

УДК 532.632

ОЦЕНКА ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А.Р. Новоселов

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

С использованием термодинамической теории возмущений проведена оценка линейного натяжения ребер кристаллов. Исследовано влияние ребер на избыточную свободную энергию нанокристаллов и их термодинамические характеристики, проведено сравнение с нанокластерами.

Ключевые слова: *термодинамическая теория возмущений, избыточная свободная энергия, линейное натяжение, размерные эффекты.*

1. Введение. Избыточная свободная энергия играет определяющую роль при анализе фазовых равновесий с участием кристаллических тел. Она входит в выражения для зависимостей температуры и давления в сосуществующих фазах от размера кристаллов. При термодинамическом описании гетерогенных систем поверхностные избытки экстенсивных величин и поверхностное натяжение учитывают отличие состояния вещества вблизи поверхности раздела фаз от состояния в объеме. Однако в окрестности линии пересечения межфазных границ физические условия отличаются как от объемных, так и от поверхностных. Поэтому, как отмечал Гиббс [1], «...можно добиться лучшего приближения, если в наших общих уравнениях специально исследовать кривые, по которым пересекаются поверхности разрыва. Эти линии можно было бы рассматривать способом, совершенно аналогичным тому, с помощью которого исследовались поверхности разрыва. Можно было бы ввести линейные плотности энергии, энтропии и отдельных веществ, которые присутствуют вблизи этой кривой, а также определенное линейное натяжение».

При термодинамическом рассмотрении кристаллов нанометровых размеров в их избыточную свободную энергию необходимо включать наряду с энергией граней энергию ребер. В данной работе проведена оценка линейной плотности избыточной свободной энергии (линейного натяжения) ребра, образованного пересечением двух плоских межфазных поверхностей. Фаза α заполняет внутреннюю часть двугранного угла α , а фаза β занимает пространство вне этого угла. Линейная плотность избыточной свободной энергии κ определяется соотношением:

$$\kappa = \lim_{R \rightarrow \infty} (F - 2\sigma R), \quad (1)$$

где F – избыточная свободная энергия части системы, заключенной внутри цилиндра единичной длины радиуса R , ось которого совпадает с линией контакта; σ – удельная свободная энергия межфазной поверхности.

Такое определение линейной плотности свободной энергии ребра соответствует предложенному Гиббсом подходу к линейным величинам, как к избыткам, связанным с тем, что состояние веществ в окрестности линии пересечения межфазных поверхностей отличается как от состояния в объеме, так и состояния вблизи протяженной во всех направлениях границы раздела фаз.

2. Методика расчета. Свободная энергия F определялась с помощью термодинамической теории возмущений (ТТВ), в соответствии с которой избыточная свободная энергия системы в первом приближении равна потенциальной энергии возмущения. Использование ТТВ для оценки избыточной свободной энергии микрогетерогенных систем впервые предложено Л.М. Щербаковым [2]. Методика расчета аналогична методике, использованной нами в работе [3] для нахождения линейного натяжения периметра смачивания. В нашем случае возмущение состоит в выделении частей системы из соответствующих массивных фаз и помещении их в новое окружение. При этом считалось, что взаимное влияние межфазных поверхностей в окрестности линии их пересечения, обуславливающее вклад ребер в избыточную свободную энергию системы, связано преимущественно с дисперсионным взаимодействием молекул. Относительно дальнедействующий характер дисперсионных сил приводит к тому, что вызываемые ими эффекты являются малочувствительными к структуре вещества. Так, согласно результатам Бенсона и Клакстона, приведенным в монографии [4], поверхностная энергия кристаллов инертных газов, в которых межмолекулярное взаимодействие является полностью дисперсионным, изменяется при переходе от одной кристаллической плоскости к другой не более, чем на несколько процентов.

Вычисление потенциальных энергий возмущения проводилось с использованием эффективных парных потенциалов межмолекулярного взаимодействия вида:

$$\varphi(\rho) = \begin{cases} -\frac{B}{\rho^6} & (\rho > a) \\ \infty & (\rho < a) \end{cases}, \quad (2)$$

где ρ – расстояние между молекулами, a – эффективный диаметр молекул. Константы B выражались через рассчитанные методом термодинамической теории возмущений удельные свободные энергии протяженных межфазных поверхностей σ . Полученное выражение для κ имеет вид:

$$\kappa = a \operatorname{Ctg}(\alpha/2) [\sigma_\beta - \sigma_\alpha - 2\sigma \operatorname{Cos}(\alpha/2)], \quad (3)$$

где σ_α , σ_β и σ удельные свободные энергии межфазных поверхностей (α -пар), (β -пар) и (α - β) соответственно.

В случае, когда фаза β представляет собой пар вдали от критической точки, можно считать, что $\sigma_\beta = 0$, $\sigma_\alpha = \sigma$. При этом линейная плотность свободной энергии ребра оказывается равной

$$\kappa = -\sigma a \operatorname{Ctg}(\alpha/2) [1 + 2 \operatorname{Cos}(\alpha/2)]. \quad (4)$$

3. Результаты и обсуждение. В данной работе проведенные оценки линейного натяжения ребер использованы для исследования размерной зависимости средней удельной свободной энергии кристалла (среднего поверхностного натяжения). Средняя удельная свободная энергия микрокристаллов играет определяющую роль при анализе фазовых равновесий с участием кристаллических тел. Следуя монографии [5], выражение для избыточной свободной энергии Ψ монокристалла, учитывающее линейное натяжение ребер, можно определить формулой:

$$\Psi = \sum_{j=1}^N \sigma_j S_j + \sum_{k=1}^M \kappa_k L_k, \quad (5)$$

где σ_j – поверхностное натяжение j -ой грани, κ_k – линейное натяжение k -ого ребра, S_j и L_k – площади граней и длины ребер.

Размер монокристалла удобно характеризовать параметром

$$r = 3V/S, \quad (6)$$

где V – объем кристалла, S – суммарная площадь граней. Такое определение r согласуется с радиусом кривизны сферической межфазной границы для жидкофазных систем.

Рассмотрим кубический кристалл с ребром $2r$. В этом случае $\alpha = 90^\circ$, $\kappa = -\sigma a(1 + \sqrt{2})$. Тогда избыточная свободная энергия будет равна

$$\Psi = 24\sigma r^2 \left(1 - \left(1 + \sqrt{2} \right) \left(\frac{a}{r} \right) \right). \quad (7)$$

Среднее поверхностное натяжение кристалла

$$\bar{\sigma} = \frac{\Psi}{\sum S_j} = \sigma + \frac{\kappa}{r} = \sigma \left(1 - \frac{(1 + \sqrt{2})a}{r} \right). \quad (8)$$

Аналогичный вид имеют размерные зависимости среднего поверхностного натяжения для других типов кристаллов. Такой характер зависимости $\sigma(r)$ соответствует известной формуле Толмена [6] для зависимости поверхностного натяжения жидкой сферической капли от её радиуса.

Избыточное давление ΔP в рассматриваемом кристалле, обусловленное поверхностным натяжением и натяжением ребер, можно найти из соотношения:

$$\Delta P(2r)^2 = 4\sigma \cdot (2r) + 4\kappa. \quad (9)$$

Тогда

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \left(1 - \frac{(1 + \sqrt{2})a}{r} \right) = \frac{2\bar{\sigma}}{r}. \quad (10)$$

Вид этого выражения соответствует известному капиллярному давлению (уравнение Лапласа) внутри жидкой капли.

4. Заключение. Проведенные в данной работе оценки показывают, что характер размерной зависимости среднего поверхностного натяжения нанокристаллов и нанокпель вполне аналогичен. Это позволяет распространить термодинамические соотношения, описывающие жидкофазные наноразмерные системы, на системы, включающие кристаллические тела.

Список литературы

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Щербаков, Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 2. С. 388-391.
3. Samsonov, V.M. Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. /Investigation of the microdrop surface tension and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and the thermodynamic perturbation theory // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160. № 2. P. 199.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 568 с.
5. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
6. Tolman R.S. The effect of droplet size on surface tension // J.Chem.Phys. 1949. V.17. № 2. P. 333-340.

ESTIMATION OF EXCESS FREE ENERGY OF NANOSIZE CRYSTALS

A.R. Novoselov

Tver State University, 170100 Tver

An estimation is given of the linear tension of crystal edges making use of the thermodynamical perturbation theory. The effect of edges on the excess free energy of nanocrystals and their thermodynamical characteristic was studied and compared with nanodroplets.

Keywords: thermodynamical perturbation theory, excess free energy, linear tension, size effects

Об авторе:

НОВОСЕЛОВ Анатолий Рафаилович – канд. физ.-мат. наук, доцент физико-технического факультета ТвГУ;

Novoselov A. R. Tver State University