

Обзор

Обзорная статья

УДК 538:539: 541.124/128:548.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

Поверхностная энергия в микропроводах. Обзор

С. А. Баранов^{1, 2}✉

¹Молдавский государственный университет, Институт прикладной физики,
ул. Алексея Матеевича, 60, Кишинев MD–2028, Молдова

²Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, Тирасполь 33000, Приднестровская Молдавская Республика

Аннотация

Использовано аналитическое решение уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа для расчета поверхностного натяжения микропровода. Методом классической теории нуклеации и в рамках статистической теории плотности получены закономерности для поверхностной энергии цилиндрической частицы. Показано, что в линейном случае оба метода дают близкие результаты. Для нелинейной задачи результаты могут отличаться. Проанализированы аналитические решения уравнений для случая цилиндрическая поверхность для линейной и нелинейной теории Ван дер Ваальса.

Ключевые слова: теория Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа, длина Толмена, теория Ван дер Ваальса, поверхностная энергия, цилиндрическая поверхность

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Молдавского национального проекта и проекта Приднестровского государственного университета имени Шевченко.

Для цитирования: Баранов С. А. Поверхностная энергия в микропроводах. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 484–493. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

For citation: Baranov S. A. Surface energy in microwires. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 484–493. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

✉ Сергей Алексеевич Баранов, e-mail: sabaranov07@mail.ru

© Баранов С. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Исследование наноразмерных эффектов твердых наночастиц чрезвычайно актуально, что определяется интенсивным развитием нанотехнологий [1–3]. Проблемы, связанные с описанием поверхностных эффектов, рассмотрены, например, в ряде монографий [1–9] (список которых можно продолжить), но чрезвычайно сложны и до сих пор не решены окончательно даже для простейших моделей. Поэтому представляет интерес рассмотреть ряд задач хотя бы для простых геометрических поверхностей, например, для цилиндрической поверхности [11–16].

Часто в микро- и наноэлектронике находят применения именно удлиненные наночастицы (ниже рассматриваются твердые наночастицы), которые можно отнести к нанопроволокам или нановискерам (или НП). Подобные материалы зачастую обладают уникальными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами, что и делает в настоящее время возможным применение НП в современных приборах (см., например, [1–3] и цитированную там литературу).

Получение НП является сложной технологической задачей, решение которой может быть облегчено с использованием адекватных теоретических моделей, позволяющих проводить хотя бы элементарное математическое моделирование технологических процессов. Подробно не касаясь технологических проблем получения нитевидных нанообъектов, отметим, что в настоящее время существует огромная возможность их производства на основе широкого круга материалов. В качестве примера перечислим ряд технологий, список которых можно легко расширить. Так, например, для выращивания НП применяют: газофазную эпитаксию, химическое и электрохимическое осаждение, молекулярно-лучевую эпитаксию, метод магнетронного осаждения, лазерную абляцию и др. В последнее время нанопровода стали получать и по технологии Улитовского–Тейлора (см., например, [3]). Одним из наиболее подходящих теоретических методов моделирования для выяснения кинетики и деталей роста НП являются различные виды динамического моделирования. Моделирование позволяет получить информацию не только о кинетике процесса, но и часто рассчитать морфологию ростовой поверхности, а также позволяет учесть пространственно-временные флуктуации, су-

ществующие для кинетики рассматриваемого процесса. Не обсуждая подробно результатов этих исследований, отметим, что они зачастую противоречивы у разных групп исследователей. Кроме того, они не являются хорошо обоснованными для больших систем, а для реальных расчётов всегда существует верхний предел числа частиц в системе, обусловленный разумным временем счета. Это и является главным источником противоречий в результатах моделирования. Если обсуждать конкретно, то, например, некоторые авторы получают отрицательные значения для предельной величины параметра Толмена, в то время как другие предсказывают для подобных систем ее положительные значения. Поэтому, несомненно, представляет интерес как-то систематизировать ранее полученные (более верифицированные) результаты, обоснованные в рамках общих подходов термодинамики и простейших моделей статистической физики (см., например, [1, 2]). Именно содержание этих результатов, как будет показано ниже, позволяет установить некоторые общие закономерности, которые могут быть и отправной точкой для любых модельных расчетов.

Таким образом, цель данной работы – сведение наиболее общих результатов, описывающих нанонуклеацию и ее основные термодинамические параметры, например, такие как поверхностная энергия и соответствующее ей поверхностное натяжение и др., в рамки общих термодинамических результатов, хотя бы для простейшего случая НП. Для выполнения поставленной цели проведем подробный анализ полученных нами ранее результатов, ниже выделим основные задачи в свете этого анализа и приведем ряд новых результатов.

2. Термодинамический подход для цилиндрической частицы

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух объемных фаз с разными плотностями, а также поверхности раздела между ними. В этом параграфе будем использовать результаты монографии [9].

Исходным уравнением является адсорбционное уравнение Гиббса:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu, \quad (1)$$

где Γ – адсорбция, μ – химический потенциал. В целях построения термодинамической модели уравнение (1) детализируется в следующем виде:

$$d\sigma = -\frac{\Gamma}{\Delta\rho} d(\Delta p) = -\delta \left(2 + \frac{\delta}{R} \right) d(\Delta p), \tag{2}$$

$$\mu = \frac{\Delta p}{\Delta\rho}, \Gamma = \frac{\Delta V}{\omega} \Delta\rho,$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей сосуществующих фаз, δ – толщина переходного слоя (длина Толмена), ΔV – объем межфазного переходного слоя толщиной δ .

Объединяя формулы, получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln R} = \frac{\frac{2\delta}{R} + \left(\frac{\delta}{R}\right)^2}{2 + \frac{2\delta}{R} + \left(\frac{\delta}{R}\right)^2}. \tag{3}$$

Уравнение (3) является аналогом хорошо известного уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа (см. [3–9]) для цилиндрической поверхности.

Для решения уравнения (3) вводится безразмерная переменная R/δ . Получаем:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma^{(\infty)}} = - \int_{R/\delta}^{\infty} \left(\frac{2x+1}{2x^3+2x^2+x} \right) dx. \tag{4}$$

Интеграл в (4) находится методом интегрирования рациональных функций (т.е. путем разложения подынтегральной функции на элементарные дроби [9]). Окончательный результат можно представить в виде [9] (см. рис. 1):

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)} R}{\delta} \sqrt{\frac{2}{2\left(\frac{R}{\delta}\right)^2 + 2\frac{R}{\delta} + 1}} \exp \left(-\operatorname{arctg} \left(\frac{1}{1 + 2\frac{R}{\delta}} \right) \right). \tag{5}$$

При $R \gg \delta$ из (5) получаем известный аналог формулы Толмена:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{\delta}{R}}, \tag{6}$$

где параметр Толмена δ должен совпадать со знаком радиуса кривизны R поверхности (т.е. $\delta > 0$).

В монографии [9] (в предположении малости эйлеровой кривизны) получена более общая формула для поверхностного натяжения произвольно искривленной поверхности как функции двух главных радиусов кривизны.

В случае $R \ll \delta$:

$$\sigma / \sigma^{(\infty)} \sim 0.645(R/\delta)$$

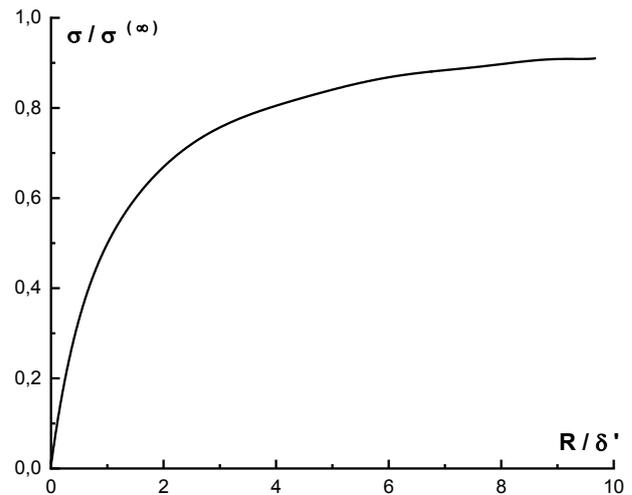


Рис. 1. График функции решения (5) (см. [9])

из (5) следует формула Русанова [6, 9] для цилиндрической частицы.

3. Линейная теория

Рассмотрим вначале линейную теорию, предложенную в [9], которая поможет подсказать выбор уравнения Ван-дер-Ваальса. Примем в качестве получаемой функции величину, пропорциональную объемной плотности фрагментов частиц $n(x)$, из которых строится цилиндрическая частица. Тогда в линейном приближении можно получить простое уравнение, которое, что важно, аналитически решается [9]:

$$n'' + \frac{n'}{r} - \frac{1}{\delta^2}(n-1) = 0, \tag{7}$$

где r – координата радиуса наноцилиндра. В нашем выборе уравнения заранее нормирована величина объемной плотности частиц $n(0)$ в центре на единицу, что не принципиально, но очень удобно в дальнейшем.

Функцию $n(x)$ (введем безразмерную переменную $x = r/\delta$), пропорциональную функции объемной плотности, обозначим $N(x)$ (см. ниже).

Используется частное физическое решение (7), которое имеет вид [9]:

$$n(x) = cK_0(x), \tag{8}$$

где $K_0(x)$ – модифицированная функция Бесселя.

Найдем реальную физическую величину, называемую нормированной функцией объемной плотности частиц $N(r/\delta)$.

Для нее граничные условия можно написать:

$$\begin{aligned} N(r/\delta) \rightarrow n(0) \equiv n(R) &= 1, \\ N(+\infty) \rightarrow n(+\infty) &= 0. \end{aligned} \tag{9}$$

Используя решение (8) и условия (9), получим:

$$N(r/\delta) = \begin{cases} 1, & r \leq R, \\ \frac{K_0(r/\delta)}{K_0(R/\delta)}, & r > R, \end{cases} \quad (10)$$

что графически представлено на рис. 2.

Используя (10) в [9] получено уравнение:

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln x} = \frac{1}{x \{K_0(x) / K_1(x_0) + 1\}}. \quad (11)$$

Если $x \gg 1$:

$$\frac{K_0(x)}{K_1(x_0)} \rightarrow 1,$$

Получаем:

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln x} = \frac{1}{x + 1},$$

откуда следует формула Толмена (6).

В случае $x \ll 1$:

$$\frac{K_0(x)}{K_1(x)} \approx x \ln \frac{2}{\gamma x},$$

где $\gamma = 1.781$, и

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln x} = \frac{1}{x \ln \frac{2}{\gamma x} + 1}.$$

Как следует из графика (рис. 2), можно считать, что возникающий наноцилиндр достигает термодинамически равновесных размеров $R \sim \delta$ (с относительной объемной плотностью составляющих ее фрагментов, равной единице). Этот равновесный размер $\sim \delta$ в теории

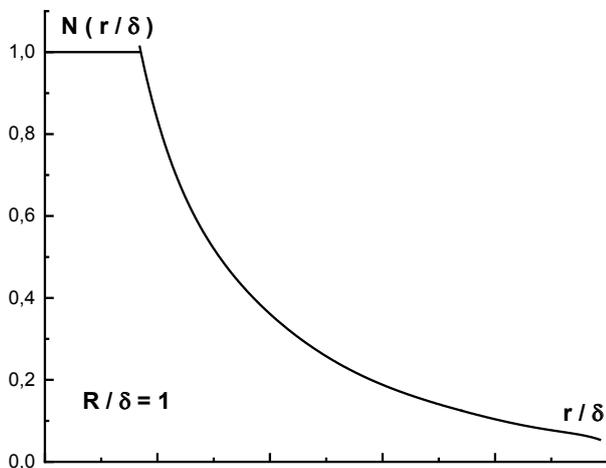


Рис. 2. Вид плотности объемной функции $N(r/d)$ (10)

Кана–Хилларда–Хилерта определен в [7, 10–15]. Вокруг равновесного размера $R \sim \delta$, существует «атмосфера» из объемной плотности компонент наночастицы (или разряженных фрагментов наночастицы) – $N(r/\delta)$, которая асимптотически приближается к нулю только в пределе $r/\delta \rightarrow \infty$, т. к. в данном случае силы не короткодействующие.

Этот модельный результат физически означает то, что равновесный наноцилиндр (твердая фаза) окружен бесконечной «атмосферой» ее фрагментов. Следовательно, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами в представленном здесь приближении не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации (КТН).

В предыдущем параграфе показано, что для описания зависимости поверхностного натяжения от параметра Толмена δ используется дифференциальное уравнение, которое является уравнением Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа (Gibbs–Tolman–Koenig–Buff), или ГТКБ. Очевидно, что представленная здесь линейная теория, основанная на линейной зависимости плотности от координаты (уравнение (7)) находится в соответствии с теорией ГТКБ [9] и, соответственно, с классической теорией нуклеации.

4. Нелинейная теория

Перейдем к нелинейному аналогу дифференциального уравнения (7). Введем некоторую область взаимодействия D , актуальную для нанонуклеации (радиус корреляции).

Так как нам не известно дифференциальное уравнение, мы вправе предложить простейшую модель ее, такую, чтобы она в пределе совпадала с моделью, применяемой для линейной теории (есть соответствие между линейной теорией и КТН).

Тогда, основываясь на предыдущем уравнении (7), моделировать нелинейное уравнение можно следующим образом:

$$n_1'' + \frac{1}{r} n_1' + \frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\} = 0, \quad (12)$$

где $n_1(r)$ – функция, аналогичная функции $n(r)$, но уже для нелинейной задачи.

Выбор функции в виде $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, несомненно, содержит некоторый произвол для моделирования неизвестного функционала. Однако,

если разложить экспоненту $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, то мож-

но получить уравнение (7).

С другой стороны, на наш взгляд, функция $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$ моделирует короткодействующую силу взаимодействия фрагментов, которая возникает в модели N -размерного фрактального кластера [12].

Физическое решение (с учетом нормировки) представляется в виде:

$$n_1 = 2 \ln[1 - X_1^2], \tag{13}$$

где (см. ниже):

$$X_1 = r / (2\sqrt{2}\delta_1). \tag{14}$$

Отметим, что мы выбрали решение, удовлетворяющее условиям:

$$n_1(0) = n_1'(0) = 0.$$

Введено соответствие между радиусом D и параметром Толмена δ_1 :

$$\int_0^\infty \frac{2\pi r dr}{1 + (r^2) / (8\delta_1^2)} = 8\pi\delta_1^2 = \pi D^2, \tag{15}$$

откуда получено, что

$$D = 2\sqrt{2}\delta_1. \tag{16}$$

Это означает, что радиус и длина Толмена связаны представленным здесь соотношением (16). Коэффициент связи этих величин, естественно, имеет модельный характер, но мы можем утверждать, что по порядку величины $D \sim \delta_1$.

Функцию объемной плотности частиц можно теперь представить в виде:

$$N = 1 + 2 \ln[1 - X_1^2]. \tag{17}$$

Отметим, что никакого аналитического соответствия между решениями (10) и (17) не отмечается. Для убедительности приведем график решения (17), который представлен на рис. 3.

Различие решений линейной и нелинейной задачи (рис. 2 и 3) принципиально. В первом случае, как уже отмечалось, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами ($R \sim \delta$) не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации (КТН). В случае нелинейной задачи (уравнение (12)) рост размеров зародыша принципиально ограничен, что будет обсуждено ниже.

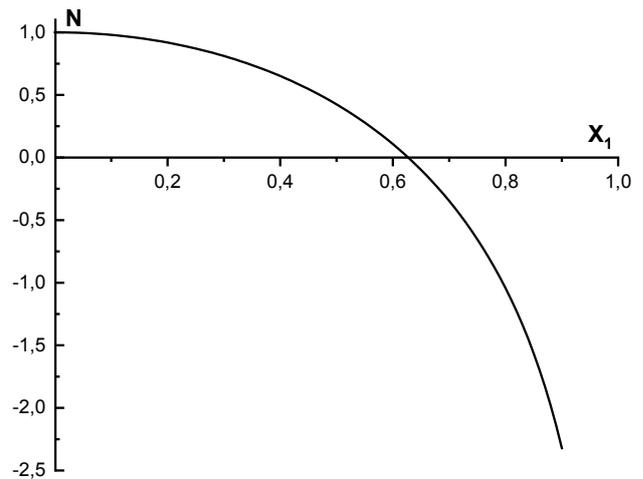


Рис. 3. График функции (17), полученной из решения (13). Физический смысл имеет только решение для N , когда эта функция больше или равна нулю

5. Поверхностная энергия для нанопроводов

Если размеры капли соизмеримы с длиной Толмена, то возникает проблема аддитивного выделения поверхностной энергии от объемной части энергии. Возможно, что именно неравномерные подходы к данной задаче и приводят в ряде случаев к результатам с отрицательной величиной длины Толмена.

Альтернативным способом построения теории в данном случае является использование модельного профиля плотности в концентрационном виде теории Ван-дер-Ваальса (см., например, [16]). Данная теория была в обобщенном виде предложена также и Л. Д. Ландау для описания фазовых переходов. Отметим, что все эти теории стали теоретической базой для серии работ Кана и Хилларда. Ниже использован вариант теории, близкий к теории В. Л. Гинзбурга, Л. Д. Ландау и А. А. Абрикосова.

Рассмотрим частный случай применения данных теорий, когда зародыш конденсированной фазы имеет форму длинного цилиндра. Используем цилиндрическую систему координат, для которой характеристическая спиновая функция [16] представляется угловой функцией $\theta(\rho)$ относительно оси цилиндра z . Физическая интерпретация спиновой функции отличается от интерпретации концентрационной плотности, но в духе теории Ландау можно считать, что эти величины одинаково являются параметрами порядка. В нашем случае этот параметр порядка характеризует энергетическое состояние (атома) в наночастице как функцию ради-

уса основания цилиндра. Свободная энергия в данной модели имеет вид [16]:

$$H_{g,c} = \frac{A}{2} \left[\theta'^2 + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \right], \quad (18)$$

где $\theta(r)$ – угол между осью цилиндра и вектором намагниченности; r – радиальная координата. Таким образом, в отличие от предыдущей трехмерной задачи рассмотрим здесь двумерную задачу. Решение трехмерной задачи сводится, как известно, к численным методам, и мы это осуществим в другой работе.

Модельная кинетическая энергия в (18) – это классический аналог обменной энергии в модели Гейзенберга для двумерного пространства в континуальном приближении, что соответствует в нашем случае модели бесконечного цилиндра. Можно считать, что кинетическая энергия в (18) совпадает по форме с кинетической энергией некоторой квазичастицы (в цилиндрических координатах). Данный факт не случаен и связан с тем, что рассматриваемая модель допускает точные аналитические решения в виде квазичастиц – нелинейных волн, которые называются инстантонами (или скирмионами [16]). Отметим также, что данные квазичастицы в нашем случае являются не динамическими частицами, а топологическими образованиями. Поэтому под кинетической энергией в нашем случае подразумевается виртуальная кинетическая энергия топологического инстантона.

Рассматриваемая далее теория является масштабно инвариантной, что и позволяет ввести относительную координату:

$$\rho = \frac{r}{R_c}, \quad (19)$$

где R_c – равновесный радиус капли. Теперь рассмотрим топологическое пространство как исходную каплю. Тогда будет иметь место условие $0 \leq \rho \leq 1$. Предложенная континуальная модель энергии (18), по существу, представляет собой модель Гейзенберга, в которой взаимодействующие спины имеют смысл энергетических состояний частиц, связанных с постоянным обменным взаимодействием A (с размерностью для обменной энергии Дж/м).

Используя (18), несложно получить уравнение Эйлера–Лагранжа:

$$\theta''(\rho) + \frac{\theta'(\rho)}{\rho} - \frac{\sin \theta \cos \theta}{\rho^2} = 0. \quad (20)$$

Для простоты достаточно использовать лишь частное решение этого уравнения, описывающее процесс нуклеации при простых граничных условиях:

$$\theta(\rho) = \begin{cases} \pi, & \rho = 0, \\ \frac{\pi}{2}, & \rho = 1. \end{cases} \quad (21)$$

Решение задач (20), (21) имеет простой вид:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{1}{\rho}, \quad (22)$$

что удобно для дальнейшего анализа.

Введем модельную поверхностную энергию так, чтобы получить уравнения Эйлера–Лагранжа также для масштабно инвариантной теории:

$$\theta_a''(\rho) + \frac{\theta_a'(\rho)}{\rho} - \frac{a^2 \sin \theta_a \cos \theta_a}{\rho^2} = 0, \quad (23)$$

где a^2 представляет собой отношение энергии анизотропии к константе обменного взаимодействия A . Параметр a^2 определен в [16]:

$$a^2 = \frac{B}{A} + 1, \quad (24)$$

где также дано определение функции анизотропии:

$$\frac{B \sin^2 \theta_a}{2\rho^2}, \quad (25)$$

где B – положительная энергетическая величина, размерность которой совпадает с A .

Для согласования с предыдущим решением будем считать, что в (23) при $B = 0$ анизотропия отсутствует, а при $B > 0$ – возникает. Решение уравнения (23) имеет вид:

$$\tan\left(\frac{\theta_a}{2}\right) = \frac{1}{\rho^a}. \quad (26)$$

Отметим, что решения (22) и (26) аналитически сшиваются, поэтому индексы далее будем опускать. Рассмотрим одно общее решение (26). График этого решения представлен на рис. 4.

Несложно показать, что функция $\theta(\rho)$ при $a = 1$ и $0 < \rho \leq 1$ не имеет точки перегиба. Такая точка появляется только при $a > 1$. Это означает, что поверхностный слой в нашей модели может существовать только при $a > 1$. В данном случае в качестве поверхностного слоя можно выбрать некоторый объем, энергия которого будет составлять поверхностную энергию цилиндрической частицы. Для определенности предпо-

ложим, например, что поверхностный слой начинает четко проявляться со значения $a > 4$. Таким образом, будем считать, что если $a = 1$, то в системе отсутствует анизотропия, и длина Толмена фактически совпадает с размерами капли. Если $a \gg 1$, то в предложенной модели специфическая анизотропия превышает обменное взаимодействие, и в капле появляется параметр – длина Толмена, характеризующий размер межфазной области. Случай $a < 1$ соответствует отрицательной поверхностной энергии (на рис. 4 этот случай представлен для $a = 0.5$) и в настоящей статье подробно не рассматривается, поскольку ассоциируется с неустойчивостью конденсированной фазы.

Можно оценить изменение свободной энергии от центра частицы до ее поверхности. Это позволит дать физическую интерпретацию введенных нами параметров модели и сопоставить их с традиционными энергетическими характеристиками, которые используются для описания процесса нуклеации.

Рассмотрим сначала послойное изменение данной свободной энергии цилиндрической капли. Еще раз вернемся к формуле для энергии, которую мы использовали для получения уравнения движения. Она имеет вид: $E(\rho) = T + U$. Учитывая здесь решение (26), получим, что кинетическая энергия равна потенциальной: $T = U$. Этот важный результат для замкнутой динамической системы связан с теоремой вириала для финитного движения, а в нашем случае является проверкой правильности подхода к решению задачи. Для полной энергии имеем:

$$E(\rho) = T + U = 4A \left(\frac{a}{\rho} \right)^2 \frac{\rho^{2a}}{(1 + \rho^{2a})^2}. \tag{27}$$

Из (27) следует, что при $a = 1$ и $\rho \rightarrow 1$ выполняется равенство $E(\rho) = A$. В случае, когда $B > 0$, энергия поверхности цилиндра стремится к $Aa^2 - B$, и этот предел будет тем резче, чем больше величина B . Следовательно, именно данный параметр B можно ставить в соответствие с параметром удельной термодинамической поверхностной энергии, который фигурирует в термодинамических теориях с оговоркой, что размерность этих энергий различна.

Резкое возрастание свободной энергии (см. рис. 5) в зависимости от параметра a отождествляется с фазовым переходом, который происходит в системе в случае возникновения бесконечно малой анизотропии. Для нахождения

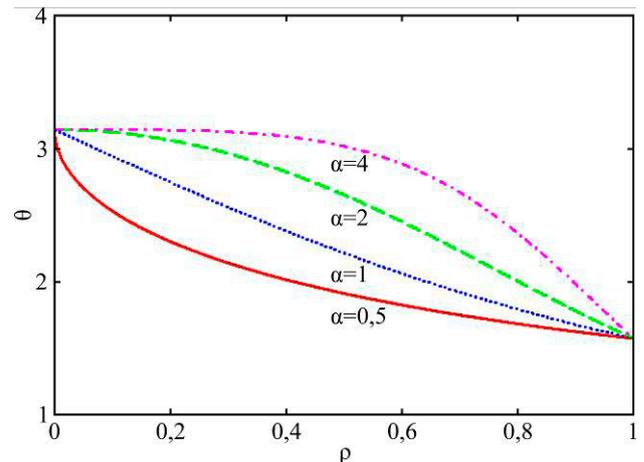


Рис. 4. Графики решения (26) при различных значениях параметра a

полной энергии частицы, отнесенной к единице длины цилиндра, необходимо взять интеграл от $E(\rho)$ по объему цилиндра. Приведем сначала качественный анализ модели. Сразу заметим, что для частного случая $a = 1$ и $B = 0$ данный интеграл должен равняться A (с точностью до множителя). Тогда другой энергии в системе нет; A здесь представляет собой единственную модельную внутреннюю энергию системы. В ином предельном случае достаточно большой величины a , чтобы полная энергия стремилась к энергии анизотропии B . В общем случае полная удельная энергия (приходящаяся на единицу длины цилиндра) будет равна:

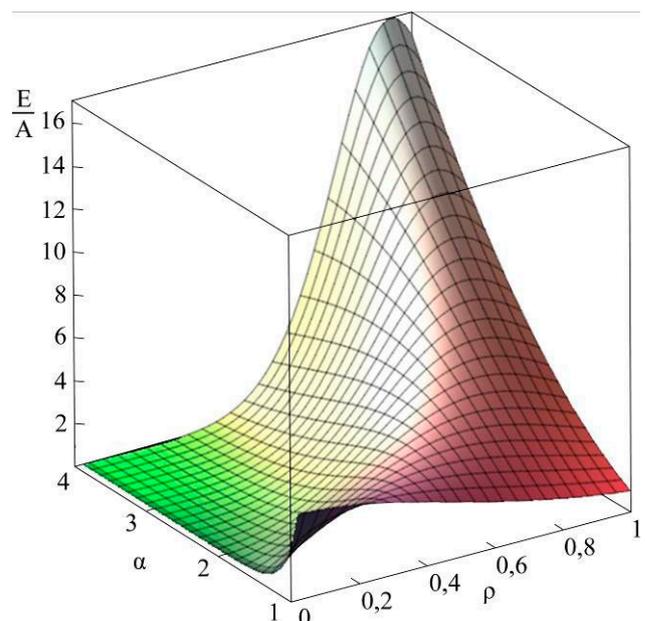


Рис. 5. Трехмерная зависимость энергии от параметров a и ρ

$$W = 2\pi \int_0^1 E(\rho) \rho d\rho = 8\pi a^2 A \int_0^1 \frac{\rho^{2a-1} d\rho}{(1 + \rho^{2a})^2} = 2\pi a A. \quad (28)$$

В теории Кана и Хилларда энергия активационного барьера пропорциональна среднему геометрическому двух энергетических параметров: $E_c \sim \sqrt{AB}$. Теория Кана и Хилларда, в отличие от предлагаемой здесь теории, не является масштабно инвариантной, и величина B имеет размерность Дж/м³. В нашем случае интегральная формула, получаемая из (28) для энергии активации, имеет такой же вид, то есть можно говорить о совпадении этих теорий при вычислении средней энергии активации (в единице объема). Таким образом, приходим к выводу о том, что предложенная теория качественно совпадает с теорией Кана и Хилларда.

6. Заключение

С уменьшением размеров конденсированной фазы увеличивается относительная доля поверхностных атомов, поэтому возрастает влияние межфазных границ раздела. При этом размерная зависимость поверхностного натяжения обусловлена длиной Толмена, то есть фактически толщиной межфазного (переходного) слоя. Особенно это проявляется в наночастицах, радиус которых составляет единицы – десятки нанометров.

В заключительном параграфе получены результаты, связанные с градиентной теорией Ван-дер-Ваальса, которые можно резюмировать следующим образом. Если в образовании наночастицы присутствует только одна форма энергии, которая выступает в роли обменного взаимодействия A , то аддитивное разделение энергий системы на поверхностную энергию и энергию объема наночастицы в рамках предложенной модели делать некорректно. Однако в этом случае можно было бы ввести среднюю энергию всей наночастицы и из простых геометрических соображений получить линейную формулу Русанова для поверхностной энергии. Обычно формула Русанова считается достаточно универсальной. Этот факт не подтверждается в условиях усложнения нашей модели энергией анизотропии.

Введенное в теорию понятие энергии анизотропии в виде предложенной модели по типу модифицированного потенциала Рапини приводит к возникновению поверхностной энергии. Отметим, что в обычном потенциале Рапини отсутствует множитель вида $1/\rho^2$ [16]. Энергия ани-

тропии может приобрести смысл энергии двойного электрического слоя (в электрохимии), причем при создании очень маленьких равновесных частиц с дифференцированной поверхностной энергией необходимо увеличивать электроемкость наносистемы, где образуется данная наночастица. Это позволяет предположить наличие возможности эффективного управления процессом нанонуклеации.

Основным результатом, объединяющим все части работы, можно считать получение профиля поверхностной энергии от термодинамических параметров системы, который позволяет в определенной мере расширить представления о капиллярных явлениях в наносистемах.

Вопрос о длине Толмена, которая определяет размерный эффект поверхностного натяжения и область применимости теории, заслуживает отдельного рассмотрения. Согласно термодинамическому определению, длина Толмена численно равна расстоянию между эквимолекулярной поверхностью и поверхностью натяжения [4, 5]:

$$\delta = z_e - z_s, \quad (29)$$

где z_e и z_s – задают положения эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения на одной общей полуоси. Эквимолекулярная поверхность соответствует условию $\Gamma = 0$. Разделяющая поверхность, для которой справедливо уравнение Лапласа, является поверхностью натяжения. Поверхность натяжения, как правило, принимается за истинную разделяющую поверхность.

Эквимолекулярная поверхность и поверхность натяжения всегда расположены внутри межфазного переходного слоя, поэтому за максимальное значение длины Толмена δ можно принимать толщину этого слоя. Для не слишком малых капель длину Толмена допустимо считать постоянной величиной, относящейся к плоской поверхности. По определению длина Толмена для плоской разделяющей поверхности равна:

$$\delta = \frac{\Gamma}{\Delta n}, \quad \Delta n = n_1 - n_2, \quad (30)$$

где $n_{1,2}$ – объемные плотности равновесно сосуществующих фаз. Встречаются противоречивые сведения о численных значениях и даже знаке длины Толмена. Из (30) следует, что знак δ зависит от знака гиббсовской адсорбции на поверхности натяжения. Определить знак длины Толмена можно, если воспользоваться известной формулой для профиля распределения плотности в плоской межфазной области:

$$n(z) = \frac{n_1 + n_2}{2} - \frac{\Delta n}{2} \operatorname{th} \left(\frac{z}{z_0} \right), \quad \Delta n > 0, \quad (31)$$

где z – координата; z_0 – параметр, характеризующий наклон профиля распределения плотности. Формула (31) задает симметричный относительно точки $z = 0$ профиль распределения плотности. Более плотная и менее плотная фазы расположены на положительной и отрицательной полуосях. Для адсорбции имеем:

$$\Gamma = \int_{z_i}^{\infty} [n(z) - n_1] dz + \int_{-\infty}^{z_i} [n(z) - n_2] dz, \quad (32)$$

где z_i задает положение произвольной разделяющей поверхности. Интегрирование (32) с учетом (31) дает:

$$\Gamma = z_i \Delta n. \quad (33)$$

Для эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения:

$$z_i = 0 \text{ и } z_i = z_s,$$

поэтому из (30) и (32) для длины Толмена находим:

$$\delta = z_s, \quad (34)$$

где z_s отсчитывается от начала координат, то есть от середины профиля. Формула (34) позволяет заключить, что знак длины Толмена зависит от того, где расположена поверхность натяжения. Если поверхность натяжения находится вблизи плотной фазы (что, по нашему мнению, наиболее естественно), то длина Толмена будет положительной. Перемещение поверхности натяжения в область менее плотной фазы относительно эквимолекулярной поверхности меняет знак δ на отрицательный.

Отметим, что для определенных термодинамических систем параметр Толмена можно считать отрицательным, но данный случай здесь не рассматривается.

Для малой капли радиусом r условие устойчивости имеет вид $(\partial \sigma / \partial r)_{T,p} > 0$. Из этого следует, что функция $\sigma(r)$ должна быть возрастающей и для капли необходимо выполнение условия $\delta > 0$.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Dubrovskii V. G. Nucleation theory and growth of nanostructures. In: *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2014. pp. 1–73. https://doi.org/10.1007/978-3-642-39660-1_1
2. Vosel S. V., Onischuk A. A., Purtov P. A., Tolstikova T. G. Classical nucleation theory: account of dependence of the surface tension on curvature and translation-rotation correction factor. In: *Aerosols Handbook. Measurement, Dosimetry, and Health Effects*. L. S. Ruser and Naomi H. Harley (Eds.). London, New-York, Washington: CRC Press Boca Raton; 2012. pp. 503–528. <https://doi.org/10.1201/b12668-24>
3. Baranov S. A. *An engineering review about micro-wire*. Lambert, Academic publishing; 2017. 42 p.
4. Оно С., Кондо С. *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях*. М.: Иностранная литература; 1963. 284 с.
5. Роулинсон Дж. С., Уидом Б. *Молекулярная теория капиллярности*. М.: Мир; 1986. 376 с.
6. Русанов А. И. *Лекции по термодинамике поверхностей*. СПб: Лань, 2013. 240 с.
7. Ролдугин В. И. *Физикохимия поверхности*. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект»; 2008. 568 с.
8. Магомедов М. Н. *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах*. М.: Физмат. лит., 2010. 544 с.
9. Рехвиашвили С. Ш. *Размерные явления в физике конденсированного состояния и нанотехнологиях*. Нальчик; 2014. 250 с.
10. Baranov S. A. Surface energy of micro- and nanowire. *Annals of Advances in Chemistry*. 2023;7(1): 025–030. <https://doi.org/10.29328/journal.aac.1001039>
11. Baranov S. A. Surface energy for nanowire. *Annals of Mathematics and Physics*. 2022;5(2): 81–86. <https://doi.org/10.17352/amp.000043>
12. Baranov S. A., Dikusar A. I. Kinetics of electrochemical nanonucleation upon induced codeposition of iron-group metals with refractory metals (W, Mo, Re). *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2022;58 (5): 429–439. <https://doi.org/10.3103/s1068375522050027>
13. Baranov S. A. Non-classical cluster formation in mineralogy. *Aspects in Mining & Mineral Science*. 2022;10(2): 1128–1130. <https://doi.org/10.31031/amms.2022.10.000732>
14. Baranov S. A. Surface energy and production micro- and nanowire. *Journal of Nanosciences Research & Reports*. 2022;4(4): 1–4. [https://doi.org/10.47363/jnsrr/2022\(4\)142](https://doi.org/10.47363/jnsrr/2022(4)142)
15. Baranov S. A. The surface tension problem for micro- and nanowire. *Moldavian Journal of the Physical Scinces*. 2022;21(1): 78–85. <https://doi.org/10.53081/mjps.2022.21-1.08>

16. Baranov S. A., Rekhviashvili S. Sh., Sokurov A. A. Some problems of simulation of the thermodynamic properties of droplets. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2019;55(3): 286–293. <https://doi.org/10.3103/s1068375519030025>

Информация об авторе

Сергей Алексеевич Баранов, д. ф.-м. н., в. н. с. Молдавского государственного университета, Института прикладной физики, лаборатории электрической и электрохимической обработки материалов (Кишинев, Молдова); доцент Приднестровского госуниверситета им. Т. Г. Шевченко (Тирасполь, Приднестровская Молдавская Республика).

sabaranov07@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 25.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.