наночастиц сферической формы с кривизной  $c = 1/r$  ( $r$  – радиус кривизны) при сравнительно больших размерах нанобъектов. Для таких объектов, например, характерно уменьшение поверхностного натяжения наночастиц в зависимости от радиуса кривизны (формула Толмена), температуры плавления (формула Гиббса–Томсона), повышения давления (формула Кельвина), растворимости (формула Оствальда–Фройндлихта) и некоторых других характеристик. Имеются попытки использования подобных соотношений в случае сильно искривленных поверхностей.

Из всех свойств наночастиц особое место занимают поверхностные характеристики (поверхностное натяжение, поверхностная энергия, свободная поверхностная энергия) и их зависимость от размера. Размерные зависимости многих других свойств часто объясняются изменением данных характеристик. По этой причине изучение влияния размера на физико-химические свойства наночастиц представляется логичным начать с рассмотрения размерной зависимости одной из важнейших термодинамических характеристик поверхности, которой является поверхностное натяжение, определяемое через работу обратимого изотермического образования поверхности раздела фаз.

Наиболее полное и строгое исследование влияния размера на различные свойства наночастиц

проведено в работах Русанова А.И. [1, 13–16]. Им получены дифференциальные уравнения, описывающие влияние размера на многие свойства дисперсных частиц. Данные строгие термодинамические соотношения, выведенные в этих работах, как отмечает сам автор, “образуют прочный фундамент для дальнейшего теоретического исследования, а также для применения разнообразных моделей, включающих в себя определенные предположения о структуре поверхностных слоев”. Особый интерес вызывает вывод, сделанный в [1] о том, что при использовании поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности искривление плоской поверхности в одну сторону должно вызывать понижение, а в другую – повышение поверхностного натяжения.

В работах [3, 4] рассмотрен ряд размерных зависимостей поверхностных свойств малой капли, в том числе поверхностного натяжения с учетом неоднородности центральной части капли, которое приводит к возникновению в ней аналога расклинивающего давления в тонких пленках. Это рассмотрение проведено в рамках метода функционала плотности с использованием конкретных моделей для потенциала взаимодействия частиц в системе. Сделан вывод, что поверхностное натяжение малой капли с увеличением радиуса кривизны приближается к макроскопическому значению сверху, а с уменьшением радиуса проходит через максимум и стремится к нулю.

При исследовании поверхностных явлений в малых системах достаточно широко используется концепция капиллярных эффектов второго рода, предложенная Л.М. Щербаковым и успешно развиваемая его учениками и последователями для описания размерных зависимостей многих термодинамических характеристик (в том числе по-

верхностного натяжения) наночастиц различной природы [8–10].

В работе [11] представлено в общем виде дифференциальное уравнение, определяющее размерную зависимость поверхностного натяжения, а также найдены его решения в аналитическом виде для сферической, цилиндрической, параболической и конической поверхностей. В [12] на основе метода разделяющей поверхности Гиббса получено дифференциальное уравнение, определяющее зависимость поверхностного натяжения пузырька в неполярной однокомпонентной жидкости от его радиуса. После его решения в работе делается вывод о том, что поверхностное натяжение пузырька увеличивается с уменьшением его размера.

Целью настоящей работы является получение уравнения размерной зависимости поверхностного натяжения сферической наночастицы на границе с паром с учетом влияния на температуру фазового равновесия в рамках термодинамики двухфазной системы с искривленной поверхностью.

### РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Изменение поверхностного натяжения наночастиц с размером, являющимся параметром состояния системы, зависит от условий, при которых проводится этот процесс. Наибольшее число работ посвящено изучению данной зависимости в изотермических условиях [1, 17, 18]. Для этого случая справедливо известное уравнение Гиббса–Томсона–Кенига–Баффа, которое имеет вид

$$\frac{1}{\sigma} \left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_T = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}, \quad (1)$$

где  $r$  – радиус поверхности натяжения,  $\delta$  – параметр Толмена,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $T$  – температура.

При больших размерах наночастицы ( $r \gg \delta$ ) и независимости параметра  $\delta$  от  $r$  ( $\delta = \delta_\infty$ ,  $\delta_\infty$  – параметр Толмена на квазиплоской поверхности) из (1) следует известная формула Толмена

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta_\infty}{r}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_\infty$  – поверхностное натяжение при  $r \rightarrow \infty$ . В дальнейшем в целях упрощения индекс  $\infty$  опускается.

В литературе уже появляются работы, в которых используется теория дисперсных систем для описания размерных эффектов наносистем. Например, в [17, 18] проведено наиболее последовательное описание зависимости поверхностного

натяжения от размера с учетом характера кривизны (искривления плоской поверхности в одну или в другую сторону). Примером таких систем может быть капля жидкости в паре или пузырек пара в жидкости. При этом использованы основные соотношения, приведенные ниже, которые следуют из условия равновесия дисперсной частицы (фаза  $\alpha$ ) с дисперсионной средой макроскопического размера (фаза  $\beta$ ) и поверхностью (межфазный слой):

$$\begin{aligned} (s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) dT - v^{(\beta)} dP^{(\beta)} + v^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} &= 0, \\ \omega d\sigma + (s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}) dT - (v^{(\alpha)} - \bar{\alpha} v^{(\sigma)}) dP^{(\alpha)} - \\ &- \bar{\beta} v^{(\sigma)} dP^{(\beta)} = 0, \\ dP^{(\alpha)} - dP^{(\beta)} - \frac{2}{r} d\sigma + \frac{2\sigma}{r^2} dr &= 0, \\ \bar{\beta} (v^{(\sigma)} - \rho v^{(\beta)}) &= \delta \omega \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right). \end{aligned}$$

Здесь  $P$  – давление;  $s$ ,  $v$  и  $\omega$  – молярные значения энтропии, объема и площади поверхности; индекс  $\sigma$  указывает на принадлежность величины к поверхностному слою;  $\bar{\alpha} = v_\alpha^{(\sigma)} / v^{(\sigma)}$ ,  $\bar{\beta} = v_\beta^{(\sigma)} / v^{(\sigma)}$ ,  $v_\alpha^{(\sigma)} + v_\beta^{(\sigma)} = v^{(\sigma)}$ ,  $v^{(\sigma)}$  – молярный объем поверхностного слоя;  $v_\alpha^{(\sigma)}$  и  $v_\beta^{(\sigma)}$  – доли объема поверхностного слоя, расположенные со стороны  $\alpha$  и  $\beta$  от поверхности натяжения соответственно;  $r$  – радиус поверхности натяжения;  $\delta = r_e - r$ ,  $r_e$  – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности. Параметр Толмена  $\delta$  зависит наряду с температурой и давлением и от размера. Из этих уравнений можно получить

$$\left( \frac{d\sigma}{\sigma} \right)_T = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{x^3 + 2x^2 + 2x + 2/3}, \quad (3)$$

где  $x = r/\delta$ .

В настоящее время нет надежных данных для размерной зависимости параметра Толмена, что уже отмечалось в литературе. Такая зависимость, видимо, должна иметь место для сильно искривленных поверхностей (для весьма малых частиц). Для больших и средних размеров в первом приближении можно пренебречь этой зависимостью  $\delta(r)$ . При таком приближении из уравнения (1) получена формула Толмена (2), которая широко используется на практике. При условии независимости  $\delta$  от  $r$  из (3) следует вывод о существовании линейного характера изменения поверхностного натяжения в зависимости от  $r$ . Действительно, при больших значениях  $r$  можно пренебречь вторым слагаемым в (3) и получить

$$\sigma = kr, \quad (4)$$

где  $k$  – константа интегрирования, зависящая от температуры. Существование такой линейной зависимости было обосновано в работах Русанова. Из (4) следует, что в области малых размеров не-

зависимо от характера кривизны поверхностное натяжение снижается с уменьшением радиуса кривизны и обращается в нуль, когда  $r = 0$ .

Основное соотношение для размерной зависимости поверхностного натяжения имеет вид [17]

$$\sigma(r) = A\sigma_\infty r \times \frac{\exp[1.6439 \operatorname{arctg}(1.2166 r/\delta + 0.8775)]}{(r + 0.5575\delta)^{0.4424} (r^2 + 1.4425\delta r + 1.1958\delta^2)^{0.2788}}$$

где  $A = 0.0756$ ,  $a = 0.5575$ ,  $b = 1.4425$ ,  $c = 1.1958$ .

Расчеты с использованием данного соотношения показывают монотонное снижение поверхностного натяжения жидкой капли или твердой частицы, находящейся в собственном паре, с уменьшением размера дисперсной частицы [17].

Аналогичная задача была решена в работе [18] для случая отрицательной кривизны. Примером такой системы может служить пузырек пара сферической формы, находящийся в массиве жидкости. В таком случае дифференциальное уравнение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от размера в изотермических условиях, имеет вид

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_T = -\frac{(2x^2 + 2x + 2/3)dx}{x(x^3 - 2x^2 - 2x - 2/3)}, \quad (5)$$

где  $x = r/\delta > 0$ . Данное уравнение является аналогом уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа в случае отрицательной кривизны. После интегрирования данного уравнения для размерной зависимости поверхностного натяжения в случае отрицательной кривизны получаем

$$\sigma = B\sigma_\infty r \times \frac{\exp\left[0.1120 \operatorname{arctg}\left(\frac{3.5727r + 1.4281\delta}{\delta}\right)\right]}{\left[(r^2 + 0.7995\delta r + 0.2381\delta^2)^{0.1201} (r - 2.7995\delta)^{0.7599}\right]}$$

где  $B = 0.8387$ ,  $r$  и  $\delta$  – положительные величины.

При переходе к большим радиусам кривизны из (5) получается уравнение, которое совпадает с уравнением Толмена для больших радиусов в случае отрицательной кривизны

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty}{1 - \frac{2\delta_\infty}{r}}$$

Нужно отметить, что область применимости данного уравнения Толмена в случае отрицательной кривизны несколько меньше по сравнению с аналогичной областью для поверхности с положительной кривизной. Расчеты показывают, что при одинаковых размерах дисперсной фазы, значения поверхностного натяжения для одного и того же вещества на границе с отрицательной кривизной больше, чем в случае положительной кривизны.

Такой вывод был сделан в [1], и он подтверждается в расчетах [17, 18].

### РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ИЗОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Как говорилось выше, в литературе наибольшее внимание уделяется установлению зависимости поверхностного натяжения от размера в изотермических условиях. Между тем, при диспергировании одной из сосуществующих фаз  $\alpha$  внутри другой фазы  $\beta$  в двухфазной системе изменяется также температура фазового равновесия. Весьма интересно рассмотрение размерной зависимости поверхностного натяжения с учетом влияния размера на температуру равновесия дисперсной частицы, находящейся в дисперсионной среде в равновесных условиях. В работе [19] получено дифференциальное уравнение размерной зависимости поверхностного натяжения с учетом влияния размера на температуру фазового равновесия дисперсной частицы сферической формы, находящейся в дисперсионной среде. При этом влияние размера на поверхностное натяжение рассматривалось при условии постоянства давления ( $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \text{const}$ ). Это уравнение является аналогом уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа [1], справедливого для изотермических условий:

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(matr)}} = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s)\right]}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s)\right]}, \quad (6)$$

где  $\rho_v = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})$ ,  $\rho_s = (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) / (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})$ .

Интегрирование (6) на всем интервале размеров позволяет получить уравнение для размерной зависимости поверхностного натяжения в изобарических условиях. При этом данное уравнение решено с учетом зависимости безразмерной величины  $\frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s)$  от размера [19]. Средняя плотность поверхностного слоя  $\rho^{(\sigma)}$  находилась с использованием выражения [1]

$$\rho^{(\sigma)} \approx \frac{\rho_\infty^{(\alpha)} \tau_p^{(\alpha)} + \rho_\infty^{(\beta)} \tau_p^{(\beta)}}{\tau_p^{(\alpha)} + \tau_p^{(\beta)}}$$

$$\tau_p^{(\alpha)} / \tau_p^{(\beta)} \approx \left(\rho_\infty^{(\alpha)} \chi_\infty^{(\alpha)} / \rho_\infty^{(\beta)} \chi_\infty^{(\beta)}\right)^{1/3}$$

где  $\rho$  – плотность;  $\chi$  – изотермическая сжимаемость;  $n$  – число монослоев в переходном слое;  $N_0$  – число Авогадро;  $\tau_p^{(\alpha)}$  и  $\tau_p^{(\beta)}$  – толщины частей поверхностного слоя, расположенных по обе сторо-

ны от разделяющей поверхности;  $\tau_p$  – толщина поверхностного слоя. Для нахождения  $2\chi_\infty\sigma_\infty$  также можно воспользоваться формулой, которая давно имеется в литературе [20]:

$$2\chi_\infty\sigma_\infty \approx \alpha_{v_\infty} T (v_\infty)^{1/3} / N_0^{1/3},$$

где  $\alpha_{v_\infty}$  – коэффициент объемного расширения. В результате получается

$$v^{(\alpha)} \omega_\infty / \omega \approx \frac{v_\infty^{(\alpha)}}{\left(1 + \frac{2\chi_\infty^{(\alpha)} \sigma_\infty^{(\alpha)}}{r}\right)^{1/3}} \left(\frac{1 + v_\infty^{(\beta)} / v_\infty^{(\alpha)}}{1 + \bar{\xi} v_\infty^{(\beta)} / v_\infty^{(\alpha)}}\right)^{2/3},$$

$$\bar{\xi} = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta D}{D}\right)_\infty 2\chi_\infty^{(\beta)} \sigma_\infty^{(\beta)} / (r + \chi_\infty^{(\beta)} \sigma_\infty^{(\beta)}),$$

где  $\Delta D/D$  – скачок плотности при фазовом переходе  $\alpha$ – $\beta$ . С учетом приведенных выше соотношений уравнение (6) принимает вид

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{dr}{r} - \frac{r^2 dr}{r^3 + 2\delta dr^2 + 2\delta^2 fr + \frac{2}{3}\delta^3},$$

где  $d = 1 + \frac{\Delta\delta}{\delta}$ ,  $f = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta\delta}{\delta}\right) \frac{\alpha_v^{(\alpha)}}{\delta}$ .

Вводя безразмерную величину  $x = r/\delta$ , получаем

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{(x+a)(x^2 + bx + c)},$$

где  $a + b = 2d$ ,  $ab + c = 2f$ ,  $ac = 2/3$ .

При решении полученного уравнения следует рассматривать два случая:  $4c > b^2$  и  $b^2 > 4c$ . В первом случае решение записывается в виде

$$\sigma = A_p \sigma_\infty x \frac{\exp\left[A_{p_0} \arctg\left(\frac{2x+b}{\sqrt{4c-b^2}}\right)\right]}{(x+a)^{n_0} \left(x^3 + 2dx^2 + 2fx + \frac{2}{3}\right)^n}, \quad (7)$$

где  $A_{p_0} = \frac{2ac + bc - ab^2}{\sqrt{4c - b^2}(a^2 - ab + c)}$ ,  $A_p = \exp[-A_{p_0} \arctg(\infty)]$ ,

$n_0 = m - n$ ,  $m = a^2/(a^2 - ab + c)$ ,  $n = (c - ab)/[2(a^2 - ab + c)]$ .

Во втором случае искомое выражение имеет вид

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty x}{|(x+a)|^m \left|(x^2 + bx + c)\right|^n} \times \left(\frac{2x+b-\sqrt{b^2-4c}}{2x+b+\sqrt{b^2-4c}}\right)^{B_{p_0}}, \quad (8)$$

где  $B_{p_0} = \frac{1}{2} \frac{2ac + bc - ab^2}{\sqrt{b^2 - 4c}(a^2 - ab + c)}$ .

## О НАХОЖДЕНИИ ПАРАМЕТРА ТОЛМЕНА

Для вычисления параметра Толмена на плоской границе конденсированная фаза–пар предложен ряд приближенных соотношений, среди которых  $\delta = 0.916v_\alpha^{1/3}$  [21, 22], где  $v_\alpha$  – атомный объем.

В работах [23, 24] предпринимались попытки расчета предельного значения параметра Толмена на различных границах. В [24] такая задача решалась в локально-конfigurационном приближении. При этом учитывались две особенности. Во-первых, поверхностное натяжение на плоской границе не зависит от положения разделяющей поверхности и для однокомпонентной системы это положение совпадает с эквимолекулярной разделяющей поверхностью (следовательно, автоадсорбция  $\Gamma$  равна нулю). Во-вторых, поверхностное натяжение численно совпадает с удельной поверхностной энергией  $\bar{f}$  [25]. Первое следует из уравнения Кондо

$$\left(\frac{d\sigma_x}{dr_x}\right)^* + \frac{2\sigma_x}{r_x} = P^{(\alpha)} - P^{(\beta)},$$

где  $r_x$  – радиус любой произвольно выбранной разделяющей поверхности;  $P^{(\alpha)}$  и  $P^{(\beta)}$  – давления в сосуществующих фазах. Второе утверждение вытекает из соотношения

$$\sigma = \bar{f} - \sum_i \mu_i \Gamma_i,$$

где  $\mu_i$  и  $\Gamma_i$  – химический потенциал и адсорбция  $i$ -го компонента. Тогда, следуя [23], можно получить

$$\sigma = (f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}) \Delta z,$$

где  $f_V^{(\alpha)}$  и  $f_V^{(\beta)}$  – плотности свободной энергии в соответствующих фазах;  $\Delta z$  – расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью (с декартовой координатой  $z_B$ ) и разделяющей поверхностью нулевой избыточной свободной энергии (с координатой  $z_F$ ). Для  $\Delta z = z_B - z_F$  имеет место соотношение [23]

$$\Delta z = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\rho(z) - \rho^{(\beta)}}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} - \frac{f_V(z) - f_V^{(\beta)}}{f_V^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)}} \right] dz,$$

где  $\rho(z)$  – плотность вещества,  $f_V(z)$  – плотность свободной энергии в переходном слое. Для плоской поверхности на границе с паром величина  $\Delta z_\infty \equiv \Delta z = z_B - z_F$  принимается равной предельному значению параметра Толмена, т.е.  $\Delta z_\infty = \delta$ , где  $\delta_\infty \equiv \delta = z_B - z_F$ . Заметим, что все эти разделяющие поверхности находятся в пределах переходного слоя  $\Delta z_\infty$  и  $\delta_\infty$ , следовательно, их толщины меньше толщины поверхностного слоя. Параметр Толмена на плоской поверхности однокомпо-

**Таблица 1.** Входные данные и результаты расчетов  $\Delta\delta/\delta$ ,  $d$  и  $f$  для металлов

Металл	$\xi \times 10^{10}$	$v_\infty, \text{см}^3$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{Дж/моль}$	$T_k, \text{К}$	$(d\sigma_\infty/dT) \times 10^7, \text{Дж}/(\text{см}^2 \text{К})$	$\Delta\delta/\delta$	$d$	$f$
Li	6.4	13.42	134686	1643	-0.15	-1.615	-0.614	1.253
Na	6.4	24.28	89037	1156	-0.09	-1.532	-0.531	1.253
K	6.4	46.68	79000	1033	-0.07	-1.855	-0.854	1.321
Rb	6.4	58.82	69205	961	-0.053	-1.739	-0.739	1.301
Cs	6.4	72.23	65899	978	-0.045	-1.810	-0.809	1.328
Sn	6.4	17.18	230125	2543	-0.16	-1.840	-0.839	1.135
Pb	7.0	19.10	170962	1998	-0.11	-1.312	-0.312	1.125
In	6.4	16.13	219665	2273	-0.12	-1.239	-0.239	1.108
Cu	7.0	7.90	304346	2873	-0.21	-1.123	-0.123	1.146
Ag	7.0	11.52	255062	2436	-0.21	-1.461	-0.461	1.198
Au	7.0	11.43	330962	3239	-0.19	-1.347	-0.348	1.144
Ni	7.0	7.49	353514	3273	-0.39	-1.974	-0.975	1.256
W	6.4	11.04	823849	6203	-0.21	-1.225	-0.225	1.121
Mo	6.4	10.27	630233	5073	-0.2	-1.188	-0.188	1.131

нентной жидкости на границе с паром имеет вид

$$\delta = \frac{\overline{\Delta n}}{n} \left( 1 - \frac{\overline{\Delta n}}{n} \right) \overline{n}_S \frac{v}{N_0},$$

где  $\overline{\Delta n}/n$ ,  $\overline{n}_S$  – средние значения относительного числа недостающих соседей у частицы на поверхности и числа атомов на единице поверхности соответственно. Можно рассчитать значения  $\overline{\Delta n}/n$  и  $\overline{n}_S$  на основе статистических соображений [26, 27]. Тогда  $\delta = \xi v^{1/3}$ , где параметр  $\xi$  равен  $6.4 \times 10^{-10}$ ,  $7 \times 10^{-10}$  и  $10.2 \times 10^{-10}$  для ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-структур предплавления.

Анализ формулы (7) и результаты численных расчетов показывают, что при больших значениях параметра Толмена (например, вычисленных по формуле  $\delta = 0.916v_\alpha^{1/3}$  [21, 22]) имеет место монотонное снижение поверхностного натяжения при уменьшении размера дисперсной частицы. Интересно также заметить, что для сферических наночастиц, находящихся в твердом состоянии, даже при больших положительных значениях параметра Толмена на плоской поверхности может иметь место максимум поверхностного натяжения в области средних значений радиуса поверхности натяжения. Это связано со сравнительно большими значениями температурного коэффициента поверхностного натяжения на плоской поверхности в твердом состоянии, который достаточно велик вблизи температуры плавления [28].

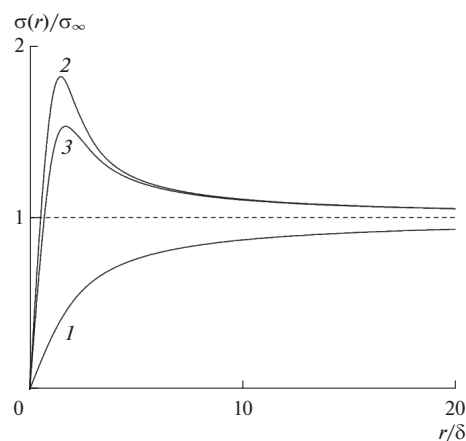
### РАСЧЕТ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Численные расчеты с использованием приведенных выше соотношений и наиболее на-

дежных входных данных для жидких наночастиц ряда металлов при температуре плавления приведены в табл. 1 и 2. Значения  $a$ ,  $b$  и  $c$  вычислялись по приведенным выше трем соотношениям с использованием данных для индивидуальных веществ. При этом  $\Delta\delta = \frac{v_\infty^{(\alpha)} \overline{T_\infty} d\sigma_\infty}{\Delta H_\infty dT}$ ,

$\alpha_v^{(\alpha)} = 2\chi_\infty^{(\alpha)} \sigma_\infty^{(\alpha)} = \alpha_v^{(\alpha)} T (v_\infty^{(\alpha)})^{1/3} / N_0^{1/3}$ , где  $\Delta H_\infty$  – теплота плавления массивного образца,  $\Delta H_{\text{исп}}$  – теплота испарения.

На рисунке для иллюстрации результатов расчетов приведена размерная зависимость поверхностного натяжения жидких наночастиц никеля на границе с паром в безразмерных координатах. Интересно отметить, что при постоянстве давления



Зависимость поверхностного натяжения жидких наночастиц никеля (в безразмерных координатах): 1 –  $d=1, f=1$ ; 2 –  $d \neq 1, f=1$ ; 3 –  $d \neq 1, f \neq 1$ .

**Таблица 2.** Размерная зависимость поверхностного натяжения металлических наночастиц (в относительных координатах)

Металл	$r/\delta$								
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	5.0	10.0	15.0	20.0
Li	0.877	1.030	1.088	1.107	1.111	1.092	1.055	1.038	1.029
Na	0.796	0.955	1.026	1.057	1.069	1.069	1.045	1.032	1.025
K	1.196	1.315	1.313	1.281	1.248	1.161	1.084	1.057	1.043
Rb	1.011	1.153	1.188	1.187	1.175	1.126	1.070	1.048	1.036
Cs	1.108	1.240	1.256	1.239	1.216	1.146	1.078	1.053	1.040
Sn	1.319	1.400	1.363	1.312	1.268	1.167	1.085	1.057	1.043
Pb	0.672	0.833	0.919	0.965	0.991	1.022	1.022	1.017	1.013
In	0.634	0.796	0.886	0.936	0.965	1.006	1.014	1.012	1.010
Cu	0.573	0.734	0.830	0.888	0.924	0.980	1.001	1.003	1.003
Ag	0.755	0.915	0.991	1.027	1.044	1.054	1.038	1.027	1.021
Au	0.690	0.850	0.935	0.979	1.003	1.029	1.025	1.019	1.015
Ni	1.585	1.625	1.527	1.430	1.356	1.207	1.101	1.067	1.050
W	0.625	0.786	0.877	0.929	0.959	1.002	1.012	1.011	1.009
Mo	1.605	0.766	0.860	0.914	0.946	0.994	1.008	1.008	1.007

**Таблица 3.** Зависимость поверхностного натяжения металлических наночастиц в точке максимума (в безразмерных координатах), рассчитанная по формулам (7)–(9)

Металл	$f \neq 1$		$f = 1$		$\Delta\sigma_{\max}, \%$	$\Delta(r/\delta)_{\max}, \%$
	$(\sigma/\sigma_{\infty})_{\max}$	$(r/\delta)_{\max}$	$(\sigma/\sigma_{\infty})_{\max}$	$(r/\delta)_{\max}$		
Li	1.111	2.953	1.155	2.219	3.8	33
Na	1.074	3.771	1.1	2.874	2.4	31
K	1.321	1.7	1.552	1.261	14.9	35
Rb	1.19	2.186	1.3	1.586	8.5	38
Cs	1.257	1.885	1.436	1.366	12.5	38
Sn	1.4	1.473	1.51	1.293	7.3	14
Pb	1.024	6.688	1.028	5.903	0.4	13
In	1.014	8.862	1.016	7.956	0.2	11
Cu	1.004	18.121	1.004	15.702	0.0	15
Ag	1.055	4.401	1.069	3.577	1.3	23
Au	1.03	6.006	1.035	5.195	0.5	16
Ni	1.64	1.301	2.055	1.054	20.2	23
W	1.012	9.553	1.014	8.474	0.2	13
Mo	1.008	11.602	1.01	10.197	0.2	14

в матрице, в отличие от изотермических условий, имеет место немонотонная зависимость поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения. С уменьшением радиуса поверхностное натяжение вначале возрастает, затем уменьшается и стремится к нулю.

На графике имеется максимум, положение которого определяется условием

$$\left(\frac{r}{\delta}\right)_{\max} = -\frac{f}{2d} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4d}{3f^2}}\right). \quad (9)$$

Учет зависимости слагаемого в квадратных скобках от размера в уравнении (6) приводит к смещению максимума в сторону больших значений радиуса поверхности натяжения (~23% для Ni) при понижении его поверхностного натяжения до 20% (табл. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы показывают возможность существования двух основных типов зависи-

мости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности разрыва (монотонная и немонотонная с максимумом), которые следуют из теории фазовых равновесий в дисперсных системах с учетом поверхностных явлений [1].

В работе рассчитаны зависимости поверхностного натяжения ряда металлов с учетом влияния на температуру фазового равновесия по выражениям (7) и (8). В полученных зависимостях наблюдается максимум в области малых размеров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. *Tolman R.C.* The Effect of Droplet Size on Surface Tension // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. № 3. P. 333.
3. *Быков Т.В., Шекин А.К.* Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны // *Неорг. материалы.* 1999. Т. 35. № 6. С. 759.
4. *Быков Т.В., Шекин А.К.* Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности // *Коллоид. журн.* 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
5. *Львов П.Е., Светухин В.В.* Термодинамика образования наноразмерных выделений вторых фаз с протяженной межфазной границей // *ФТТ.* 2014. Т. 56. Вып. 9. С. 1825.
6. *Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Элимханов Д.З.* Поверхностное натяжение индия. Методы и результаты исследований // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 6. С. 941.
7. *Шебзухов А.А., Осико Т.П., Кожокова Ф.М., Мозговой А.Г.* Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов. В кн.: *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ* № 5 (31). М., 1981. 141 с.
8. *Щербаков Л.М.* Общая теория капиллярных эффектов второго рода. В кн.: *Исследования в области поверхностных сил.* М.: АН СССР, 1961. С. 28.
9. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М.* Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 90.
10. *Самсонов В.М., Чернышева А.А., Сдобняков Н.Ю.* О размерной зависимости поверхностной энергии и поверхностном натяжении металлических наночастиц // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 6. С. 768.
11. *Рехвиашвили С.Ш., Киштикova Е.В.* О размерной зависимости поверхностного натяжения // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 148.
12. *Рехвиашвили С.Ш., Киштикova Е.В.* Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения на динамику пузырька в жидкости // *ЖЭТФ.* 2014. Т. 145. Вып. 6. С. 1116.
13. *Rusanov A.I.* Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. Berlin: Acad. Verlag, 1978. 465 s.
14. *Rusanov A.I.* Thermodynamics of Solid Surfaces // *Surface Sci. Rep.* 1996. V. 23. P. 173.
15. *Rusanov A.I.* Surface Thermodynamics Revisited // *Surface Sci. Rep.* 2005. V. 58. P. 111.
16. *Русанов А.И.* Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006. 221 с.
17. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Межфазное натяжение на границах с положительной кривизной в однокомпонентных системах // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2009. № 11. С. 102.
18. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Межфазное натяжение на границах с отрицательной кривизной в однокомпонентных системах // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2009. № 12. С. 94.
19. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Поверхностное натяжение и поверхностная энергия металлических наночастиц // *Изв. Каб.-Балк. гос. ун-та.* 2010. № 1. С. 17.
20. *Байдов В.В., Кунин Л.Л.* К вопросу о связи скорости звука с поверхностным натяжением металлов. В кн.: *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.* Нальчик, 1965. С. 89.
21. *Vogelsberger W.J., Marx G.* Zur Krümmungshängigkeit der Oerflächenspannung kleiner Tropfen // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1976. Bd. 257. № 3. S. 580.
22. *Vogelsberger W.J., Sonnefeld J., Rudakoff G.* Some General Consideration on a Curvature Dependent Surface Tension in the Capillarity of Liquids // *Z. Phys. Chem.* 1985. Bd. 226. № 2. S. 225.
23. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Параметр Толмена для жидких металлов на плоской границе с паром // *Тр. Междун. междисц. симп. "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы"*. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ, 2013. Вып. 3. С. 231.
24. *Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А.* Параметр Толмена, автоадсорбция и поверхностное натяжение на плоских и искривленных поверхностях жидких металлов // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2010. Т. 74. № 5. С. 729.
25. *Русанов А.И.* Лекции по термодинамике поверхностей. СПб.: Лань, 2013. 240 с.
26. *Задумкин С.Н.* Приближенный расчет поверхностного натяжения металлов // *ДАН СССР.* 1957. Т. 112. № 3. С. 453.
27. *Задумкин С.Н.* Современные теории поверхностной энергии чистых металлов. В кн.: *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.* Нальчик, 1965. С. 12.
28. *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Суков В.Н.* Капиллярные свойства осторовковых пленок и малых частиц. Харьков: ХНУ им. В.Н. Карамзина, 2015. 212 с.