

УДК 532.6: 541.183/.183.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАЛЫХ ЧАСТИЦ

А. Н. Базулев, В. М. Самсонов

Тверской государственной университет
кафедра теоретической физики

Проанализированы экспериментальные и теоретические данные по размерным зависимостям поверхностных характеристик малых частиц.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, размерная зависимость, наночастицы.

1. Введение. В последние годы по ряду причин, в частности в связи с развитием нанотехнологии, существенно возрастает интерес к структуре и свойствам малых частиц. Так, М. Антониетти, директор Института коллоидной химии им. М. Планка (Берлин), развивает восходящую к В. Оствальду концепцию о том, что особые свойства малых частиц позволяют отнести их к особому – четвертому состоянию вещества [1]. Аналогичную концепцию в 90-х годах развивал И.В. Тананаев, который уделял большое внимание особым свойствам ультрадисперсных сред [2]. Ультрадисперсными системами он назвал системы, которые представляют собой переходные состояния конденсированных веществ, т.е. макроскопические ансамбли малых объектов размером 1 – 10 нм. И.В. Тананаев высказал мнение о том, что проблема получения материалов с качественно новыми физико-химическими характеристиками, а также высокими физико-механическими свойствами может быть решена при формировании и использовании ультрадисперсных сред.

Проблема размерной зависимости поверхностного натяжения и других поверхностных характеристик занимает одно из центральных мест, как в физике малых частиц, так и в физике межфазных явлений. Начало изучению данной проблемы было положено еще Дж. В. Гиббсом, который, однако, пришел к выводу, что влиянием размера микрочастиц на поверхностное натяжение можно пренебречь. К проблеме размерной зависимости поверхностного натяжения обращались неоднократно как теоретики, так и экспериментаторы. Рассмотрению этого вопроса посвящен ряд теоретических работ, однако мнение различных авторов по поводу даже качественной характеристики зависимости поверхностного натяжения от кривизны

поверхности разрыва часто расходились. Напротив, экспериментальные результаты являются весьма скудными, к тому же, эксперименты в данной области довольно сложны и, соответственно, их результаты нельзя считать вполне достоверными. Следует также отметить, что обычно при использовании методов компьютерного моделирования для нахождения поверхностных характеристик используется тензор давлений, хотя для нанометровых объектов эта величина теряет физический смысл.

С учетом сказанного, можно сделать вывод, что, применительно к малым системам проблема экспериментального и теоретического исследования размерной зависимости поверхностного натяжения сохраняет свою актуальность. Это касается в частности физико-химических основ технологии микро и наноэлектроники. При создании рабочих элементов нанометрового размера приходится решать две диаметрально противоположные задачи: 1) создать микрогетерогенное метастабильное твердое тело с максимальной дисперсностью неравновесных объектов. 2) обеспечить длительную стабильную работу всей схемы в целом, подавляя ее стремление к гомогенизации – выравниванию состава.

В термодинамике имеются хорошо разработанные методы исследования стабильности систем, которые целесообразно распространить на высокодисперсные системы. Хотя в данной работе исследуются термодинамические характеристики малых капель, разработанные в ней методы и подходы могут быть в дальнейшем распространены на рассмотрение малых твердых объектов и, в частности, активных областей интегральных схем.

Современная микро и наноэлектроника берет начало от планарной технологии. Однако вполне возможно применение таких активных и пассивных элементов интегральных схем, которые описываются моделью сферической частицы. В этом случае размерная зависимость поверхностного натяжения будет иметь непосредственное отношение к стабильности таких элементов. Проблема размерной зависимости межфазного натяжения на границе двух жидкостей имеет непосредственное отношение к проблеме стабилизации микроэмульсии.

В 1964 году Л.М. Щербаковым [3] впервые было предложено применить термодинамическую теорию возмущений Пайерлса к нахождению избыточной свободной энергии малых капель простого леннард-джонсовского флюида. Однако, в результате целого ряда упрощающих допущений, позволяющих довести теоретические результаты до вывода аналитического соотношения, для удельной свободной поверхностной энергии, была получена простая асимптотическая зависимость типа формулы Толмена, не применимая при малых радиусах капель.

Задача разработки компьютерного варианта метода расчета избыточной свободной энергии малых объектов, основывающегося на термодинамической теории возмущений, была впервые поставлена и рассмотрена в кандидатской диссертации А.В. Лебедева [4, 5], успешно защищенной в 1998 году. Однако, указанная диссертация была посвящена, прежде всего, мезоскопическому моделированию первичного акта смачивания. Соответственно, проблема размерной зависимости имела в рамках этой работы вспомогательный характер. В данной работе программы для расчета удельной свободной энергии малых капель простого леннард-джонсовского флюида, а также расплавов натрия и алюминия были разработаны заново, а для малых капель воды и жидкостей с существенно несферическими молекулами были разработаны впервые.

Позднее в наших работах, отмеченных ниже, были разработаны и апробированы другие компьютерные варианты применения метода термодинамической теории возмущений (ТТВ) к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых объектов, включая наночастицы. Впервые метод ТТВ был применен к исследованию размерной зависимости поверхностного натяжения молекулярных систем с существенно несферическими молекулами, микрокаплям воды. Также разработан и апробирован компьютерный вариант метода исследования размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии малых объектов, основывающийся на термодинамической теории возмущений, с использованием модели RISM для существенно несферических молекул.

Вопрос о влиянии кривизны поверхности разрыва на величину поверхностного натяжения занимает одно из центральных мест в гиббсовской теории искривленных межфазных поверхностей. Учитывая это, к проблеме размерной зависимости поверхностного натяжения обращались неоднократно как теоретики, так и экспериментаторы. Рассмотрению этого вопроса посвящен ряд работ, однако мнения различных авторов по поводу даже качественного характера зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности разрыва расходятся.

2. Экспериментальные методы исследования малых объектов. Эксперименты в этой области довольно сложны и, соответственно, их результаты в некоторых случаях нельзя считать вполне достоверными. Можно выделить несколько экспериментальных методов. Один из методов основывается на наблюдении испарения субмикроскопических объектов непосредственно в электронном микроскопе [6]. Эксперименты проводили для микрокапель нескольких металлов с размером от 1,5 до 40 нм и выявили уменьшение поверхностного натяжения металлических капель и малых твердых частиц по сравнению с соответствующими макроскопическими

значениями. Автором была выявлена размерная зависимость, не замеченная ранее при использовании этого же метода, и определены параметры K формулы Русанова $\gamma = K \cdot R$, связывающей поверхностное натяжение γ с радиусом частицы R .

Дж. А. Уингрейв, Р.С. Шехтер и В.Х. Уэйд. используют в своей статье «Экспериментальное определение зависимости поверхностного натяжения от кривизны по результатам изучения течения жидкости» [7] метод, связанный с исследованием гидродинамики жидкостей в пористых средах. Время необходимое для насыщения предварительно обезгаженных мезопористых сфер из стекла «Вайкор» посредством гидродинамического впитывания жидкости, измеряли гравиметрическим методом для воды и пяти алканов. Используя эти времена впитывания вместе с уравнениями непрерывности и капиллярности, они рассчитывали поверхностные натяжения для впитываемых жидкостей. Полученные таким путем поверхностные натяжения превышают поверхностные натяжения для плоской поверхности на 5-50%. Характеристический линейный параметр δ формулы Толмена $\frac{\gamma}{\gamma_\infty} = 1 - 2\delta/R$, рассчитанный из зависимости поверхностного натяжения от кривизны, находится в пределах от 1 до 10 Å для различных исследованных жидкостей. Здесь γ_∞ – макроскопическое значение поверхностного натяжения.

В работе Фенелонова, Коденева и Костровского [8] описываются экспериментальные исследования поверхностного натяжения для ядер нуклеации, образующихся в паре, через скорость изотермического гомогенного процесса образования ядер. Такой способ определения поверхностного натяжения для капель радиуса меньше чем 0,7 – 1,0 нм показывает, что γ остается постоянным или меняется менее чем на 14%. Т.е. данный метод не выявляет зависимости γ от кривизны поверхности в диапазоне субнанометровых радиусов. Этот же метод экспериментального определения поверхностной энергии зародышей использован в работе М.П. Анисимова, С.Д. Шандакова, И.Н. Шайморданова и А.Г. Насибулина [9], но, к сожалению, в ней не описаны полученные результаты.

3. О применении метода поверхностных фаз Гиббса к малым объектам. Весьма плодотворный подход, намеченный еще Юнгом и развитый Гиббсом [10], основывается на введении в рассмотрение геометрической разделяющей поверхности, к которой относятся избытки всех экстенсивных величин, характеризующих соответствующую двухфазную систему. Реальная система из двух однородных фаз α и β заменяется моделью, в которой эти фазы остаются однородными вплоть до разделяющей поверхности.

Однако вопрос о применимости метода Гиббса к малым объектам остается, вообще говоря, открытым. Как известно, термодинамика оперирует со статистически средними величинами, которые хорошо отражают реальную систему при условии достаточно большого числа молекул в системе и малости флуктуаций. Чем меньше система и чем больше флуктуации, тем хуже согласуется с опытом термодинамические выводы, и в этом смысле существуют ограничения в применимости термодинамики к малым объектам.

Однако, как отмечает А.И. Русанов в [11], при применении этого общего положения к микрогетерогенным равновесным системам (мг-системам) следует иметь в виду ряд дополнительных обстоятельств. Прежде всего, малым объектом здесь является только одна из фаз (дисперсная фаза), а другая – достаточно велика, так что в целом рассматриваемая система не является малой. Во-вторых, малость объекта – капли, пузырька, кристаллика – определяется в термодинамической теории искривленных поверхностей по размеру геометрической фигуры, ограниченной разделяющей поверхностью, а это значит, что «малый» объект может оказаться, по словам Русанова, на самом деле достаточно большим. Если в качестве объекта мы выберем область неоднородности радиуса R внутри объемной фазы и используем поверхность натяжения, то при $R \rightarrow 0$, когда внешняя фаза достигает границы устойчивости, размер неоднородной области с уменьшением радиуса поверхности натяжения может даже возрастать. Поэтому термодинамическое рассмотрение этого случая является вполне законным.

При выборе метода рассмотрения малых объектов возникает также вопрос о возможности выделения поверхностной и объемной части объекта и о смысле всех величин для внутренней фазы при применении метода Гиббса к таким малым объектам, которые следует считать целиком неоднородными. Как известно, по мере уменьшения объекта его поверхностные свойства начинают играть все большую роль. Поэтому рано или поздно наступит ситуация, когда весь объект становится неоднородным и как бы состоит только из поверхностного слоя. Может показаться, что в этом случае все термодинамические соотношения, включающие в себя переменные внутренней объемной фазы, теряют смысл, но это не так. Следует подчеркнуть, что метод рассмотрения малых объектов, связанный с выделением двух объемных фаз и разделяющей поверхности, является строгим независимо от действительного наличия или отсутствия внутренней объемной фазы. Последняя используется для целиком неоднородного объекта лишь как эталон сравнения при введении поверхностного натяжения, причем этот эталон однозначно задан, так как, во-первых, указывается, о какой конкретно фазе идет речь (при рассмотрении капли, мы принимаем, что это та объемная фаза, которая образуется внутри малого объекта при

достаточном увеличении его размеров), и, во-вторых, значениями температуры и химических потенциалов внешней среды однозначно определяется состояние этой фазы.

По мнению А.И. Русанова, в центре сферически симметричного объекта – капли – независимо от размера объекта тензор давления также симметричен, как в однородной фазе, и свойственная поверхностному слою анизотропия исчезает. Таким образом, в центре бесконечно малой области малого объекта в действительности создаются условия, приближающие ее по свойствам к однородной фазе. По нашему мнению, применение самого понятия тензора давлений к объектам нанометрового размера становится не вполне адекватным. Однако, при определенной модификации, метод Гиббса, основанный на рассмотрении двух объемных фаз и поверхности разрыва, полностью применим и к малым объектам. Поэтому в некоторых случаях может оказаться более удобным рассматривать малый объект как единое целое, без выделения в нем поверхностной и объемной части. Такой подход может рассматриваться, как одна из альтернатив метода Гиббса и является аналогом метода слоя конечной толщины Гугенгейма и Русанова [11].

Отличительная особенность большинства мг-систем – отсутствие четко выраженных границ между отдельными частями. Типичный пример – системы "зародыш – материнская фаза", возникающие на начальной стадии процесса образования новой фазы. С одной стороны, и в этом случае, в некотором приближении, реальная система может быть заменена гиббсовской моделью. Известно, что применение здесь классической термодинамики поверхностей позволило установить ряд важных закономерностей. С другой стороны, такой подход вызывает серьезные и вполне обоснованные возражения. Корректное термодинамическое описание таких малых объектов должно строиться с самого начала на основе статистических соотношений.

4. Асимптотические формулы Толмена и Русанова. Как уже отмечалось выше, начало изучению проблемы размерной зависимости поверхностных характеристик было положено еще Гиббсом, который получил уравнение

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dR} \right)_{T, \mu_2, \dots, \mu_n} = \frac{\frac{2}{R^2} \cdot \frac{\Gamma_1}{\rho_1^{(\alpha)} - \rho_1^{(\beta)}}}{1 + \frac{2}{R} \cdot \frac{\Gamma_1}{\rho_1^{(\alpha)} - \rho_1^{(\beta)}}} \quad (1)$$

и предположил, что поверхностное натяжение γ и радиус кривизны границы раздела R изменяются в одном и том же направлении. Здесь Γ адсорбция, ρ – плотность в соответствующей фазе. Первой попыткой более подробного и строгого рассмотрения зависимости равновесного поверхностного натяжения от кривизны поверхности на основе метода

Гиббса явилась работа Толмена [12]. Толмен применительно к однокомпонентной системе привел уравнение Гиббса к виду

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dR} \right)_T = \frac{\frac{2\delta}{R^2} \left[1 + \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right]}{1 + \frac{2\delta}{R} \left[1 + \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right]}. \quad (2)$$

В качестве первого приближения (при $\delta = const$ и $\delta \ll R$) Толмен получил уравнение

$$\frac{\gamma}{\gamma_\infty} = 1 / \left(1 + 2\delta / R_s \right), \quad (3)$$

где R_s – радиус поверхности натяжения, $\delta > 0$ – расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы раздела. По всей видимости, порядок величины δ должен соответствовать эффективному молекулярному диаметру a . Статистическая оценка величины $\delta^* = \delta/a$ дает значение $\delta^* = 0,37$ [13].

Вывод формулы (3) предполагает, что $R \gg \delta$. При этом условии зависимость $\gamma(R)$ можно представить в виде разложения

$$\frac{\gamma}{\gamma_\infty} = 1 + A_1/R + A_2/R^2 + \dots, \quad (4)$$

где A_1, A_2, \dots — независимые от R коэффициенты (индекс s при R здесь и в дальнейшем опускается). С учетом (3) разложение (4) принимает вид

$$\frac{\gamma}{\gamma_\infty} = 1 - 2\delta/R, \quad (5)$$

соответствующий более употребимой на практике форме соотношения Толмена (3).

Вслед за работой Толмена [12] появилась целая серия исследований Кенига [14], Хилла [15], Баффа [16] и Кондо [17, 18], посвященных той же проблеме. Согласно квазитермодинамическим расчетам Толмена [19], а также статистическим расчетам Кирквуда и Баффа [20], выполненным для плоской поверхности, в случае систем жидкость-пар поверхность натяжения располагается ближе к жидкости, а эквимолекулярная поверхность – ближе к пару. Отсюда был сделан вывод об уменьшении поверхностного натяжения капель жидкостей с их размером, по крайней мере, для больших радиусов кривизны.

Русанов [11] получил асимптотическую линейную зависимость для поверхностного натяжения

$$\gamma = K \cdot R \quad (6)$$

отвечающую малым R . Здесь K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава жидкой фазы.

Из уравнения (6) следует, что в области малых радиусов кривизны независимо от специфики системы поверхностное натяжение всегда понижается с уменьшением радиуса кривизны и становится равным нулю, когда радиус кривизны поверхности натяжения обращается в нуль.

Значения δ , полученные по результатам эксперимента, положительны и имеют порядок ангстремов, но у разных авторов величина δ различна. Еще одной проблемой в задаче о размерной зависимости поверхностного натяжения от кривизны является определение коэффициента K в (6).

После опубликования работ Толмена [12], его теория была распространена Баффом на многокомпонентные системы [21]. Более поздние попытки уточнения теории Толмена, например работа Шмельцера [22], являются не вполне адекватными. Так в [22] при выборе эквимолекулярной разделяющей поверхности $\gamma(R) \rightarrow \infty$ при $R \rightarrow 0$.

5. Метод Хилла и концепция капиллярных эффектов II рода.

Своеобразной альтернативой квазитермодинамики является выдвинутая в работах Л.М. Щербакова [3, 23] концепция капиллярных эффектов 2-го рода. Если в основе квазитермодинамики лежит локальная форма термодинамических соотношений и функций, то для концепции капиллярных эффектов 2-го рода характерно рассмотрение системы "малый объект-среда" в целом.

Основные трудности распространения термодинамики на микрогетерогенные системы связаны с возрастанием флуктуаций термодинамических величин, относящихся к малому объекту, и невозможностью выделить в подобном объекте "объемную" и "поверхностную" части. Первое из этих затруднений устраняется по Хиллу [24] рассмотрением ансамбля систем типа "малый объект-среда". Ансамбль из таких систем называется ансамблем Хилла. При изучении таких систем все термодинамические величины определяются как статистически средние по введенному ансамблю. Тогда характеризующие малый объект термодинамические величины (в том числе - поверхность объекта и его избыточная свободная энергия) определяются как статистические средние по введенному ансамблю. С физической точки зрения подобный прием оправдывается тем, что в процессе зарождения внутри исходной фазы появляется достаточно большое число зародышей, каждый из которых вместе с частью окружающей среды может рассматриваться как одна из систем ансамбля. Второе затруднение автоматически снимается в концепции капиллярных эффектов 2-го рода, согласно которой избыток свободной

энергии не связывается с границей раздела, а относится ко всей системе в целом.

Следует отметить, что в методе Хилла понятие поверхностного натяжения вообще не используется. Вместе с тем, вводится формальная, на наш взгляд, дифференциация между обычным (дифференциальным) и интегральным давлением. Последнее будет зависеть от числа элементов ансамбля, что очевидно не вполне адекватно с физической точки зрения. Таким образом, метод Щербакова является, в некотором смысле, гибридным. В основном он соответствует распространению на высокодисперсные системы метода поверхностных фаз Гиббса, но использует также некоторые принципы методологии развитой Т.Хиллом.

При использовании концепции капиллярных эффектов 2-го рода основной термодинамической характеристикой системы, включающей малый объект, является не поверхностное натяжение, а его избыточная свободная энергия, определяемая как "избыток" свободной энергии образующих систему частиц по сравнению с равными количествами частиц в соответствующих массивных фазах. При достаточно малых размерах объекта (по Щербакову, при радиусах капли или зерна $r < 10^{-5}$ см) отклонения от аддитивного распределения свободной энергии или других потенциалов уже не могут быть выражены с помощью члена $\sigma_{\infty} S$, пропорционального площади поверхности раздела фаз, а требуют введения новых членов, зависящих от размеров объекта. Здесь σ_{∞} – макроскопическое значение удельной свободной поверхностной энергии, $S = 4\pi R^2$ – площадь разделяющей поверхности. Капиллярные эффекты, обусловленные этими дополнительными членами, и были названы Щербаковым капиллярными эффектами 2-го рода. Характерная особенность развиваемой концепции состоит также в том, что весь "избыток" свободной энергии относится к объекту в целом, а не связывается только с одной поверхностью раздела. Это делает возможным термодинамическое рассмотрение и в той области малых размеров, где применение термодинамики Гиббса становится уже недостаточно обоснованным ввиду невозможности выделения в столь малых объектах объемной и поверхностной частей. Избыток свободной энергии ψ относится к системе в целом. Поэтому он без изменений переходит в выражения для других потенциалов. В этом отношении избыточная свободная энергия ψ сходна с дополнительной энергией, приобретаемой системой во внешнем поле. Учитывая эту специфику, целесообразно рассматривать ψ как функцию размеров и формы малого объекта. В частности, для капли роль параметра, определяющего величину ψ , играет ее радиус R . Однако наиболее рациональным является выбор в качестве параметра, характеризующего размеры

объекта, числа N содержащихся в нем частиц. В этой связи, существенное значение приобретает вопрос о пространственной локализации объекта.

В теории Гиббса предпочтение отдано расположению разделяющей поверхности, когда она совпадает с так называемой поверхностью натяжения. В фундаментальном уравнении Гиббса это позволяет избавиться от корректирующих энергетических членов, но одновременно в расчет входит не поддающаяся экспериментальному определению автоадсорбция на поверхности натяжения. Л.М. Щербаковым предложено вместо непосредственного нахождения поверхностного натяжения, рассматривать энергетические характеристики системы: прежде всего, избыток свободной энергии Ψ (или другой характеристической функции) по сравнению с тем же числом молекул массивной фазы. При таком подходе конкретизация радиуса микрокапли R позволяет легко найти эффективную удельную свободную энергию

$$\sigma(R) = \Psi / 4\pi R^2, \quad (7)$$

совпадающую для эквимолекулярной разделяющей поверхности с $\gamma(R)$.

В работе [3] Л.М. Щербаков предложил производить оценку избыточной свободной энергии малых объектов с помощью термодинамической теории возмущений [25, 26]. Основные положения термодинамической теории возмущений, которая будет использоваться и в данной работе для определения размерной зависимости избыточной свободной энергии, можно найти в [25, 26].

В соответствии с этой теорией

$$\Psi = F - F_0 = \overline{\Delta U}, \quad (8)$$

т.е. избыточная свободная энергия малого объекта равна среднему значению избытка его потенциальной энергии, которым обладают частицы капли по сравнению с таким же числом частиц внутри бесконечной протяженной фазы, найденному при помощи "невозмущенного" распределения Гиббса.

Формальным критерием применимости формулы (8) является малость энергии возмущения U в расчете на одну частицу по сравнению с kT (k -постоянная Больцмана, T -абсолютная температура). Хотя этот критерий обсуждался в [3], вопрос о его применимости к рассматриваемой здесь системе остается во многих отношениях дискуссионным. В общем случае вместо (8) должно рассматриваться разложение

$$F - F_0 = \langle U \rangle_0 - \frac{\langle (U - \langle U \rangle_0)^2 \rangle_0}{2} + \dots, \quad (9)$$

причем, как показал Фейнман [26], функция F обладает вариационными свойствами относительно выбора базисной (невозмущенной) системы:

$$F - F_0 \leq \langle U \rangle_0 \quad (10)$$

Таким образом, $\langle U \rangle_0$ представляет оценку избыточной свободной энергии Ψ сверху, то есть дает, в общем случае, ее завышенное значение.

В работе [3] Л.М. Щербаков произвел оценку избыточной свободной энергии малой капли. В качестве невозмущенного состояния микроскопической сферической капли им рассматривался соответствующий объем массивной фазы леннард-джонсовской жидкости. После ряда упрощающих допущений, необходимых для аналитического решения задачи, для приведенной удельной свободной поверхностной энергии $\sigma^* = \sigma/\sigma_\infty$ было найдено простое биномиальное соотношение

$$\sigma^* = 1 - R^{*-1} \quad (11)$$

где $R^* = R/a$ - приведенный радиус капли (a - эффективный диаметр молекулы). Таким образом, отличный от метода Толмена подход привел к зависимости типа формулы Толмена [12]. Согласно (11) приведенная толменовская длина $\delta^* = \delta/a = 0,5$. Следует однако отметить, что рассмотрение на основе термодинамической теории возмущений соответствует выбору эквимолекулярной разделяющей поверхности, а не поверхности натяжения, как в теории Толмена.

6. Общий подход к выводу асимптотических соотношений для поверхностного натяжения малой капли на основе теории поверхностных фаз Гиббса. В этом разделе приводится полученный нами вывод аналитических формул Толмена и Русанова на основе исходной теории поверхностных фаз Гиббса [10]. С этой целью будем исходить из формулы Лапласа

$$\gamma(c_1 + c_2) = p' - p'' \quad (12)$$

и адсорбционного уравнения Гиббса

$$d\gamma = -\Gamma d\mu, \quad (13)$$

где $c_1 = R_1^{-1}$, $c_2 = R_2^{-1}$ (R_1 и R_2 - главные радиусы кривизны), Γ - автоадсорбция, γ - поверхностное натяжение p' и p'' - давления в жидкой и газовой фазах, μ - химпотенциал. Воспользуемся также уравнениями

$$\left. \begin{aligned} dp' &= n' d\mu \\ dp'' &= n'' d\mu \end{aligned} \right\}$$

из которых следует, что

$$dp' - dp'' = (n' - n'') d\mu. \quad (14)$$

Здесь n' и n'' – плотности жидкости и пара соответственно. Далее подставим уравнение (13) в (14). В результате получим

$$-\Gamma d(p' - p'') = (n' - n'')d\gamma. \quad (15)$$

Дифференцируя (12) находим

$$(c_1 + c_2)d\gamma + \gamma d(c_1 + c_2) = d(p' - p''). \quad (16)$$

Из (16) и (15) следует, что

$$(c_1 + c_2)d\gamma + \gamma d(c_1 + c_2) = \frac{(n'' - n')}{\Gamma}d\gamma \quad (17)$$

или

$$(n'' - n' - \Gamma(c_1 + c_2))d\gamma = \Gamma\gamma d(c_1 + c_2). \quad (18)$$

Последнее уравнение было получено самим Гиббсом. Далее он принимает, что величина $\Gamma(c_1 + c_2)$ обычно мала по сравнению с $(n'' - n')$ и, пренебрегая вторым членом в уравнении (18), получает уравнение

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{\Gamma}{n'' - n'}d(c_1 + c_2). \quad (19)$$

Интегрируя уравнение (19) при $n' n'' \Gamma = const$, получим

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_\infty} = \frac{\Gamma}{n'' - n'}(c_1 + c_2), \quad (20)$$

где γ_∞ – отвечает плоской поверхности. Из этого следует, что если радиусы кривизны имеют заметную величину, то значение γ будет практически тем же, что и в случае, когда поверхность является плоской.

Проанализировав вывод Гиббса, можно провести интегрирование уравнения (18) без упрощающего допущения о малости $\Gamma(c_1 + c_2)$. Определим средний радиус кривизны R обычным соотношением дифференциальной геометрии

$$(c_1 + c_2) = \frac{2}{R} \quad (21)$$

и, учитывая (21), перепишем (18) в следующем виде

$$\left(n'' - n' - \Gamma \frac{2}{R}\right)d\gamma = \Gamma\gamma d\left(\frac{2}{R}\right) \quad (22)$$

или

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{\Gamma d\left(\frac{2}{R}\right)}{n'' - n' - \Gamma \frac{2}{R}}. \quad (23)$$

Для интегрирования данного уравнения, также как и у Гиббса, считаем n', n'' и Γ постоянными. Далее проинтегрировав выражение (23) и проведя некоторые преобразования, получим

$$-\ln \gamma \Big|_{\gamma}^{\gamma_{\infty}} = \ln \left(n'' - n' - \Gamma \frac{2}{R} \right) \Big|_R^{\infty} \quad (24)$$

или

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_{\infty}} = \ln \frac{n'' - n'}{n'' - n' - \Gamma \frac{2}{R}}, \quad (25)$$

откуда

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\infty}} = \frac{n'' - n'}{n'' - n' - \Gamma \frac{2}{R}}. \quad (26)$$

Поделив теперь правую часть уравнения (1.26) на $(n'' - n')$, находим

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{2 \left[-\Gamma / (n'' - n') \right]}{R}}. \quad (27)$$

Последнее выражение является формулой Толмена для поверхности натяжения. Из (27) следует, что параметр δ , определенный по Толмену, равен $\frac{\Gamma}{n'' - n'}$.

Теперь рассмотрим уравнение (18) для асимптотического случая малых R . В этом случае величина $(n'' - n')$ мала по сравнению с $\Gamma(c_1 + c_2)$. Тогда (18) можно переписать в виде

$$-\Gamma \frac{2}{R} d\gamma = \Gamma \gamma d \left(\frac{2}{R} \right) \quad (28)$$

или,

$$-\frac{d\gamma}{\gamma} = R d \left(\frac{1}{R} \right) = -R \frac{1}{R^2} dR = -\frac{dR}{R}.$$

Откуда, проинтегрировав, находим

$$\ln \gamma = \ln KR \quad (29)$$

или

$$\gamma = KR, \quad (30)$$

где K – постоянная. Выражение (30) есть ни что иное, как линейная формула Русанова для малых радиусов кривизны. Это выражение справедливо для самых малых размеров микрокапли, отвечающих условию

$$|n'' - n'| \ll \left| \Gamma \frac{2}{R} \right|. \quad (31)$$

Окончательно условие применимости полученной линейной формулы можно записать в виде

$$R \ll \left| \frac{2\Gamma}{n'' - n'} \right| = 2\delta. \quad (32)$$

7. Исследования малых объектов на основе методов компьютерного моделирования. Можно выделить несколько работ с использованием методов компьютерного моделирования для исследования данной проблемы. Одна из работ посвящена развитию и усовершенствованию теории Толмена [22]. Как видно из рисунка 1, поведение зависимости поверхностного натяжения от радиуса, полученной на основе метода молекулярной динамики, в этой работе на мой взгляд физически неадекватно, так как поверхностное натяжение в области $R^* < 5$ с уменьшением радиуса растет. Однако, как и следовало ожидать, результат Шмельцера $\sigma_e^* \rightarrow \infty$ при $R \rightarrow 0$ является физически неадекватным и вытекает из того, что, несмотря на уточнения теории Толмена, последняя не адекватна рассмотрению микрокапель с радиусом $R^* \leq 3$. Но при $R^* > 5$ поверхностное натяжение выходит на асимптотическое значение, что согласуется с результатами многих других работ и в том числе с результатом данной работы. Работа [27] так же посвящена компьютерному моделированию.

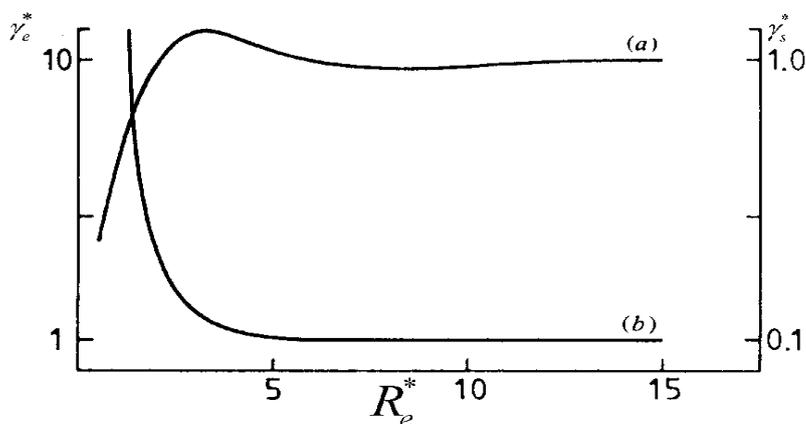


Рис. 1. Значения поверхностного натяжения как функции радиуса эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения по данным расчетов [22]: $\underline{\text{a}} - \underline{\gamma_s^*}; \underline{\text{b}} - \underline{\gamma_e^*}$

В статье Ли-Джен Чена [28] «Зависимость поверхностного натяжения от площади поверхности леннард-джонсовского флюида полученная на основе молекулярно-динамического моделирования» молекулярно-динамическое моделирование используется для изучения структуры поверхности раздела жидкость-газ для трехмерного флюида. Частицы взаимодействуют посредством усеченного леннард-джонсовского парного потенциала в отсутствии внешних полей. Обнаружено, что поверхностное натяжение возрастает с уменьшением площади поверхности. Однако этот эффект конечного размера описан только для малых площадей поверхности.

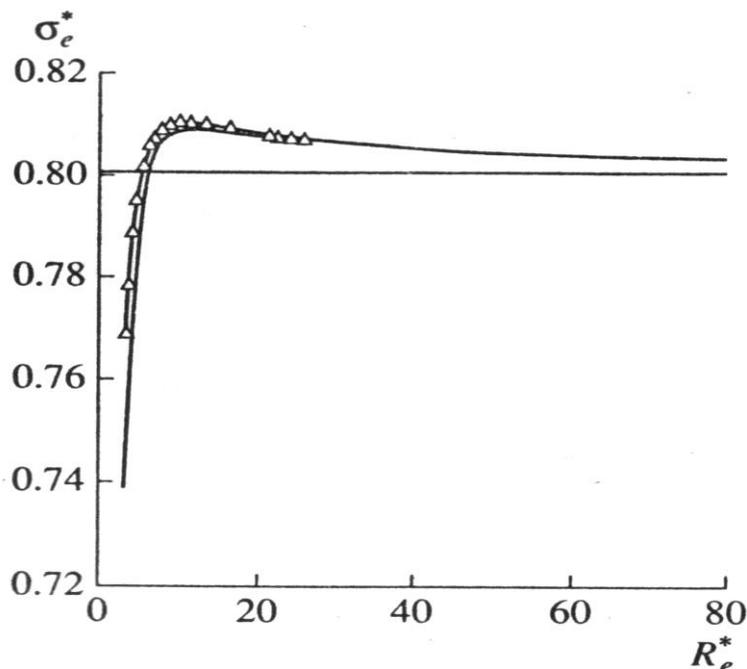
В работе Нимаера и др. [29] «Молекулярная динамика поверхностного натяжения капли» зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности раздела жидкость-пар описывается при малых радиусах зависимостью Толмена. Зависимость тензора давления от радиуса капель изучена путем молекулярно-динамического моделирования жидких капель. Из анализа зависимости давления над поверхностью жидкой капли выражения для тензора давления получены значения для толменовской длины. Приведенные значение толменовской длины $\delta^* = \delta/a$ (a – эффективный диаметр молекулы), полученные в результате расчетов равны $-0,3 \pm 0,9$.

7. Прочие теоретические методы. Нахождения параметра δ описывается также в работе Булавина Грехова и Сысоева [30], которые используют несколько специфический теоретический метод. Они определяют δ – толменовскую длину для жидких капель на основе уравнения состояния. В качестве уравнения состояния используется уравнение Гейтона, которое хорошо работает в окрестности кривой сосуществования. Проведены оценки δ для воды и аргона в широком интервале температур. В обоих случаях получены $\delta < 0$, причем $|\delta|$ растет с ростом температуры.

В работе Болтачева и Байдакова [31] поверхностное натяжение, адсорбция и параметр Толмена представлены в виде рядов по кривизне межфазной поверхности C . Для адсорбции и параметров Толмена разложения ограничиваются линейными по C членами, для поверхностного натяжения – квадратичными. С использованием теории капиллярности Ван-дер-Ваальса коэффициенты разложения выражены через характеристики плоской межфазной поверхности. В работах [32-40] тех же авторов размерная зависимость поверхностного натяжения для нескольких систем рассматривается аналогичным способом.

С помощью системы интегральных уравнений, определяющих профиль плотности для плоской поверхности раздела жидкость-пар, в статьях Быкова и Щекина [41] и [42] исследована зависимость поверхностного натяжения капли от ее радиуса для двух моделей

межмолекулярного потенциала: потенциала Юкавы и Леннард-Джонса. Статья [41] посвящена описанию термодинамических свойств капель в рамках метода функционала плотности. Полученные зависимости поверхностного натяжения от радиуса описываются формулой Толмена, при этом поверхностное натяжение выходит на асимптотическое значение при радиусе порядка 5 эффективных диаметров молекулы для обоих потенциалов.



Р и с . 2 . Зависимость поверхностного натяжения σ_e^* ($\sigma^* \equiv \pi d^2 \sigma / 6kT$, k – постоянная Больцмана) от радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности R_e^* ($R_e^* \equiv R_e/d$) для потенциала Леннард-Джонса при $T = 0.51T_C$

В работе [42] рассматривается та же задача с помощью профиля плотности для плоской поверхности раздела жидкость-пар и поправки к этому профилю при малой кривизне поверхности капли. Найденная в рамках такого подхода зависимость поверхностного натяжения от радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности показывает, как видно из рисунка 2, что поверхностное натяжение при малых радиусах растет. При радиусе порядка 15 эффективных диаметров поверхностное натяжение имеет максимум, а затем стремится к некому

асимптотическому значению сверху, которое достигается примерно при размере капли порядка 80 эффективных диаметров молекул. Значения параметра δ^* , отвечающего формуле Толмена, но не определяемого как расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения, рассчитаны в зависимости от поверхности натяжения и изменяются от 1,2 до -0,15. Метод функционала плотности используется также в работе [43].

В работе Григорьева и др. [44] на основе модели образования пленки жидкости на поверхности твердого тела получены расчетные формулы для определения межфазного натяжения и краевого угла смачивания из данных по деформации межфазной границы раздела жидкость-жидкость твердым телом (пластинкой). Отмечено, что межфазное натяжение определяется по любой точке начального участка кривой деформации или по площади под кривой деформации, а краевой угол смачивания – по предельному напряжению смачивания. Полученные значения для поверхностного натяжения хорошо согласуются с табличными значениями. Для расплавов металлов используется метод функционала электронной плотности, дающий, согласно работе Погосова и Манько [45], противоречивые результаты.

Богдан [46] использует гиббсовский термодинамический подход в формулировке Дефая и Пригожина [47, 48] для учета влияния кривизны поверхности на межфазное натяжение. Показано, что межфазное натяжение снижается с уменьшением размера частицы. Кроме перечисленных выше, имеются также и другие работы [49-62], посвященные изучению свойств нанообъектов, рассмотрению уравнения Толмена и определению его параметров.

8. О наших компьютерных расчетах размерной зависимости поверхностного натяжения малых объектов. Как уже отмечалось выше, нами были проведены численные расчеты размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии, совпадающей для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением для малых объектов различного типа: нанокнопель молекулярных флюидов и металлических расплавов [63-71], а также для нанокристаллов [72, 73]. Все полученные результаты свидетельствуют о том, что поверхностное натяжение малых объектов должно уменьшаться с уменьшением их размера, причем при малых радиусах выполняется линейная формула Русанова. При больших радиусах поверхностное натяжение наночастиц стремится к асимптотическому значению, отвечающему табличному значению поверхностного натяжения.

9. Заключение. С учетом вышеизложенного, можно сделать вывод, что, применительно к малым объектам, особенно нанометрового диапазона размеров, проблема экспериментального и теоретического

исследования размерной зависимости поверхностного натяжения далека от решения и сохраняет свою актуальность. Имеющиеся экспериментальные данные являются скудными, к тому же большинство этих методов являются косвенными, так как измерить некоторые физические величины для нанометровых объектов напрямую пока невозможно.

За основу данного обзора был взят обзор литературы, представленной в кандидатской диссертации первого автора (2002). С одной стороны, за прошедшие десятилетия появилось не так уж много новых результатов по размерной зависимости поверхностных характеристик, и все отмеченные выше проблемы в этой области так и остались не вполне решенными. С другой стороны, можно отметить ряд интересных работ, выполненных в последние годы. В частности, следует отметить работа А.А. Шебзухова и его коллег [74-77], посвященные оценке толменовской длины, коэффициента пропорциональности в формуле Русанова и ряда других характеристик, связанных с размерной зависимостью поверхностного натяжения и поверхностной энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

Список литературы

1. Antonietti M. //Chem.-Ing.-Techn., 1996. Bd.68. N5. S.518.
2. Тананаев И.В., Федоров В.Б., Малюкова Л.В., Коробов Ю.А., Капитанов Е.В. ДАН, Т.283. №6. 1985. С.1364-1367.
3. Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов. // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С.17-25.
4. Лебедев А.В. Термодинамическое моделирование первичного акта смачивания поверхности твердого тела малыми каплями жидкости, Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 1998.
5. 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. Issue 2. P.117-121.

6. Витоль Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз. // Коллоидн. журн., 1992. Т.54. №3. С.21-22.
7. Уингрейв А., Шехтер Р.С., Уэйд В.Х. Экспериментальное определение зависимости поверхностного натяжения от кривизны по результатам изучения течения жидкости. // Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С.244-273.
8. Fenelonov V.B., Kodenyov G.G., Kostrovsky V.G. On the Dependence of Surface Tension of Liquids on the Liquid – Vapor Interface. // Journ. Phys. Chem. B., 2001. V.105. P.1050-1055.
9. Анисимов М.П., Шандаков С.Д., Шайморданов И.Н., Насибулин А.Г. Экспериментальное определение поверхностной энергии критических зародышей // VI рабочая группа «аэрозоли Сибири»: тезисы докладов Института оптики атмосфер. СОРАН. Томск, 1999. С.115.
10. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. С.303-305.
11. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388с.
12. Tolman R.S. The effect of droplet size on surface tension. // J.Chem.Phys., 1949. V.17. №2. P.333-340.
13. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376с.
14. Koenig F.O. // J. Chem. Phys., 1950. V.18. P.449.
15. Hill T.L. Statistical thermodynamics of the transition region between two phases. 1. Thermodynamics and quasithermodynamics. // J. Chem. Phys., 1952. V.56. P.39-50.
16. Buff F.P. The spherical interface. 1. Thermodynamics. // J. Chem. Phys., 1951. V.19. P.1591-1594.
17. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Издательство иностранной литературы. 1963. 291с.
18. Kondo S. // J.Phys.Soc.Japan, 1955. V.10. P.1591.
19. Tolman R.C. The superficial Density of a Matter at a Liquid – Vapor Boundary. // J. Chem. Phys., 1949. V.17. P.118.
20. Kirkwood J.G., Buff F.P. // J. Chem. Phys., 1949. V.17. P.338.
21. Buff F.P. // J. Chem. Phys., 1955. V.23. P.419.
22. Schmelzer J. The Curvature Dependence of Surface Tension of Small Droplets. // J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1986. V.82. P.1421-1428.

23. Щербаков Л.М. Общая теория капиллярных эффектов второго рода. // Исследования в области поверхностных сил. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С.28-37.
24. Hill T.J. Thermodynamics of small Systems. // Journal of Chemical Physics, 1962. V.36. №12. P.3182-3197.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1995. С.117-120.
26. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978. 407 с.
27. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of liquids. Oxford: Clarendon press, 1990. P.286-292.
28. Li-Jen Chen. Area dependes of the surface tension of a Lennard-Jones fluid from molekular dynamik Simulations. // Journ. Chem. Phys., 1995. V.103. №23. P.10214-10216.
29. Nijmeijer M.J.P., Braun C., van Woerkom A.B., Bakker A.F., van Leeuwen J.M.J.. Molecular dynamics of the surfaces tension of drop // Journ. Chem. Phys., 1992. V.96. №1. P.565-576.
30. Булавин Л.А., Грехов А.А., Сысоев В.М. Определение δ -поправки Толмена с помощью уравнения состояния. // Поверхность: рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, 1998. №4. С.74-76.
31. Болтачев Г.Ш., Байдаков В.Г. Влияние кривизны межфазной границы на свойства зародышей новой фазы в бинарном растворе. // Коллоид. журн., 2000. Т.62. №1. С.5-11.
32. Baidakov V.G., Kaveri A.M., Boltachev G.Sh. Nucleation in superheated liquid argon–krypton solutions. // J.Chem. Phus., 1997. V.106 №13 P.5648-5657.
33. Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. Свойства критических зародышей жидкости и пара в бинарных растворах. // Журнал физической химии, 1997. Т.71. №11. С.1965-1970.
34. Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. Новое приближение в размерной зависимости поверхностного натяжения. // ДАН, 1998. Т.363. №6. С.753-756.
35. Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. Свойства плоской межфазной границы жидкость–пар газонасыщенных растворов. // Журнал физической химии, 2001. Т.75. № 1. С.27-32.
36. Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. Свойства искривленной межфазной границы жидкость–пар газонасыщенных растворов. // Журнал физической химии, 2001. Т.75. №1. С.33-37.

37. Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. Поверхностное натяжение границ раздела жидкость–пар для критических зародышей. // Журнал физической химии., 1995. Т.69. № 3. С.515-520.
38. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. Curvature dependence of surface tension of liquid and Vapor nuclei. // Physical Review E., 1997. V.59. №1. P.5648-5657.
39. Baidakov V.G., Kaveri A.M., Boltachev G Sh. Experimental Investigation in Helium–Oxygen Mixtures. // J. Phys. Chem., 2002. V.106. P.167-175.
40. Baidakov V.G., Protsenko S.P., Chernykh G.G., Boltachev G Sh. Statistical substantiation of the van der Waals Theory of inhomogeneous Fluids. // Physical Review E., 2002. V.65. №0471601. P.1-16.
41. Быков Т.В., Щекин А.К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности. // Коллоидный журнал, 1999. Т.61. №2. С.164-171.
42. Быков Т.В., Щекин А.К. Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны. // Неорганические материалы, 1999. Т.35. №6. С.759-763.
43. Chondhung N., Chosh S.K. Density functional theory of adhesive hand sphere fluids. // Journ. Chem. Phys., 1997. V. 106. № 4. P. 1576-1584.
44. Григорьев Г.А., Золкина Н.К., Столяров Ю.Ю., Аллахвердов Г.Р. Метод определения межфазного натяжения и краевого угла смачивания по кривым деформации межфазной границы. // Журнал физической химии, 2001. Т.75. № 10. С.1843-1845.
45. Погосов В.В., Манько В.К. // Поверхность, 1992. №12. С.102-107.
46. Bogdan A. Thermodynamics of the Curvature effect on ice surface tension and nucleation theory. // Journ. Chem. Phys., 1997. V.106. №5. P.1921-1929.
47. Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H. Surface Tension and Adsorption. N.Y. Wiley, 1966.
48. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics, D.H. Everett Trans, London, Longmans Green, 1954.
49. Stepanov S.V., Byakov V.M., Stepanova O.P. The Determination of Microscopic Surface Tension of Liquids with a Curved Interphase Boundary by Means of Positron Spectroscopy. // Russian Journal of Physical Chemistry, 2000. V.74. Suppl. 1. P.S65-S77.

50. Quirantes A., Bentaleb A., Delgado A.V. Determination of Size/Phase Parameters of colloidal ellipsoids by photon-correlation spectroscopy. // *Colloids and Surfaces*, 1996. V.119. №1. P.73-80.
51. Калажоков Х.Х., Калажоков З.Х. О поверхностном натяжении чистых металлов. // *Металлы*, 2000. №4. С.21-22.
52. Wang Z. Problem the properties of individual nanostructures by novel techniques. // *Progr. Nat. Sci.*, 2000. V.10. №7. P.481-496.
53. Воронин Н.В., Акоподжанов А.Г., Корович С.А., Петрунин В.Ф. Определение поверхностной энергии наночастиц Nb в жидкости. // Научная сессия МИФИ-2001. Сборник научных трудов. Том 9. Перспективные наукоемкие технологии. Новые материалы. Наноматериалы. МИФИ. М.: Из-во МИФИ, 2001. С.159-160.
54. Koga K., Zeng X.C., Shchekin A.K. Validity of Tolman's Equation: How Large Should a Droplet Be? // *Journ. Chem. Phys.*, 1998. V.109. №10. P.4063-4070.
55. Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н. Зависимость поверхностной энергии металлической капли от ее радиуса. // *Уч. записки КБГУ*, 1963. Вып.19. С.505-512.
56. Cohan L.H., Meyer G.E. // *Ibid.*, 1940. V.62(4). P.2715.
57. Федякин Н.Н. // *Тр. Технологического института пищ. промышленности*, 1957. Т.8. С.37.
58. La Mer V.K., POUND G.M. // *J. Chem. Phys.*, 1949. V.17. P.1337.
59. POUND G.M., La Mer V.K. // *Ibid.*, 1951. V.19. P.506.
60. Nielsen A.E., Bindra P.S. // *Croat.Chem.Acta (Ark.Kem.)*, 1973. V.45. P.31.
61. Nielsen A.E., Sarig S. // *J. Cryst. Growth*, 1971. V.8. P.1.
62. Wade W.H. // *SPE J.*, 1974, April, P.139.
63. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Щербаков Л.М. О размерной зависимости поверхностного натяжения микрочастиц металлических расплавов. // *Расплавы*, 2002. № 2. С. 62-69.
64. Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Применение термодинамической теории возмущений к расчету поверхностного и межфазного натяжений нанометровых микрокапель. // *ЖФХ*, 2002. Т. 76. № 11. С. 2073-2077.
65. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N. Yu. On applicability of Gibbs thermodynamics to nanoparticles. // *Central European Journal of Physics*. 2003. V. 1. № 3. P. 474-484.

66. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N. Yu. Size dependence of the Surface tension and the Problem of Gibbs Thermodynamics extension to nanosystems. // *Colloids and Surfaces*, 2004. V. 239. P. 113-117.
67. Щербаков Л.М., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Применение термодинамической теории возмущений к расчету избыточной свободной энергии малых систем. 1. Исследование размерной зависимости удельной свободной энергии малых капель. // *Коллоидный журнал*, 2004. Т. 66. № 6. С. 1-6.
68. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. On the size dependence of the surface tension in the temperature range from the melting temperature to the critical point. // *Colloids and surface A: Physicschem Eng. Aspects - Elsevier B.V.*, 2004. V. 239. P. 113-117.
69. Самсонов В.М., Румянцев А.А., Хашин В.А., Применение термодинамической теории возмущений к расчету избыточной свободной энергии малых систем. 2. Избыточная свободная энергия и расклинивающее давление в смачивающем слое неполярной жидкости. // *Коллоидный журнал*, 2004. Т. 66. № 6. С. 7-13.
70. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. On the size dependence of the surface tension in the range of melting temperature to the critical point. // *Central European Journal of Physics*, 2005. V. 1. № 3. P. 474-484.
71. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин А.Н., Соловьев Д.М. размерная зависимость термодинамических характеристик нанокapель. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2007. Т. 9. № 2. С. 156-160.
72. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин А.Н. О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2007. Т. 9. № 3. С. 225-260.
73. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. Surface Tension in Small Droplets and Nanocrystals. // *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2003. V. 77. Suppl. 1. P. S158-S162.
74. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Межфазное натяжение на границах с положительной кривизной в однокомпонентных системах. // *Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования.*—2009.— №11.—С.102-106.
75. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Межфазное натяжение на границах с отрицательной кривизной в

однокомпонентных системах. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования.–2009.–№12.–С.94-98.

76.Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Межфазное натяжение и параметр Русанова на сильно искривленных поверхностях с различным характером кривизны // Известия РАН, серия физическая.–2009.–Т.73, №7.–С.983 -986.

77.Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. Параметр Толмена, автоадсорбция на плоских и искривленных поверхностях жидких металлов // Известия РАН, серия физическая.–2010.–Т.74, №5.–С.751-758.

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS OF
INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF SMALL
OBJECTS**

A. N. Bazulev, V. M. Samsonov

Tver State University

Chair of Theoretical Physics

Experimental and theoretical methods of investigation of surface properties of small objects are analyzed.

Keywords: surface tension, size dependence, nanoparticles.

Об авторах:

БАЗУЛЕВ Анатолий Николаевич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета;

САМСОНОВ Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики Тверского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: samsonoff@inbox.ru;