

ФИЗИКА МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ

И НАНОСИСТЕМ

УДК 532.6

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ В ФОРМУЛЕ РУСАНОВА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. С. Михайлов
Тверской государственной университет, 170100, Тверь

Предложен метод нахождения коэффициента пропорциональности K в линейной формуле Русанова $\sigma = KR$ для поверхностного натяжения малого объекта σ по размерной зависимости $\varepsilon(R)$ удельной полной поверхностной энергии (R – радиус частицы). В отличие от функции $\sigma(R)$ зависимость $\varepsilon(R)$ сравнительно легко находится по результатам компьютерного моделирования наночастиц.

Ключевые слова: *поверхностное натяжение, формула Русанова, наночастицы, термодинамическая стабильность, наноконструкционные материалы*

1. Введение. С начала века значительно вырос интерес исследователей, работающих в различных областях современной науки и технологий, к объектам нанометрового диапазона. По современным представлениям мы можем выделить два основных направления в изучении наночастиц:

1) исследования наноструктурированных материалов. Такие материалы обычно состоят из большого числа наночастиц, свойства которых выражаются опосредованно: изменение свойств отдельных составных частей материала при переходе в область нанометровых размеров обуславливает появление новых свойств материала. Например, согласно результатам работ [1,2] возрастают прочность, пластичность и износостойкость керамик, полученных из нанометровых частиц; формируются сплавы несовместимых металлов; повышаются электрические и магнитные свойства материалов;

2) изучение отдельных наночастиц. Применение такого подхода, с одной стороны, связано с исследованием физико-химических свойств

синтезированных частиц, с другой стороны – с разработкой новых способов получения наночастиц, которые позволяют манипулировать данными частицами как отдельными объектами. Данное направление достаточно подробно описано в исследованиях [3-5].

В последние десятилетия наиболее значительная часть экспериментов была проведена по синтезу и исследованию свойств наночастиц. Удалось разработать методы направленного регулирования размеров наночастиц, сейчас уже существуют методики, позволяющие выделять и стабилизировать отдельные наночастицы с изучением их физико-химических характеристик. Апробированы методики сортировки наночастиц по размерам, появилась возможность экспериментально изучить их строение, электронные и оптические и другие характеристики. Безусловно, уникальные свойства наночастиц позволяют рассматривать их как перспективные элементы устройств, которые найдут свое применение в нанoeлектронике [6-9].

Результаты данной работы подтверждают концепцию, изложенную в работе [10], согласно которой особые свойства малых частиц позволяют отнести их к особому – четвертому состоянию вещества. Подобная концепция в конце 20 века была развита в работе [11], в которой большое внимание уделяется особым свойствам ультрадисперсных сред.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что свойства малых объектов являются важной составной частью многих технологических процессов: микропайка, высокодисперсные аэрозоли, образование микроэмульсий и нанокомпозитов. Мы можем выделить два основных направления практического использования полученных результатов: с одной стороны, они могут быть использованы для выбора оптимальных режимов различных технологических процессов с участием наноустройств, с другой стороны, разработанные подходы и методы сами могут служить основой для разработки новых технологий в нанoeлектронике.

2. Теоретический анализ условий термодинамической стабильности. Важнейшей проблемой, непосредственно связанной с размерной зависимостью поверхностного натяжения, является проблема термодинамической устойчивости наночастиц. Мы ранее проанализировали условия термодинамической, в том числе, механической стабильности наночастиц, т.е. их устойчивости по

отношению к флуктуациям объема. В данной работе мы продолжим развитие подходов, заложенных ранее в работах [12, 13].

Очевидно, что выбор между стабильностью и нестабильностью определяется «игрой» между объемной упругой энергией наночастицы и ее избыточной («поверхностной») энергией, причем условие механической стабильности малого объекта, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, всегда выполняется при радиусах R , больших характерного радиуса R_{ch} , введенного нами в работах [14-18]. Даже при условии постоянства внешнего давления p_0 возможны колебания (флуктуации) объема V при малых радиусах нанокластера R ($R \leq R_{ch}$). При больших R такие колебания могут быть стимулированы как отдельными, так и периодическими скачками p_0 .

Для постановки задачи рассмотрим наночастицу сферической формы объемом V_1 , отвечающую материнской фазе 1, для которой можно определить некий эффективный радиус R и находящуюся в среде 2. Для определенности будем считать, что малый объект подвергается лишь деформациям, отвечающим всестороннему растяжению или сжатию, полагая также, что его форма не отклоняется заметным образом от сферической. Такой модели отвечают наноклапты молекулярных жидкостей и высокотемпературных расплавов, кластеры глобулярного типа, компактные по форме нанокристаллы. Тогда при дополнительных условиях постоянства температуры ($T_i = const$), механической ($V = V_1 + V_2 = const$) и химической ($N = N_1 + N_2 = const$) изоляции рассматриваемой нами системы, для второй вариации свободной энергии запишем в виде

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} + \frac{1}{\beta_2 V_2} - \left(\frac{2+12\nu}{3} \right) \frac{\sigma}{V_1 R} + \frac{4}{3V_1} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right) \right] (\delta V_1)^2 \geq 0, \quad (1)$$

где β_i - изотермическая сжимаемость i - той массивной фазы, σ - эффективная удельная избыточная свободная энергия малого объекта (поверхностное натяжение) $\sigma(R) = \Psi/A = \Psi/4\pi R^2$, Ψ - избыточная свободная энергия, R - радиус малого объекта, $\nu = 2.67$ - безразмерная постоянная, оценка которой произведена в [13]. Поскольку фаза 2 представлена паро-газовой средой, то можно положить, что $V_2 \rightarrow \infty$. В дальнейшем мы будем при анализе выражения для второй вариации

свободной энергии будет считать, что размерную зависимость поверхностного натяжения в первом приближении можно описать в виде [17-20]

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & R < R_{ch} \\ \sigma_{\infty}, & R \geq R_{ch} \end{cases}. \quad (2)$$

Здесь $K = K(p_1, T)$ - коэффициент пропорциональности между σ и R , R_{ch} - характерное значение радиуса малого объекта, отвечающее переходу к линейной зависимости $\sigma = KR$ (см. [16]). Впервые линейная формула $\sigma_s = K_s R_s$ была получена для поверхности натяжения А.И. Русановым [19]. Индекс s показывает, что соответствующие величины относятся к поверхности натяжения. В работе [20] данное соотношение распространено и на случай эквимолекулярной разделяющей поверхности. Для нанометрового диапазона размеров системы условие (1) переписется в виде

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} - \left(\frac{2+12\nu}{3} \right) \frac{K}{V_1} + \frac{4}{3V_1} K \right] (\delta V_1)^2 \geq 0, \quad (3)$$

или, преобразуя, легко можно получить, что

$$K \leq K_{ch} = \left(\frac{3}{12\nu - 2} \right) \frac{1}{\beta_1}. \quad (4)$$

Здесь K_{ch} можно рассматривать как характерное значение параметра K , отвечающие пределу стабильности. Условие стабильности $K < K_{ch}$ выполняется для инертных газов, воды, металлов и галогенидов щелочных металлов [13]. Заключение о стабильности кластеров инертных газов и металлических наночастиц подтверждается возможностью их экспериментального получения [21,22]. Еще одним косвенным подтверждением адекватности сделанного нами вывода о стабильности наночастиц металлов является тот факт, что именно для малых металлических капель и твердых металлических частиц имеются экспериментальные данные для параметра K [23], хотя к настоящему времени других работ по оценке параметра K нами не обнаружено.

Оценка выполнения условия (4) для металлических наночастиц может быть произведена и другим способом. Воспользуемся результатами работы [24], в которой нами были рассчитаны значения предельного (макроскопического) поверхностного натяжения, коэффициента пропорциональности в формуле Русанова K для

нанокapель меди в широком температурном интервале (см. таблицу 1). Экспериментальные данные для меди взяты из работы [25].

Таблица 1. Макроскопическое поверхностное натяжение σ_∞ и коэффициент пропорциональности K в формуле Русанова для нанокapель меди

T, K	$\sigma_{th}, \frac{мДж}{м^2}$ [24]	$\sigma_{exp}, \frac{мДж}{м^2}$ [25]	$K, 10^{10} \frac{мДж}{м^3}$ [24]
1423	1452	1370	248.7
1573	1350	1330	231,3
1773	1091	1278	186.9

В таблице 2 K_{ch} для нанокapель меди сравниваются с теоретическими значениями K . Оценочные значения изотермической сжимаемости рассчитаны по формуле: $\beta = c_p (c_v \rho \mathcal{G}^2)^{-1}$, где c_p, c_v, ρ – молярные изобарные и изохорные теплоемкости, плотность вещества соответственно, взяты из работы [26], а \mathcal{G} – скорости звука в расплавах меди взяты из работы [25]. Как видно из таблицы для меди $K < K_{ch}$, т.е. условие стабильности (4) также выполняется.

Таблица 2. Сравнение расчетных значений параметра K с характерным значением K_{ch} для наночастиц меди

T, K	$\beta \cdot 10^{11} Па^{-1}$	$K, 10^{10} мДж/м^3$	$K_{ch}, 10^{10} мДж/м^3$
1423	1,36	249	735

Для органических молекулярных жидкостей $K \approx K_{ch}$, что отвечает пределу стабильности [13]. Только для н-пентана условие стабильности не выполняется, т.е. $K > K_{ch}$, что на качественном уровне согласуется с молекулярно-динамическими экспериментами для простого леннард-джонсовского флюида с параметрами пентана (расчет представлен в работе [18]) в диапазоне размеров при $R/a < 3$ (a – эффективный молекулярный диаметр). Кроме того отметим, что в работе [21] предсказан факт возможного существования стабильных нанокластеров инертных газов и так называемых «магических чисел», для которых кластеры аргона обладают наибольшей устойчивостью.

Таблица 3. Сопоставление расчетных значений параметра K с его характерным значением K_{ch} , найденным по формуле (4) для нанокapель метана

T, K	$\beta \cdot 10^9 \text{ Па}^{-1}$	$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$	$K_{ch}, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$
94,5	1,64	5,7	6,1
111,4	2,16	5,1	5,5

Для метана $K < K_{ch}$, т.е. условие стабильности выполняется, но при этом согласно расчетам оно отвечает границе стабильности. Однако, поскольку расчетные значения поверхностного натяжения являются завышенными относительно экспериментальных значений, очевидно, что расчетные значения параметра K для нанокapель метана должны быть еще меньше. Заключение о стабильности нанокapель метана подтверждается тем, что именно такие нанокapли используются при лабораторном выращивании углеродных нанотрубок [28]. Можно ожидать, что и для нанокapель силана и германа условие устойчивости (4) будет выполняться, однако для данных веществ экспериментальные данные по сжимаемости отсутствуют.

При больших радиусах капли R ($R \geq R_{ch}$) $\sigma = \sigma_\infty$ и тогда формула (1) принимает вид:

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} - \left(\frac{3}{12\nu + 2} \right) \frac{\sigma_\infty}{V_1 R} \right] (\delta V_1)^2 \geq 0, \quad (5)$$

откуда непосредственно следует критериальное соотношение

$$f(R) = \frac{\sigma_\infty \beta_1}{R} \leq \left(\frac{3}{12\nu + 2} \right). \quad (6)$$

В работе [29] было показано, что $-f(a)$ имеет смысл приведенной автоадсорбции на граничной поверхности. Оценки этой функции [12] показали, что $f(a) = (3.3 \div 6.8) \cdot 10^{-2}$, т.е. эта величина изменяется в сравнительно небольших пределах. Поскольку, согласно [14-18], можно положить $R_{ch} \approx 2a$, то $f(R_{ch}) \approx f(a)/2$ и тогда полученный критерий (6) всегда выполняется, а значит малые объекты, отвечающие $R \geq R_{ch}$ должны быть устойчивыми.

¹Данные по сжимаемости являются оценочными. Методика оценки изотермической сжимаемости жидких гидридов изложена в работе [27].

Используя соотношения для второй вариации свободной энергии, вводя в рассмотрение межфазное натяжение на границе малого объекта с конденсированной средой 2, размерная зависимость которого также может быть аппроксимировано формулой (2), при $R < R_{ch}$ вместо (1) будем иметь

$$K \leq K_{ch} = \left(\frac{3}{12\nu - 2} \right) \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{V_1}{V_2} \frac{1}{\beta_2} \right). \quad (7)$$

Согласно (7), жидкая среда и твердая матрица увеличивают стабильность диспергированных в них наночастиц.

Макроскопическому случаю ($R \geq R_{ch}$) тогда будет отвечать условие

$$f(R) = \frac{\sigma_\infty \beta_1}{R} \leq \left(\frac{3}{12\nu + 2} \right) \left(1 + \frac{\beta_1 V_1}{\beta_2 V_2} \right), \quad (8)$$

которое заведомо выполняется, поскольку межфазное натяжение на границе раздела двух конденсированных сред много меньше поверхностного натяжения, а $\beta_1 V_1 \sim \beta_2 V_2$, т.е. $\beta_1 V_1 / \beta_2 V_2 \sim 1$. Данный результат подтверждает адекватность развиваемого подхода.

Таким образом, к настоящему времени теоретические оценки коэффициента пропорциональности были проведены нами для различных классов веществ. При этом к настоящему времени только для металлических наночастиц (нанокристаллы, наноклапты) получены значения параметра K на основе анализа экспериментальных данных по кинетике испарения наноклапты и отжига вакансионных пор [23]. Однако представленные в работе [23] оценки требуют проверки и более грубого анализа, что выходит за рамки настоящей работы.

3. Анализ размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц. Известно [30], что на основе вычисленных значений потенциальной части внутренней энергии кластеров и оценок для энергии эквивалентного количества атомов, находящихся в массивной фазе, была рассчитана избыточная энергия Ψ изучаемых систем. В работе [31], что на основе вычисленных значений потенциальной части внутренней энергии кластеров и оценок для энергии эквивалентного количества атомов находящихся в массивной фазе была рассчитана избыточная энергия Ψ изучаемых систем.

Согласно [30], для кластера, состоящего из N атомов, избыточная энергия Ψ может быть рассчитана по формуле

$$\Psi = U_c(N) - U_{tot} \quad (9)$$

где $U_c(N)$ – полная энергия кластера, состоящего из N атомов, U_{tot} – энергия того же числа атомов в фазе сравнения, в качестве которой в данном случае может рассматриваться массивная металлическая фаза ($U_{tot} = NU_1$, U_1 – энергия в расчете на один атом массивной фазы). Для расчетов по формуле (9) в качестве $U_c(N)$ была использована средняя энергия равновесного состояния системы. Чтобы определить значение U_{tot} мы использовали среднюю энергию атомов кластера находящихся в центре моделированной частицы.

Конкретизация радиуса малого объекта позволяет ввести в рассмотрение эффективную удельную полную поверхностную энергию $\varepsilon(R) = \Psi/4\pi R^2$ (соответствующие размерные зависимости для нанокластеров золота, меди и алюминия представлены на рис. 1), которая при 0K для эквимолекулярной разделяющей поверхности будет совпадать с энергетическим поверхностным натяжением $\sigma(R)$, определяемым как работа образования малого объекта в расчете на единицу площади выбранной поверхности. Используя известное соотношение Гиббса-Гельмгольца

$$\varepsilon^{bulk}(T) = \sigma^{bulk}(T) - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^{bulk}, \quad (10)$$

а также экспериментальные данные по температурной производной для поверхностного натяжения кристаллов $(-d\sigma/dT)^{bulk}$ [32] и вычисленное по экспериментальным данным макроскопическое значение поверхностного натяжения при заданной температуре $\sigma^{bulk}(T)$ можно легко оценить эффективную удельную полную поверхностную энергию при данной температуре ε^{bulk} . Результаты проведенных нами расчетов показывают, что размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии $\varepsilon(R)$, как и поверхностного натяжения $\sigma(R)$ может быть аппроксимировано двумя линейными участками (рис. 1):

$$\varepsilon(R) = \begin{cases} K_\varepsilon R, & R < R_{ch}^{(\varepsilon)} \\ \varepsilon_\infty, & R \geq R_{ch}^{(\varepsilon)} \end{cases}, \quad (11)$$

где K_ε – коэффициент пропорциональности, ε_∞ – макроскопическое значение удельной полной поверхностной энергии, $R_{ch}^{(\varepsilon)}$ – характерное значение размера малого объекта, отвечающее переходу от фазовой частицы к особому состоянию вещества.

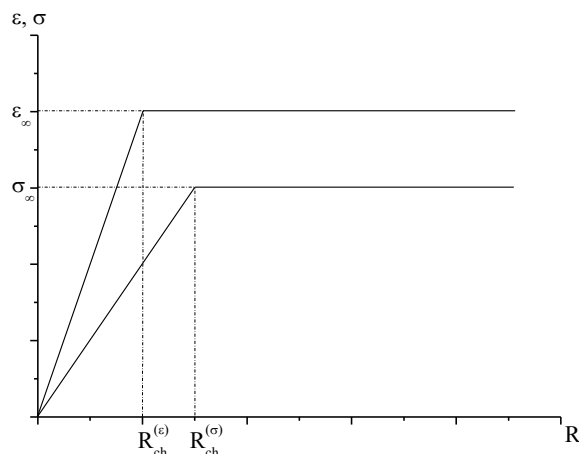


Рис. 1. Вид зависимостей удельной полной поверхностной энергии $\varepsilon(R)$ и поверхностного натяжения $\sigma(R)$ от радиуса малого объекта R в приближениях (2) и (11)

Зная размерную зависимость $\varepsilon(R)$, с помощью соотношения Гиббса-Гельмгольца можно получить размерную зависимость поверхностного натяжения $\sigma(R)$. Оценка параметра K_σ в формуле Русанова [19] для поверхностного натяжения наночастиц, позволит в дальнейшем оценивать условия термодинамической стабильности, рассматриваемых нами нанокластеров, на основе методики, изложенной в [12, 18].

4. Оценка параметра K линейной формулы Русанова.

Рассмотрим подробнее вопрос об оценке параметра Русанова для линейной зависимости поверхностного натяжения и удельной полной поверхностной энергии. Используя соотношение Гиббса-Гельмгольца (10), с учетом аппроксимации (11) для коэффициентов пропорциональности K_ε и K_σ , будем иметь:

$$K_\sigma(T) = K_\varepsilon(T) + T \frac{dK_\varepsilon}{dT}. \quad (12)$$

При $R \geq R_{ch}^{(\sigma)}$ макроскопическое значение поверхностного натяжения может быть записано в виде $\sigma_\infty = K_\sigma R_{ch}^{(\sigma)}$, тогда полная температурная

производная будет записана следующим образом

$$\frac{1}{R_{ch}^{(\sigma)}} \frac{d\sigma_{\infty}}{dT} = \frac{dK_{\sigma}(T)}{dT} + K_{\sigma}(T) \frac{1}{R_{ch}^{(\sigma)}} \frac{dR_{ch}^{(\sigma)}}{dT}. \quad (13)$$

В первом приближении можно принять, что $R_{ch}^{(\varepsilon)} \approx R_{ch}^{(\sigma)}$, тогда $R_{ch}^{(\varepsilon)} dK_{\sigma}(T)/dT = d\sigma_{\infty}/dT$ и окончательно соотношение (12) переписывается в виде:

$$K_{\sigma}(T) = K_{\varepsilon}(T) + T \frac{1}{R_{ch}^{(\varepsilon)}} \left(\frac{d\sigma_{\infty}}{dT} \right)^{bulk}. \quad (14)$$

При известном значении $K_{\sigma}(T)$ во втором приближении $\sigma_{\infty} = K_{\sigma} R_{ch}^{(\sigma)}$ и характерный размер можно оценить, исходя из размерной зависимости поверхностного натяжения, а именно, $R_{ch}^{(\sigma)} = \sigma_{\infty} / K_{\sigma}$. Таким образом, приведенное (по отношению к диаметру атома/параметру решетки) значение $R_{ch}^{(\sigma)} / a$ при известной экспериментальной зависимости $\sigma_{\infty}(T)$ позволяет универсальным способом оценить температурную зависимость параметра Русанова $K_{\sigma}(T)$. Анализ результатов, представленных в таблице 4 показывает, что для исследованных нами систем в температурном интервале $T < T_m$ выполняется неравенство $R_{ch}^{(\sigma)} > R_{ch}^{(\varepsilon)}$. Отклонения этих величин друг от друга составляют ~9...27%. Очевидно, что эти значения сопоставимы с отклонениями в расчетах для коэффициента в формуле Русанова, поскольку согласно рис. 2 значения удельной полной поверхностной энергии для кластеров Au, Cu и Al при $T = 586K$ достигают 73, 77 и 91% от макроскопических значений. Отметим, что для нанокластеров Al приближение $R_{ch}^{(\varepsilon)} \approx R_{ch}^{(\sigma)}$ выполняется наилучшим образом, что позволяет корректно применить условия термодинамической стабильности на основании методики, апробированной в работе [12, 18].

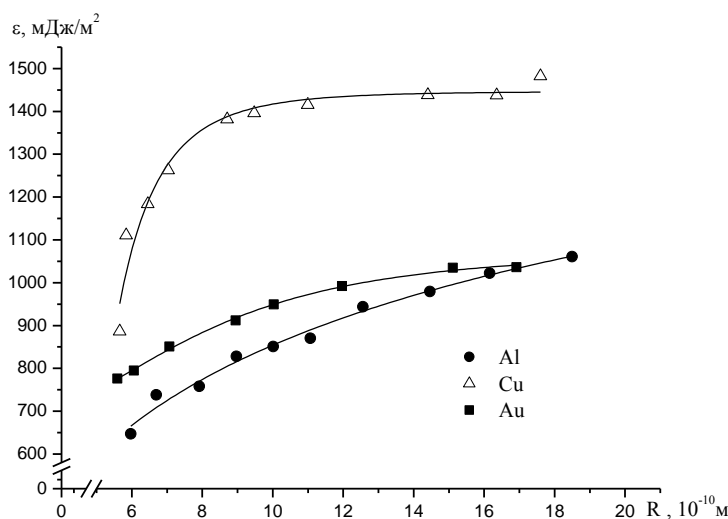
Таблица 4. Расчеты параметра Русанова для линейной зависимости поверхностного натяжения и удельной полной поверхностной энергии при температуре $T = 586\text{K}$

Вещество	$\left(\frac{d\sigma_\infty}{dT}\right)^{bulk}$, мкДж/(м ² К)	$R_{ch}^{(\varepsilon)}$, 10 ⁻¹⁰ м	K_ε , 10 ⁷ Дж/м ³	K_σ , 10 ⁷ Дж/м ³	σ_∞ , мДж/м ² [33]	$R_{ch}^{(\sigma)}$, 10 ⁻¹⁰ м
Au	-52,6 [32]	15,1	68,6	66,6	1388	20,8
Cu	-67,0 [32]	11,0	128,6	125,0	1789	14,3
Al	-53,4 [32]	18,5	57,4	55,7	1133	20,3

Данные для расчета взяты из работы [33]:

$$\sigma_\infty^{Cu}(T = 1173\text{K}) = 1750 \text{ мДж/м}^2,$$

$$\sigma_\infty^{Au}(T = 1313\text{K}) = 1350 \text{ мДж/м}^2, \sigma_\infty^{Al}(T = 453\text{K}) = 1140 \text{ мДж/м}^2.$$



Р и с . 2. Размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии для нанокластеров золота, меди и алюминия при температуре $T = 586\text{K}$. Сплошная кривая – аппроксимация расчетных данных. Экспериментальные данные

$$\varepsilon_{Au}^{bulk} = 1419 \text{ мДж/м}^2, \varepsilon_{Cu}^{bulk} = 1828 \text{ мДж/м}^2, \varepsilon_{Al}^{bulk} = 1164 \text{ мДж/м}^2 \text{ [32, 33].}$$

Определенный интерес представляет собой сравнение величин K_ε, K_σ с экспериментальным значением, которое получено Э.Н. Витолем [23] (таблице 5). Очевидно, что результаты для наночастиц алюминия, дают лучшее согласие, в частности, по порядку величины, чем в работе [34] для нанокласть алюминия ($K_{Al}^{liq} = 200 \cdot 10^7 \text{ Дж/м}^3$), где отклонение составляет более чем на порядок. Заметим, что для твердой фазы при температуре плавления для алюминия было получено

значение $K_{Al}^{sol} = 263 \cdot 10^7$ Дж/м³ [12, 35]. В данном случае расхождение можно объяснить следующим образом: в [23] рассматривались частицы с размером от 1,5 до 40 нм, т.е. малые объекты с радиусом $R/a > 6$, a - эффективный диаметр атома. Согласно [12] значение R_{ch} определялось при переходе от линейной зависимости поверхностного натяжения к его асимптотическому значению. Если коэффициент наклона определять при приведенном выше значении R , то расчетное значение K будет хорошо согласовываться с экспериментом. Видно, что для параметра K , соответствующего жидкой и твердой фазам, выполняется следующее неравенство $K_l < K_s$, оно косвенно согласуется с экспериментальными данными [23] для наночапель других металлов (Au , Ag , Pb). Заметим также, что согласно [12] $R_{ch}^{sol} > R_{ch}^{liq}$, по-видимому, это связано с наличием упорядоченной (кристаллической) структуры у твердых тел.

Таблица 5. Сравнение расчетных и экспериментальных данных для параметра Русанова

Вещество	K_ϵ , 10^7 Дж / м ³	K_σ , 10^7 Дж / м ³	K_{exp} , 10^7 Дж / м ³	Отклонение K_σ / K_{exp}
<i>Au</i>	68,6	66,6	40 [23]	1,67
<i>Si</i>	128,6	125,0	50 [23]	2,50
<i>Al</i>	57,4	55,7	25 [23]	2,23

5. Заключение. В рамках настоящей работы проведен комплексный анализ оценки условий термодинамической стабильности, полученные, в частности, в работах [13-15, 18]. Предложено соотношение для оценки параметра K_ϵ , нахождение которого по результатам компьютерного моделирования на основе анализа удельной полной поверхностной энергии значительно проще, чем оценка соответствующего коэффициента пропорциональности K_σ для поверхностного натяжения наночастиц в формуле Русанова. В дальнейшем для более корректного сравнения получаемых данных, необходима комплексная проверка методики расчетов коэффициента пропорциональности K_σ в работе [23], в том числе с учетом вновь появившихся экспериментальных данных по кинетике испарения

нанокapель и отжига вакансионных пор для наносистем, рассмотренных в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, а также при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119).

Список литературы

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы, методы получения и свойства. Екатеринбург: ИХТТ УрОРАН, 1988. 199 с.
2. Gleiter H. Nanostructured Materials - Basic Ideas, State of the Art and Technological Applications // Nova Acta Leopoldina NF. 1997. № 76. B. 303. S. 343-362.
3. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 361 с.
4. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
5. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985. 246 с.
6. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 10. С. 899-923.
7. Sergeev G.B., Petrukhina M.A. Encapsulation of small metal particles in solid organic matrices // [Progress in Solid State Chemistry](#). 1996. V. 24. P. 183-211.
8. Помогайло А.Д. Полимер – иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 750-791.
9. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С.125-139.
10. Antonietti M. Funktionale Kolloide: Strukturbildung und Chemie im Nanometerbereich // Chemie Ingenieur Technik. 1996. Bd. 68. № 5. P. 518-523.
11. Тананаев И.В., Федоров В.Б., Малюкова Л.В., Коробов Ю.А., Капитанов Е.В. Характерные особенности ультрадисперсных сред // Доклады Академии Наук. 1985. Т. 283. № 6. С. 1364-1367.
12. Сдобняков Н.Ю. Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2003.
13. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Об условиях термодинамической стабильности наночастиц // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 2. С. 73-78.

14. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles // *Surface Science*. 2003. V. 532-535. P. 526-530.
15. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu. A Thermodynamic Approach to Mechanical Stability of Nanosized Particles // *Central European Journal of Physics*. 2003. V. 1. № 2. P.344-354.
16. Базулев А. Н., Самсонов В. М., Сдобняков Н. Ю. Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов // *Журнал физической химии*. 2002. Т. 76. № 11. С. 2073-2077.
17. Самсонов В.М. Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем // *Журнал физической химии*. 2002. Т. 76. № 11. С. 2047-2051.
18. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц. // *Журнал физической химии*. 2000. Т. 74. № 11. С. 1971-1976.
19. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л: Изд-во Ленинградского ун-та, 1960. 180 с.
20. 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.
21. Wales D.J. and Berry R.S. Freezing, melting, spinodals and clusters // *Journal Chemical Physics*. 1990. V. 92. P. 4473-4482.
22. Schmidt M. et al. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters // *Nature*. 1998. V. 393. P. 238-240.
23. Витоль Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз // *Коллоидный журнал*. 1992. Т. 54. № 3. С. 21-22.
24. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А., Соловьев Д.М. Расчет размерной зависимости поверхностного натяжения металлических наночастиц и проблема их термодинамической стабильности // *Альманах современной науки и образования «Математика, физика, строительство, архитектура, технические науки и методика их преподавания»*. Тамбов: «Грамота», 2009. № 6 (25). С. 171-174.
25. Физические величины. Справочник. М.: Энергия, 1991. 1232 с.

26. Brandes E.A., Brook G.D. *Smithells Metals Reference book*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999. 7-th Edition. P. 14-6.
27. Сдобняков Н.Ю., Соловьев Д.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А. О поверхностном натяжении нанокпель гидридов // *Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика»*. Тверь: Изд-во ТвГУ. 2007. Выпуск 3. № 6(34). С. 146-154.
28. Самсонов В.М. Применение квазигидростатической теории поверхностного натяжения к установлению корреляций между акустическими и поверхностными характеристиками нормальных жидкостей // *Вопросы физики формообразования и фазовых превращений*. Калинин: Изд-во КГУ, 1981. С. 98-107.
29. Алексеев Н.И. О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 8. С. 1518-1526.
30. Samsonov V.M., Bazulev A.N. and Sdobnyakov N.Yu. Surface Tension in Small Droplets and Nanocrystals // *Journal of Physical Chemistry*. 2003. V. 77. Suppl. 1. P. 158-161.
31. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // *Физика металлов и металловедение*. 2011. Т. 111. № 1. С. 15-22.
32. Магомедов М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы кристалла // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. № 5. С. 928-937.
33. 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: Штиница, 1994. С. 190-261.
34. Базулев А.Н. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц: теория и компьютерный эксперимент: Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2002.
35. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М. Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений // *Известия ВУЗов: Химия и химическая технология*. 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 90-94.

**EVALUATION OF THE PROPORTIONALITY COEFFICIENT IN
RUSANOV'S FORMULA FOR SURFACE TENSION OF NANOPARTICLES**

N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.S. Mikhailov

Tver State University, 170100, Tver

A method is proposed to calculate the proportionality coefficient K in Rusanov's linear formula $\sigma = KR$ for the surface tension of a small object using the size dependence of specific total surface energy, $\varepsilon(R)$, where R is the particle radius. As distinct from Rusanov's formula, the $\varepsilon(R)$ dependence may be defined with relative ease using nanoparticle computer simulation.

Keywords: *Rusanov's formula, nanoparticles, surface tension, thermodynamic stability, nanoconstructional materials*

Об авторах:

СДОБНЯКОВ Николай Юрьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики ТвГУ; nsdobnyakov@mail.ru;

САМСОНОВ Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики, доктор физико-математических наук, профессор; samsonoff@inbox.ru

МИХАЙЛОВ Александр Сергеевич – младший научный сотрудник кафедры теоретической физики ТвГУ.