01

К расчету постоянной Толмена

© *С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Киштикова, Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков*

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 мая 2006 г.

С использованием модели Дебая получено выражение для постоянной Толмена, которая играет важную роль при термодинамическом рассмотрении размерных эффектов. Показано, что знак постоянной определяется соотношением амплитуд тепловых колебаний атомов, находящихся в объеме и на поверхности малой частицы. При достаточно больших размерах сферической частицы постоянная Толмена не зависит от ее радиуса. Определена роль флуктуаций поверхностного натяжения.

PACS: 65.80.+n

Исследованию размерных эффектов посвящено большое количество работ, что вызвано общим и прикладным интересом к высокодисперсным системам. В частности, благодаря многочисленным экспериментам, хорошо разработанной теории и компьютерному моделированию, для малых металлических частиц были обнаружены и интерпретированы зависимости темпратуры плавления, поверхностного натяжения (энергии) и работы выхода электрона от их радиуса. Выяснилось также, что все эти зависимости имеют схожий между собой вид, что свидетельствует об их общей природе. В последнее время внимание к размерным эффектам снова усилилось из-за интенсивного развития нанотехнологии [1]. Так, недавно опубликован ряд работ [2–6], в которых рассматривались размерные зависимости температуры плавления и поверхностной энергии, а в работе [7] найдена связь между ними и определено влияние интегральной фрактальной структуры дисперсной фазы.

Настоящая статья является продолжением [7] и посвящена более детальному расчету постоянной Толмена δ, которая является основным параметром в термодинамике размерных эффектов. Физически постоянная δ означает расстояние от поверхности натяжения до эквимолекулярной поверхности [8]. Необходимо отметить, что попытки ее численного определения крайне немногочисленны. Из литературы хорошо известна оценка для аргона $\delta \sim 0.3\,\mathrm{nm}$ [8], которая часто используется (что, вообще говоря, неправильно) в качестве ориентировочного значения при расчетах и для других веществ. В работах [3,4] постоянная Толмена определялась для различных веществ при разных температурах с использованием численного моделирования и имела тот же порядок, что и в [8]. В [6] постоянная δ находилась из сопоставления расчетов с экспериментальными данными. В [7] из эмпирических соображений в качестве δ брался размер частицы, при котором она состоит из одного поверхностного слоя атомов, что, очевидно, дает лишь максимальное значение. В целом, простая формула для постоянной Толмена, которая бы явным образом связывала ее с термодинамическими характеристиками, например с температурой, до сих пор отсутствует.

В основе наших расчетов зависимости поверхностного натяжения σ от радиуса наночастицы лежит прямая пропорциональность между поверхностным натяжением и температурой плавления T_m [7]. Эта зависимость хорошо подтверждается экспериментальными результатами, что проиллюстрировано на рис. 1. На этом рисунке ромбиками обозначены экспериментальные данные для 54 элементов периодической таблицы, взятые из [9,10], а прямой линией — расчет по формуле

$$\sigma = 7.016 \cdot 10^{-4} T_m, \tag{1}$$

где численный коэффициент получен методом регрессионного анализа. Коэффициент корреляции для приведенных экспериментальных данных составляет 0.91. Имеющийся на графике разброс точек связан, очевидно, с неодинаковостью соответствующих экспериментальных условий [9]. Линейная зависимость (1) может быть обоснована в модели Дебая. Для среднего квадрата амплитуды колебаний атома, находящегося в объеме

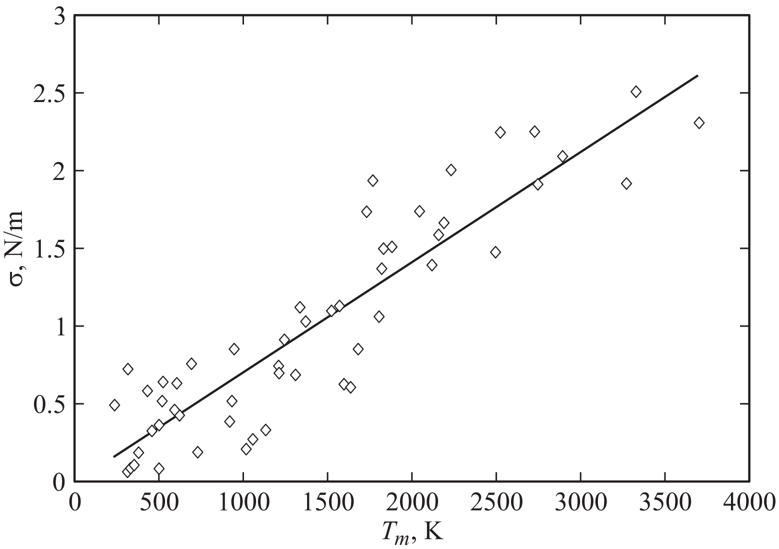

Рис. 1. Коррелятивная зависимость поверхностного натяжения от температуры плавления.

твердого тела, имеем

$$\langle u^2_{(\infty)} \rangle = \frac{9k_B T n_a^{1/3}}{(6\pi)^{2/3} G} \sim \frac{1}{\sigma_{(\infty)}}, \tag{2}$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, n_a — объемная концентрация атомов, G — модуль сдвига, $\sigma_{(\infty)}$ — поверхностное натяжение для плоской поверхности. При записи (2) учитывалось, что натяжение $\sigma_{(\infty)}$, численно равное удельной (приходящейся на единицу площади) работе образования поверхности, пропорционально напряжению механического скола и, следовательно, модулю сдвига. Если зависимость (2) сохраняется для частиц произвольного радиуса R, тогда будет справедливо отношение

$$\frac{\langle u^2_{(\infty)} \rangle}{\langle u^2(R) \rangle} = \frac{\sigma(R)}{\sigma_{(\infty)}}. \tag{3}$$

Выражение для левой части равенства (3) в модели Дебая найдено в работе [2]. Учитывая этот результат, получаем формулу для поверхностного натяжения

$$\sigma(R) = \sigma_{(\infty)} \exp\left\{-\frac{\alpha - 1}{\frac{R}{3h} - 1}\right\}, \tag{4}$$

где h — высота атомного монослоя, α показывает, во сколько раз среднеквадратичное смещение атомов на поверхности отличается от такового в объеме. Значение параметра α обычно изменяется от 2 до 4. Вообще же, надо иметь в виду, что доля поверхностных атомов в сферических частицах размером единицы нанометров достигает более 50%, а их колебания вносят определяющий вклад. С другой стороны, для сферической частицы имеет место уравнение Гиббса–Толмена–Кенига–Бафа [8]

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R} = \frac{\frac{2\delta(R)}{R}\left(1 + \frac{\delta(R)}{R} + \frac{1}{3}\frac{\delta^2(R)}{R^2}\right)}{1 + \frac{2\delta(R)}{R}\left(1 + \frac{2\delta(R)}{R} + \frac{1}{3}\frac{\delta^2(R)}{R^2}\right)}, \tag{5}$$

в котором δ зависит от радиуса R. Интегрируя уравнение (5) и приравнивая полученное выражение к (4), находим

$$2\int\limits_R^\infty \left(\frac{3z^2 + 3z\delta(z) + \delta^2(z)}{3z^3 + 6z^2\delta(z) + 6z\delta^2(z) + 2\delta^3(z)}\right)\frac{\delta(z)dz}{z} = \frac{3h(\alpha - 1)}{R - 3h}. \tag{6}$$

Уравнение (6) представляет собой интегральное уравнение для неизвестной функции $\delta(R)$. Решение уравнения (6) выписывается в явном виде, однако вследствие чрезвычайной громоздкости в данной статье мы его не приводим. Для не слишком малых частиц выполняется условие $R \gg \delta$. В пределе при $R \to \infty$ решение уравнения (6) имеет вид

$$\delta_{(\infty)} = \frac{3h}{2}(\alpha - 1). \tag{7}$$

Из формулы (7) следует, что знак постоянной Толмена определяется отношением среднеквадратичных смещений атомов на поверхности и в объеме частицы. Для изолированных частиц она чаще всего имеет положительный знак. Если малая частица помещена в матрицу и на ее поверхности возникают сильные межатомные взаимодействия, то

$\alpha < 1$ и $\delta < 0$. Такая ситуация, например, наблюдается для частиц индия, помещенных в матрицу из алюминия [2]. Приведем некоторые численные значения постоянной Толмена, рассчитанные по формуле (7): 0.275 nm (Au); 0.5 nm (CdS); −0.15 nm (In в матрице Al); 1.045 nm (In в матрице Fe). Отметим, что точное решение уравнения (5), когда δ не зависит от R, получено в работе [7]. С учетом условия $R \gg \delta$ и формул (7) и (4), а также формулы (4) из работы [7], получается асимптотическое выражение для поверхностного натяжения

$$\sigma(R) = \sigma_{(\infty)} \exp\left\{-\frac{2\delta_{(\infty)}}{R}\right\}. \tag{8}$$

В рамках данной работы обсудим еще один важный вопрос. Он касается возможности рассмотрения поверхностного натяжения при малых радиусах частицы с точки зрения термодинамики. Как правило, в литературе этот вопрос либо совсем не затрагивается, либо, основываясь на классических работах Гиббса (см. [11, с. 255]), указывается на справедливость уравнения (5) вплоть до $R = 0$. По нашему мнению, здесь необходимо принять во внимание равновесные флуктуации поверхностного натяжения. Запишем для энтальпии частицы

$$\Delta H = T\Delta S - V\Delta p + \sigma\Delta\Omega, \tag{9}$$

где S — энтропия, V — объем, p — давление, Ω — площадь. Если в качестве независимых переменных выбрать $\Delta\omega$ и $\Delta\sigma$, то минимальная работа, которую необходимо затратить для обратимого изменения состояния системы при постоянном давлении, будет равна

$$W = \Delta H - T\Delta S - \sigma\Delta\Omega = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)(\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \sigma}\right)(\Delta\sigma)^2\right]. \tag{10}$$

С учетом (10) и распределения Гиббса окончательно получим вероятность термодинамического состояния

$$f \sim \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{(\Delta S)^2}{2k_B T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)\right)\exp\left(-\frac{(\Delta\sigma)^2}{2k_B T}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \sigma}\right)\right). \tag{11}$$

Из формулы (11) следует, что выбранные переменные статистически независимы, т. е. выполняется условие: $\langle \Delta S, \Delta\sigma \rangle = 0$. Сопоставляя (11) с

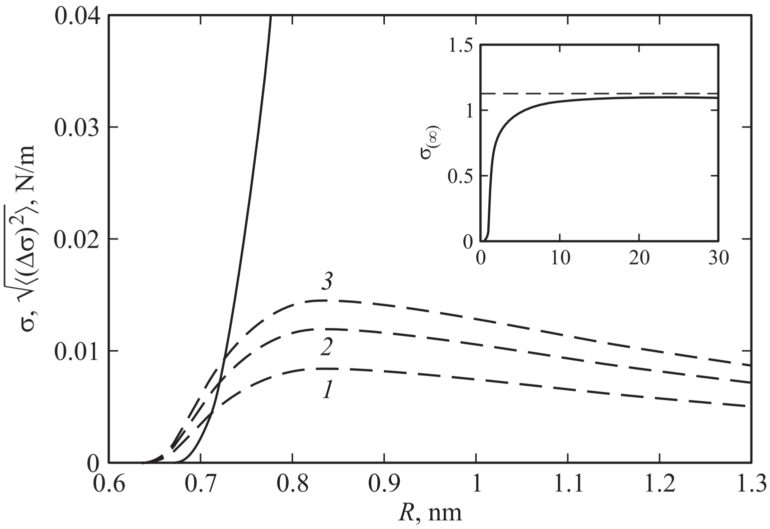

Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения (сплошная кривая) и среднеквадратичного отклонения (пунктирные кривые) от радиуса частицы. Кривые *1–3* построены для температур 100, 200 и 300 K. На вставке показана зависимость поверхностного натяжения от радиуса частицы в более широком диапазоне.

нормальным распределением $f \sim \exp(-x^2/2\langle x^2 \rangle)$, находим флуктуации энтропии и поверхностного натяжения

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = k_B T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\sigma}, \qquad \left\langle (\Delta \sigma)^2 \right\rangle = k_B T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{p,S}. \tag{12}$$

Подставляя (4) во вторую формулу (12), получаем

$$\langle (\Delta\sigma)^2 \rangle = \frac{k_B T \sigma(R) \delta_{(\infty)}}{4\pi R (3h - R)^2}. \tag{13}$$

Из (13) при $R \to \infty$, как и требуется, имеем $\langle (\Delta\sigma)^2 \rangle = 0$. На рис. 2 для Au показаны графики зависимости поверхностного натяжения и его среднеквадратичного отклонения от радиуса частицы. Из проведенных расчетов следует, что при $R \sim 3h$ доминирующими являются флуктуации поверхностного натяжения. Таким образом, приходим к выводу о принципиальной неприменимости в данных условиях понятия поверхностного натяжения. По этой причине часто обсуждаемую в литературе линейную зависимость, следующую из (5) при малых радиусах частицы, едва ли можно считать физически корректной.

Список литературы

[1] *Пул Ч., Оуенс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
[2] *Shi F.G.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. N 5. P. 1307–1313.
[3] *Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю.* // ЖФХ. 2002. Т. 76. В. 11. С. 2073–2077.
[4] *Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю.* // ДАН. 2003. Т. 389. В. 2. С. 211–213.
[5] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 5. С. 924–937.
[6] *Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 2. С. 28–32.
[7] *Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 10. С. 50–55.
[8] *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 284 с.
[9] *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
[10] *Физические* величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
[11] *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.