

УДК 532.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ\*

Д.А. Кульпин

Тверской государственный университет,  
кафедра теоретической физики

Показано, что метод поверхностных фаз Гиббса может быть распространен на малые объекты нанометрового диапазона размеров, если поверхностное натяжение и удельная свободная поверхностная энергия рассматриваются как эффективные величины, зависящие от радиуса частицы. Изучена размерная зависимость удельной свободной поверхностной энергии ионных нанокристаллов. Показано, что для нанокристаллов ее размерная зависимость достаточно хорошо описывается формулой Толмена, а для нанометрового диапазона размеров – линейной формулой Русанова. Результаты, полученные для идеальных нанокристаллов, демонстрируют рост удельной свободной поверхностной энергии с уменьшением размера частицы. Эффективная удельная свободная поверхностная энергия кластеров меньшего размера уменьшается с уменьшением числа содержащихся в них атомов.

**Введение.** Одно из центральных мест в физической химии межфазных явлений занимает проблема распространения термодинамики поверхностей на малые объекты. Подход, намеченный еще Дж.В. Гиббсом [1] и развитый затем Р. Толменом [2] и его последователями [3], сводит эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения. Основываясь на развитой Гиббсом термодинамике криволинейных границ раздела, Р. Толмен [2] вывел свое известное уравнение

$$\gamma/\gamma_\infty = (1 + 2\delta/R_s)^{-1} \quad (1)$$

для поверхностного натяжения  $\gamma$ . Здесь  $\gamma_\infty$  – значение поверхностного натяжения для плоской поверхности,  $R_s$  – радиус поверхности натяжения (в дальнейшем индекс  $s$  опускается),  $\delta > 0$  – расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы раздела. Таким образом, порядок величины параметра  $\delta$ , называемого толменовской длиной, должен соответствовать эффективному молекулярному диаметру  $a$ . Следует отметить, что применимость формулы Толмена к малым каплям, радиус которых сравним с эффективным молекулярным размером, не является обоснованным теоретически, а при  $R \gg \delta$  формула Толмена может быть переписана в виде

$$\gamma/\gamma_\infty = 1 - 2\delta/R. \quad (2)$$

\* Работа выполнена под руководством доктора физ.-мат. наук, профессора В.М. Самсонова и к.ф.-м.н. Сдобнякова Н.Ю.

Таким образом, подход Р. Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения  $\gamma_\infty$ . Случай, когда  $R$  и  $\delta$  имеют один порядок величины, Р. Толменом не анализировался. Для малых  $R$  А.И. Русанов [4] получил асимптотическую линейную зависимость

$$\gamma = KR, \quad (3)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности. Формула (3) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы. В работе [5] было показано, что формула вида (3) должна выполняться как для поверхности натяжения, так и для эквимолекулярной разделяющей поверхности (с несколько различающимися значениями коэффициента пропорциональности  $K$ ). Однако границы применимости линейной формулы (3) и значения параметра  $K$  для конкретных систем остаются до сих пор практически не исследованными.

Проблема нахождения размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц тесно связана с проблемой их термодинамической стабильности, в том числе механической стабильности наночастиц, т.е. их устойчивость по отношению к колебаниям объема относительно стационарного значения, отвечающего термодинамическому равновесию со средой. Проблема стабильности наночастиц представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, приобретая в последние годы технологический характер. Это, в частности, связано с возможностью производства и применения машин нанометрового диапазона размеров, наноэлектронных схем и других миниатюрных устройств. Как было показано нами в работе [6], выбор между стабильностью и нестабильностью определяется «игрой» между объемной упругой энергией наночастиц и ее избыточной («поверхностной») энергией. В этой же работе получены условия механической стабильности наночастиц различной природы (органические жидкости, вода, металлические наночастицы, кластеры инертных газов) на основе анализа второй вариации свободной энергии системы «малый объект – парогазовая среда».

**Исследование размерной зависимости удельной свободной энергии ионных нанокристаллов.** В данной работе метод термодинамической теории возмущений был впервые применен к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов, включая нанокристаллы галогенидов щелочных металлов типа NaCl, кристаллическая структура которых отвечает простой кубической решетке. При расчетах избыточной свободной энергии  $\Psi$  ионных систем в парный потенциал взаимодействия наряду с кулоновским потенциалом входила поправка, описывающая отталкивание при перекрывании электронных оболочек различных по знаку ионов (Ионные кристаллы состоят из положительных и отрицательных ионов. Эти ионы образуют кристаллическую решетку за счет того, что кулоновское

притяжение между ионами противоположного знака сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака. Таким образом, ионная связь – это связь, обусловленная в основном электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов.)

Для ионных систем, представленных нанокристаллами типа NaCl, полную энергию решетки  $U_{tot}$  кристалла, состоящего из  $N$  молекул или  $2N$  ионов, можно записать в виде:  $U_{tot} = N \cdot U_i$ , где, однако, стоит  $N$ , а не  $2N$ , поскольку при расчете полной энергии решетки мы должны считать каждую взаимодействующую пару только один раз. Таким образом, энергия взаимодействия пар ионов может быть записана в виде:

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} & \text{для } i \neq j \\ \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} & \text{для } i = j \end{cases} \quad (4)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между произвольными ионами,  $R$  – расстояние между ближайшими соседями,  $\lambda$  и  $\rho$  – параметры отталкивания. После несложных математических преобразований для полной энергии кристаллической решетки, состоящей из  $2N$  ионов и находящихся в состоянии равновесия можно записать:

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right), \quad (5)$$

где  $\alpha$  – постоянная Маделунга для структуры типа хлористого натрия  $\alpha = 1.747565$ ,  $R_0$  – равновесное расстояние. В итоге избыточную свободную энергию определяем следующим соотношением:

$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} - U_{tot} - 3kT, \quad (6)$$

где  $U_{ij}$  – полная энергия какого-либо одного иона  $i$ , поправка  $3kT$  учитывает потерю шести степеней свободы во внутреннем движении молекул нанокристаллов по сравнению с массивной фазой, множитель  $(1/2)$  введен поскольку энергия в равной степени относится к двум взаимодействующим ионам. Параметры для расчета по формулам (4–6) взяты из работы [7].

**Результаты и обсуждение.** В соответствии с полученными нами результатами, за исключением случая идеальных нанокристаллов при низких температурах, размерная зависимость поверхностного натяжения малых объектов удовлетворительно описывается формулой Толмена (1), а при малых  $R$  – линейной формулой Русанова (3). Наличие линейного участка на

зависимости  $\sigma(R)$ , отвечающего линейной формуле Русанова (3), согласуется с результатами полученными Т.В. Быковым, А.К. Щекиным [8] на основе метода функционала плотности. Однако согласно [8] кривая  $\sigma(R)$  должна иметь слабо выраженный максимум. Таким образом, эта теория предсказывает отрицательную величину толменовской длины, если последняя определяется по «хвосту» зависимости  $\sigma(R)$ .

Возможно, метод термодинамической теории возмущений дает усредненную зависимость, не учитывающую некоторых деталей поведения функции  $\sigma(R)$ . На наш взгляд, наибольший интерес представляет выраженный переход от асимптотического значения, отвечающего макроскопической межфазной поверхности к линейному участку, отвечающего формуле Русанова (3). В первом приближении, зависимость  $\sigma$  от  $R$  можно представить в виде

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & \text{if } R \leq R_c \\ \sigma_\infty, & \text{if } R > R_c \end{cases}, \quad (7)$$

т.е. при радиусах  $R$ , меньших или равных некоторому характерному (критическому) значению  $R_c$ , составляющему от 2 нм до 10 нм, поверхностное натяжение  $\sigma(R)$  описывается линейной формулой Русанова (3), а при  $R > R_c$  практически совпадает с предельным значением  $\sigma_\infty$ , отвечающим  $R \rightarrow \infty$ , т.е. плоской макроскопической границе раздела.

В работе [9] при аналитическом выводе выражения для удельной свободной поверхностной энергии ГЦК-кристаллов мы использовали два определения эквимолекулярной разделяющей поверхности. Первое определение соответствует эквимолекулярной разделяющей поверхности выбранной по отношению к фрагменту массивной фазы в точности совпадающему с рассматриваемым малым кристаллом. Эта поверхность представляет интерес, но не соответствует в полной мере термодинамической интерпретации объемных и избыточных термодинамических функций. С термодинамической точки зрения, следуя концепции капиллярных эффектов второго рода Л.М. Щербакова, эквимолекулярную разделяющую поверхность следует определять по отношению к «усредненному» фрагменту массивной фазы, содержащему то же число молекул (атомов), что и рассматриваемый малый объект. При переходе ко второму более адекватному, с точки зрения термодинамики, определению радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности эффективный размер малого объекта увеличится. Эффект особенно заметен при малых  $L$  ( $L^* \sim 2-3$ ) и элиминируется при  $L \rightarrow \infty$ . Нами установлено, что в отличие от инертных газов и алюминия для ионных кристаллов характер размерной зависимости не изменяется при переходе к «термодинамическому» определению эквимолекулярной разделяющей поверхности. Очевидно, такая устойчивость по отношению к выбору

эквимолекулярной разделяющей поверхности обусловлена более высокой энергией и большим дальностью действия электростатических сил по сравнению с межмолекулярными силами. В случае второго определения эквимолекулярной разделяющей поверхности для кристаллической решетки типа NaCl без учета типа ионов можно переписать

$$\sigma = \frac{\Psi}{S} = \frac{\Psi}{6b^2(L^* + 1)^2}, \quad (8)$$

где  $b$  – период кристаллической решетки. Таким образом, для зависимости  $\sigma(L^*)$  наблюдается рост при уменьшении размера кристалла. Размерные зависимости поверхностного натяжения от размера кристалла в случае выбора эквимолекулярной разделяющей поверхности (8) для галогенидов щелочных металлов со структурой NaCl представлены на (рис. 1–4) [10].

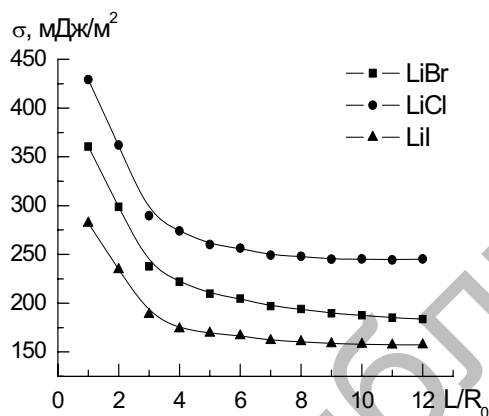


Рис. 1. Размерная зависимость поверхностного натяжения для идеальных кристаллов галогенидов лития

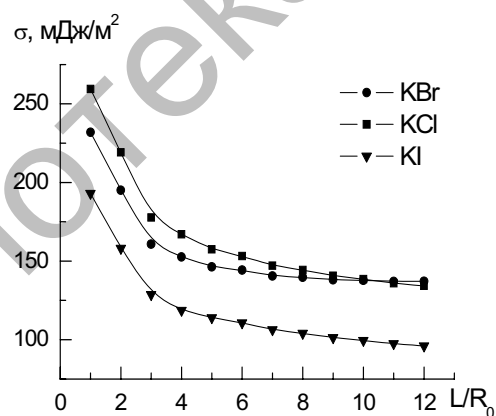


Рис. 2. Размерная зависимость поверхностного натяжения для идеальных кристаллов галогенидов калия

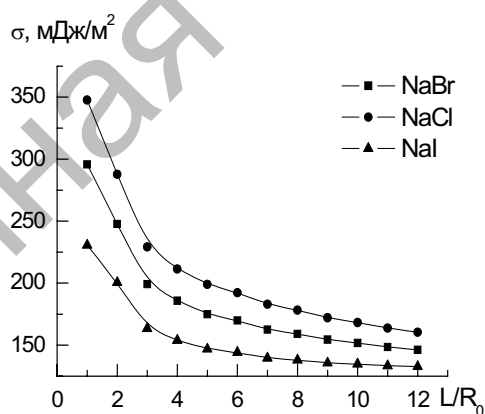


Рис. 3. Размерная зависимость

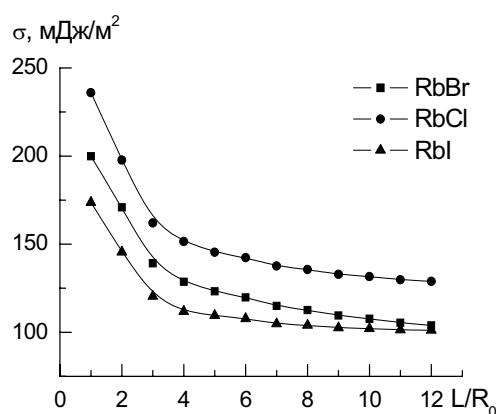


Рис. 4. Размерная зависимость

поверхностного натяжения для идеальных кристаллов галогенидов натрия

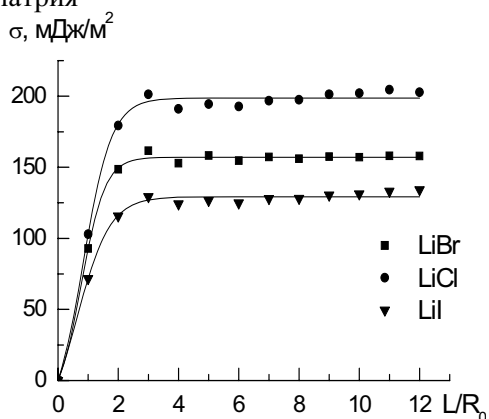


Рис. 5. Размерная зависимость поверхностного натяжения после усреднения по ансамблям, представленным галогенидами лития

поверхностного натяжения для идеальных кристаллов галогенидов рубидия

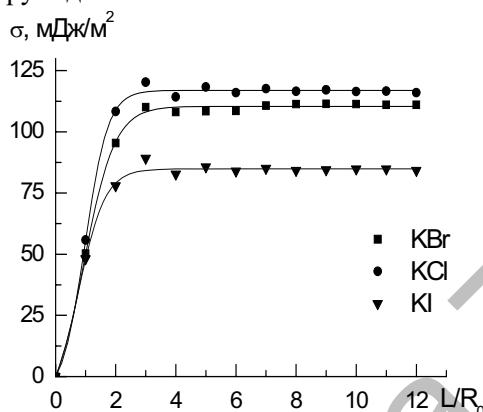


Рис. 6. Размерная зависимость поверхностного натяжения после усреднения по ансамблям, представленным галогенидами калия

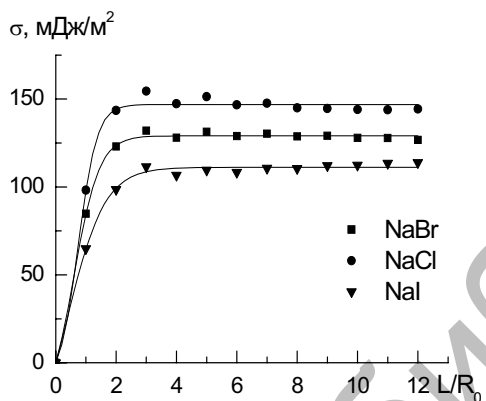


Рис. 7. Размерная зависимость поверхностного натяжения после усреднения по ансамблям, представленным галогенидами натрия

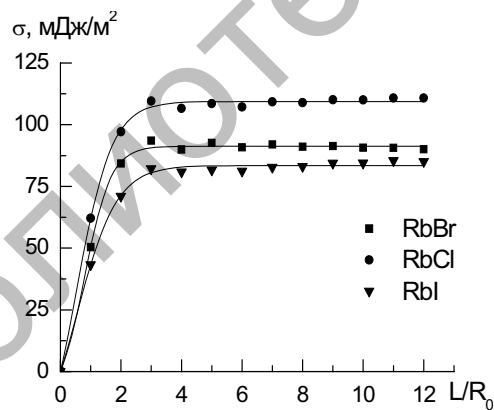


Рис. 8. Размерная зависимость поверхностного натяжения после усреднения по ансамблям, представленным галогенидами рубидия

Таблица 1. Расчетные значения  $\sigma_\infty, K$  и  $\delta$  для галогенидов щелочных металлов при комнатной температуре

Вещество	$\sigma_\infty, \text{ мДж/м}^2$	$K, \text{ мДж/м}^3$	$\delta, \text{ \AA}$
LiCl	198.6	34.73	0.355
LiBr	157.1	30.99	0.409
LiI	129.2	19.16	0.543
NaCl	146.9	34.46	0.307
NaBr	129.1	25.79	0.365
NaI	111.2	22.03	0.385
KCl	116.9	17.23	0.604
KBr	110.4	14.46	0.734

KI	84.9	11.13	0.567
RbCl	109.4	14.74	0.547

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические данные по макроскопическому значению поверхностного натяжения  $\sigma_{\infty}$  для галогенидов щелочных металлов кристаллографической грани [100]

Вещество	$\sigma_{\infty}^{(y\acute{e}n\ddot{i})}, \text{ мДж/м}^2$ [11]	$\sigma_{\infty}^{(\acute{o}\acute{a}\ddot{i}\delta)}, \text{ мДж/м}^2$ [14]	$\sigma_{\infty}^{(\acute{o}\acute{a}\ddot{i}\delta)}, \text{ мДж/м}^2$ [12; 13]
LiCl	137	107	212
LiBr	–	86	200
LiI	–	73	176
NaCl	116	158	183
NaBr	99	138	183
NaI	88	118	155
KCl	99	141	155
KBr	89	123	146
KI	79	113	132
RbCl	99	138	149
RbBr	91	122	140
RbI	83	104	120

Для случая, отвечающего «усредненному» по ансамблям кристалла для всех исследованных нами систем справедливо приближение (7), т.е. при малых размерах кристалла формула Русанова (3) выполняется (рис. 5–8). В работе рассчитаны макроскопические значения поверхностного натяжения  $\sigma_{\infty}$ , коэффициенты пропорциональности  $K$  и параметры Толмена  $\delta$  для всех исследованных нами систем (табл. 1). Расчетные значения поверхностного натяжения, отвечающего массивной фазе  $\sigma_{\infty}$ , для ионных систем в целом согласуются с экспериментальными [11] и теоретическими данными из обзоров [12; 13] (табл. 2).

**Выводы.** Для ионных систем характер размерной зависимости является устойчивым по отношению к малым смещениям положения разделяющей поверхности в окрестности эквимолекулярной разделяющей поверхности в отличие от молекулярных и металлических систем [15]. Для идеальных кристаллов поверхностное натяжение растёт с уменьшением размера кристалла.

Для всех исследованных нами систем поверхностное натяжение, отвечающее усредненному по ансамблю кристаллу, уменьшается с уменьшением размера кристалла. При очень малых размерах поверхностное натяжение следует линейной зависимости (3) [10; 15].

В рамках термодинамической теории возмущений впервые удалось описать ионные кристаллы. Расчетные макроскопические значения поверхностного натяжения удовлетворительно согласуются как с теоретическими, так и экспериментальными данными. Заметим, что понятие кристалла является физически адекватным лишь при  $L \geq b$  и очевидно, что данное неравенство определяет границу применимости рассмотренного нами подхода для случая нанокристалла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-03-32214-а), а также Министерства образования и науки РФ (программы «Развития научного потенциала высшей школы» (код проекта 52-850) и «Университеты России» (код проекта УР 05.01.390)).

### Список литературы

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 303.
2. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension //J. of Chemical Physics. 1949. V. 17, № 2. P. 333–337.
3. Schmelzer J. The curvature dependence of surface tension of small droplets //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. P. 1421–1428.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
5. Байдаков В.Г., Болташев Г.Ш. Поверхностное натяжение границе раздела жидкость–пар для критических зародышей //ЖФХ. 1995. Т. 69, № 3, С. 515–520.
6. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu. A thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles //Central Eur. Journ. Phys. 2003. V. 1, № 2. P. 344–354.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С. 137.
8. Быков Т.В., Щекин А.К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности //Колл. журн. 1999. Т. 61, № 2. С. 164–171.
9. Сдобняков Н.Ю. Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2003.
10. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М. Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений //Изв. вузов: Химия и химич. технол. 2003. Т. 46, вып. 5. С. 90–94.
11. Ощерин Б.Н. Взаимосвязь поверхностной энергии, сжимаемости и структуры расплавов вблизи точки плавления //Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 51–56.
12. Хоконов Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии //Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1994. С. 190–261.
13. Задумкин С.Н., Темроков А.И., Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 57.
14. Бенсон Г., Юн К. Межфазовая граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 172–229.
15. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю. О поверхностном натяжении малых объектов. //Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Приложение к спецвыпуску. 2002. № 10. С. 267–271.