

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПРОБЛЕМЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ

© 2004 В.М. Самсонов, В.А. Хашин

Тверской государственной университет

Поступила в редакцию 12.10.07

Рассмотрен термодинамический подход к проблеме фазового состояния наночастиц, основывающийся на анализе размерной зависимости термодинамических параметров малых объектов, прежде всего температуре плавления и поверхностного натяжения. Сделан вывод о том, что при размерах, меньших некоторого характерного (критического) радиуса наночастицы уже не представляют автономную термодинамическую фазу.

Среди разнообразных применений нанонауки [1] можно выделить два основных направления: 1) использование отдельных наночастиц, например, в качестве элементов в нанoeлектронике; 2) получение и применение наноструктурных материалов, в которых, по крайней мере, одна из фаз находится в ультрадисперсном состоянии. Системы такого типа, например эвтектические сплавы, уже известны и находят применение. Развитие исследований в области нанонауки открывает новые перспективы получения наноструктурных материалов. Перспективы практического применения наносистем связаны с проблемой их фазового состояния. Например, рабочий температурный интервал нормального функционирования полупроводниковых элементов будет ограничиваться их температурой плавления. Следует при этом отметить, что применение к наночастицам и наносистемам понятий термодинамики, в том числе температуры плавления, требует особого обоснования.

Наиболее общее возражение против применения методов термодинамики к наночастицам сводится к тому, что законы термодинамики применимы лишь к макроскопическим системам, т.е. системам, содержащим большое число молекул или атомов. Однако, как отмечал А.И. Русанов еще в 60-х гг. [2,3], термодинамика должна применяться, не к отдельно взятому малому объекту, а к высокодисперсной системе в целом, которая в полной мере отвечает определению макроскопической термодинамической системы. Совокупность одинаковых, в том или ином приближении, наноразмерных элементов можно рассматривать как предельный случай высокодисперсной системы с не взаимодей-

ствующими частицами диспергированной фазы и нулевой плотностью дисперсионной среды. Возможность применения методов термодинамики к наносистемам отмечена и в недавней работе А.И. Русанова [4]. В нашей работе [5] обосновывается возможность применения к наночастицам метода поверхностных фаз Гиббса. Альтернативный вариант термодинамического рассмотрения очень малых объектов был предложен Т. Хиллом [6].

Несмотря на возможность применения термодинамики к наносистемам, проблема использования понятий термодинамики, в частности понятия термодинамической фазы, является далеко не тривиальной. Еще в 70-х гг. И.В. Тананаев развивал восходящую к Оствальду концепцию, согласно которой очень малые объекты следует рассматривать как особое агрегатное состояние вещества. Однако такое утверждение будет обоснованным лишь в том случае, если указано свойство, по качественному изменению которого можно судить об изменении фазового состояния. Очевидно, к таким свойствам относятся прежде всего термодинамические параметры частицы, в частности температура плавления и поверхностное натяжение.

На Рис. 1 представлены размерные зависимости для температуры плавления T_m частиц алюминия, найденные как по известной формуле Томсона

$$\lambda_0 \frac{T_0 - T_m}{T_0} = \frac{2\gamma_{sl}}{R} v_s, \quad (1)$$

так и с использованием предложенной нами метастабильной модели равновесия между кристаллическим ядром и оболочкой расплава [7]. В (1) T_0 – макроскопическая температура фазового перехода,

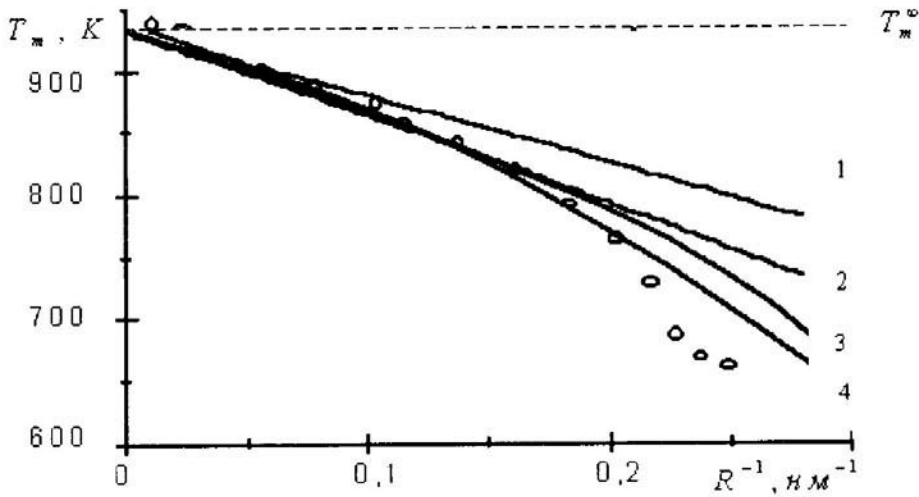


Рис. 1. Зависимость температуры плавления частиц алюминия от их обратного радиуса R^{-1} : 1 – формула Томсона (1), 2 – наша теория [7], 3 – наши расчеты с учетом температурной зависимости поверхностного и межфазного натяжений, 4 – расчеты с учетом температурной зависимости σ и наличия оболочки расплава толщиной 1 нм. Точки отвечают экспериментальным данным [8].

R – радиус частицы, λ_0 – макроскопическая температура плавления, γ_{sl} – межфазное натяжение на границе между кристаллом и собственным расплавом, v_s – удельный объем твердой фазы. Учет температурной зависимости межфазного натяжения и поверхностного натяжения расплава, а также необходимости наличия оболочки расплава конечной толщины для экспериментальной фиксации момента плавления позволяет объяснить нелинейность зависимости $T_m(R^{-1})$. Однако, основным фактором, приводящим к понижению температуры плавления частицы, по сравнению с макроскопической температурой плавления T_0 , является дополнительное капиллярное давление $2\gamma_{sl}/R$, фигурирующая в правой части классического уравнения Томсона (1). Характерный размер $R_c^{(m)}$, при котором начинает заметно проявляться размерная зависимость температуры плавления, составляет 10-20 нм.

К сожалению, ни одна из существующих теорий, в том числе наша теория [7] не объясняет резкий спад T_m на экспериментальной зависимости (Рис. 1) при $R \approx 5$ нм. По-видимому, этот спад и наличие точки перегиба на зависимости $T_m(R^{-1})$ объясняется проявлением размерной зависимости межфазного натяжения γ_{sl} .

К настоящему времени на основе термодинамической теории возмущений нами исследовалась размерная зависимость поверхностного натяжения как нанокapель, так и нанокристаллов [9,10].

Для наночастиц поверхностное натяжение γ интерпретируется как работа образования малого объекта в расчете на единицу площади выбранной разделяющей поверхности. При выборе эквимолекулярной разделяющей поверхности, γ совпадает с удельной свободной поверхностной энергией σ . Согласно [5,9,10], размерную зависимость удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) можно аппроксимировать двумя прямолинейными участками

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & \text{при } R < R_c^{(\sigma)} \\ \sigma_\infty, & \text{при } R \geq R_c^{(\sigma)} \end{cases}, \quad (2)$$

где σ_∞ – макроскопическое значение поверхностного натяжения, $R_c^{(\sigma)}$ – характерный (критический) радиус, определяемый по размерной зависимости параметра σ . Без конкретизации величины критического радиуса $R_c^{(\sigma)}$ линейная формула $\sigma = KR$ была предложена А.И. Русановым еще 60-х гг. прошлого столетия [2]. В соответствии с результатами наших расчетов, $R_c^{(\sigma)} \approx (0.5-1.0)$ нм для молекулярных систем, а для нанокapель металлических расплавов $R_c^{(\sigma)} \approx 4$ нм. Аппроксимация вида (2) с тем же значением $R_c^{(\sigma)}$ применима и к межфазному натяжению на границе между кристаллом и собственным расплавом (расчеты были проведены для кристаллического ядра алюминия, окруженного оболочкой собственного расплава). Примечательно, что значение $R_c^{(\sigma)} \approx 4$ нм хорошо коррелирует с величиной радиуса частицы алю-

миния $R \approx 5$ нм, при котором эксперимент [8] демонстрирует резкий спад температуры плавления и наличие точки перегиба на зависимости $T_m(R^{-1})$. Таким образом, этот излом должен объясняться проявлением размерной зависимости поверхностного и межфазного натяжений.

С физической точки зрения резкий спад при $R < R_c^{(\sigma)}$ свидетельствует о том, что частицы уже не содержат "сердцевин", отвечающей по своим свойствам соответствующей массивной фазе (твердой или жидкой). В работе [11] нами была выдвинута концепция, согласно которой $R = R_c^{(\sigma)}$ отвечает специфическому фазовому переходу гетерогенной термодинамической системы в систему, гомогенную с термодинамической точки зрения, но микрогетерогенную на структурном уровне. Иными словами, при $R < R_c^{(\sigma)}$ включения уже не представляют самостоятельную термодинамическую фазу. Очевидно, именно величина $R_c^{(\sigma)}$ должна рассматриваться в качестве критерия перехода наночастиц в особое состояние, хотя неавтономный характер таких частиц не позволяет рассматривать их в качестве особого агрегатного состояния вещества.

Размерная зависимость поверхностного натяжения, в частности наличие на ней линейного участка $\sigma = KR$ тесно связана с проблемой стабильности наночастиц. В работах [12,13] нами было показано, что металлические наночастицы размером 3-5 нм должны быть стабильными. В настоящее время приходится сталкиваться с несколько предвзятым мнением, что наночастицы отвечают неравновесным, нестабильным и невоспроизводимым системам. Учитывая разнообразие наносистем, такое мнение, в некоторых случаях, может

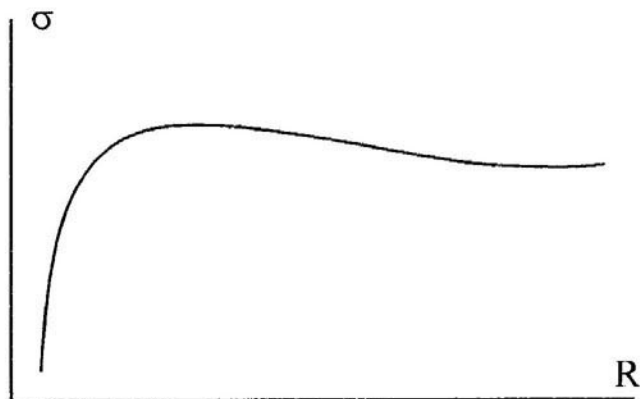


Рис. 2. Качественный вид размерной зависимости поверхностного натяжения, отвечающий наличию максимума.

быть вполне оправданным, например, применительно к докритическим зародышам. Однако, в целом, развитие супрамолекулярной химии [14] полностью опровергает такую точку зрения.

В работе А.К. Щекина и Т.А. Быкова [15] на основе метода функционала плотности получена размерная зависимость поверхностного натяжения капель несколько иного вида: эта зависимости имеет слабо выраженный максимум при переходе к асимптотическому (макроскопическому) поверхностному натяжению (рис 2). Слабо выраженный максимум не является принципиальным для рассмотрения проблемы стабильности наночастиц, однако он качественно изменяет вид размерной зависимости поверхностного натяжения при больших R . В частности, такой максимум приводит к отрицательному значению параметра δ (толменной длины) в известной формуле Толмена [16]

$$\sigma = \sigma_{\infty} (1 - 2\delta/R).$$

В соответствии с отмеченным выше, было целесообразно для рассмотрения размерной зависимости поверхностного натяжения воспользоваться еще одним подходом, не связанным с термодинамической теорией возмущения. Детальное рассмотрение этого подхода, который основывается на нахождении потенциала самосогласованного поля для молекул находящихся в малой капле, выходит за рамки данной работы. Преимуществом данного подхода является возможность нахождения локальной плотности в отрелаксированном малом объекте и учета ее отличия от плотности массивной материнской фазы. Результаты расчета приведенного поверхностного натяжения простого леннард-джонсовского флюида с использованием данного подхода представлены на рис 3. Кривая 1 получена в допущении, что плотность не меняется при релаксации, а кривая 2 получена с учетом возрастания локального потенциала в малом объекте по сравнению с потенциальной частью внутренней энергии в расчете на одну молекулу материнской фазы. Это приводит к уменьшению средней плотности малого объекта. Обе кривые не имеют максимума и не описываются линейной зависимостью при малых R . Возможно это связано с неадекватностью метода самосогласованного поля при $R/a \sim 1$.

Однако предложенная нами теория предсказывает принципиальную возможность появления максимума на зависимости $\sigma(R)$ но при средней плотности малого объекта существенно большей (примерно в 1,2 раза), чем плотность материнской

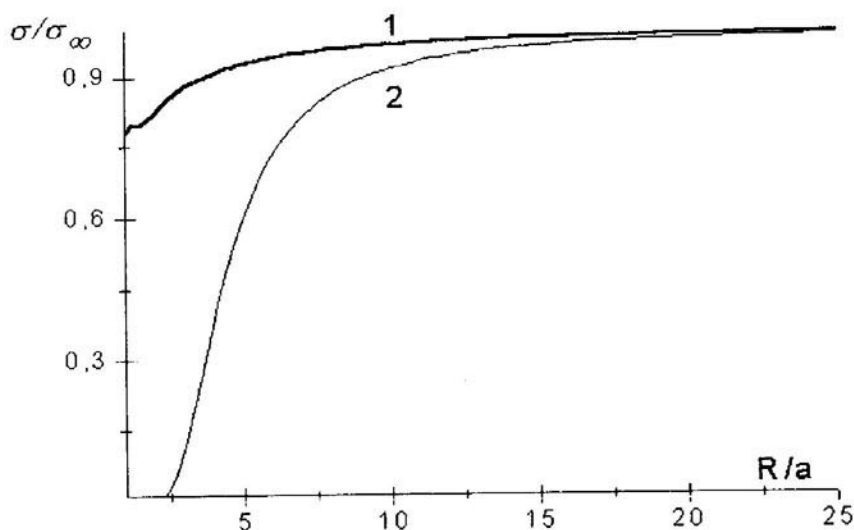


Рис. 3. Размерные зависимости поверхностного натяжения, найденные с использованием метода самосогласованного поля: кривая 1 соответствует допущению о том, что плотность частицы не меняется при релаксации, кривая 2 получена с учетом изменения плотности.

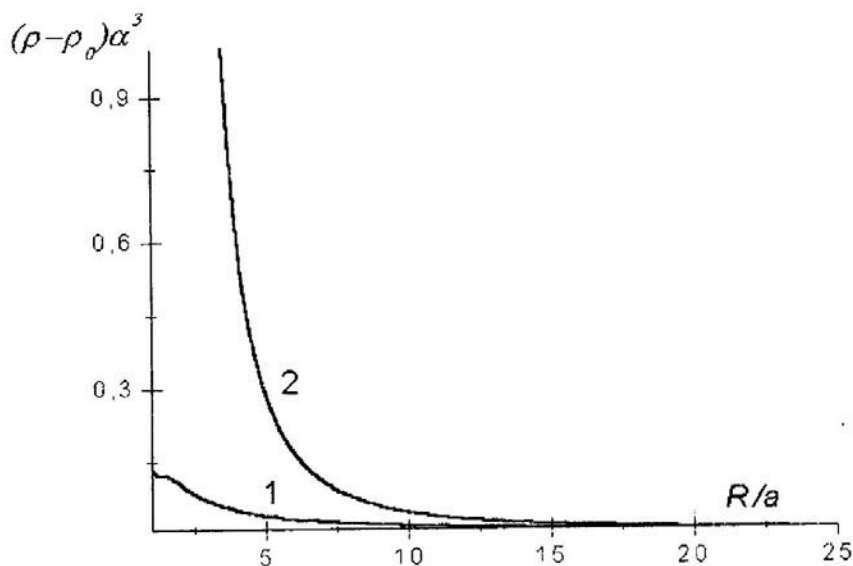


Рис. 4. Размерная зависимость для критической плотности, превышение которой приводит к появлению максимума на зависимости $\sigma(R)$.

фазы. Очевидно, что для обычной жидкости такая плотность не может быть достигнута под влиянием капиллярного давления в малом объекте. На рис 4 представлены зависимости изменения плотности (концентрации) молекул в центре частицы, при которых данному значению R должен соответствовать максимум на зависимости $\sigma(R)$. Как видно из графиков, при $R/a \leq 10$, т.е. когда указанный максимум на кривой $\sigma(R)$ может ощутимо отличаться от асимптотического значения σ_∞ , необходимая

для появления такого максимума величина плотности в центре частицы не может быть достигнута.

По-видимому, максимум на зависимости может наблюдаться для наночастиц представленных особыми молекулами типа дендримеров, которые допускают существенную деформацию и, соответственно, заметное увеличение плотности частицы под влиянием избыточного капиллярного давления.

Важным фактором, позволяющим управлять стабильностью наночастиц и их структурой является

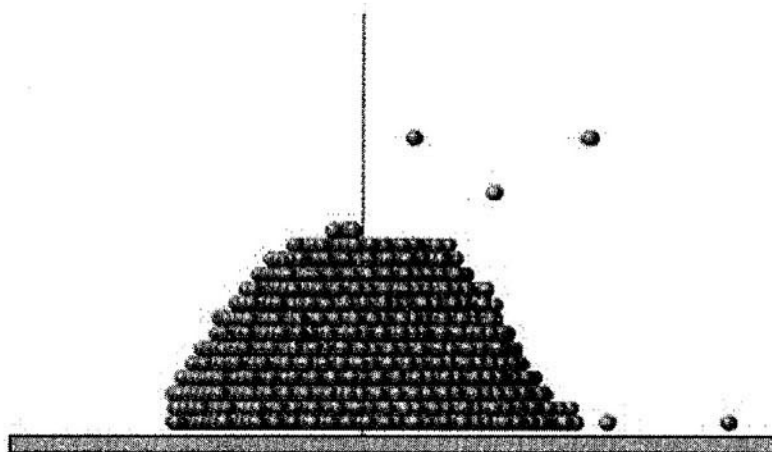


Рис. 5. Пирамида, полученная в молекулярно-динамическом эксперименте при кристаллизации первоначально сферической нанокაпли простого флюида в поле низкоэнергетической твердой поверхности (число атомов в капле $N=3000$).

ся силовое поле второй фазы (твердой подложки, матрицы). В частности, на основе метода молекулярной динамики нами было показано¹, что при кристаллизации нанокაпель простого леннарджонсовского флюида в поле низкоэнергетической твердой поверхности формируется стабильный пирамидоподобный нанокристалл (Рис. 5), несколько отличающийся по форме от германиевой пирамиды, полученной методом эпитаксиального роста.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для наночастиц характерны специфические фазовые превращения, использование которых позволяет управлять структурой и свойствами соответствующих наносистем. На фоне общей тенденции к понижению стабильности малого объекта с уменьшением его размера, ряд материалов позволяет получать вполне стабильные наночастицы, а при особых условиях в наносистемах возможны процессы самоорганизации, приводящие к формированию стабильных и упорядоченных наноструктур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №04-03-32214).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1960. 179с.

3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.

4. Русанов А.И. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 532.

5. Samsonov V.M., Sdobnyakov N. Yu., Bazulev A.N. // Colloids and Surfaces. A. 2004. V. 239. P. 113.

6. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. New York, Amsterdam: N.A. Benjamin Inc. Pub., 1963.

7. Самсонов В.М., Дронников В.В., Мальков О.А. // Журн. физ. Хим. 2004. Т. 78. № 7. С. 1204.

8. Дик А.А., Скоков В.Н., Коверда В.П. // Термодинамические свойства метастабильных систем и кинетика фазовых превращений. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1985. С.27.

9. Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. // Журн. физ. хим. 2002. Т. 76. № 11. С. 2073.

10. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N. Yu. // Central European Journ. Of Physics. 2003. V.1. № 3. P. 474.

11. Самсонов В.М. // Журн. физ. хим. Химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2047.

12. Samsonov V.M., Sdobnyakov N. Yu., Bazulev A.N. // Surface Sci. 2003. V. 532-535. P. 526.

13. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. // Поверхность. 2004. № 2. С. 73.

14. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.

15. Быков Т.В., Щекин А.К. // Коллоид. журн. 1999. Т61. №2 С164.

16. Tolman R.C. // Journ. Chem. Phys. 1949. V17 №2. P333.

¹ Соответствующая статья принята к опубликованию журналом Interface Science.