

# Модель наночастицы в теории неоднородной среды

© С.Ш. Рехвиашвили,<sup>1</sup> Е.В. Кишტიкова,<sup>1</sup> Б.А. Розенберг<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет,  
360004, Нальчик, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, Московская область, Россия  
e-mail: rsergo@mail.ru

(Поступило в Редакцию 17 октября 2008 г. В окончательной редакции 2 марта 2009 г.)

В рамках единого подхода вычислены основные термодинамические характеристики равновесной системы бесструктурная наночастица—пар/жидкость: профиль распределения плотности вблизи поверхности наночастицы, адсорбция, межфазное поверхностное натяжение. Найдено совместное решение основного уравнения теории неоднородностей среды Ван-дер-Ваальса для профиля распределения плотности в сферической системе координат и уравнения Гиббса для межфазного натяжения и адсорбции. Рассмотрены особенности процесса нуклеации наночастиц. Полученные результаты обобщают некоторые известные из литературы формулы и позволяют более корректно интерпретировать экспериментальные результаты.

PACS: 65.80.+n

## Введение

Исследование термодинамических свойств наночастиц представляет значительный научный и прикладной интерес [1]. Следует подчеркнуть, что большинство современных теоретических исследований направлено на изучение бесструктурных наночастиц (т.е. рассматривается упрощенный случай). Выводы, сделанные в рамках этих исследований, в известной мере могут быть отнесены к кристаллическим наночастицам и коллоидным системам, которые широко используются в нанотехнологии.

Физические свойства межфазных границ изучались в огромном числе работ (см., например, монографии [2,3] и ссылки в них). При этом можно выделить следующие теоретические методы: метод Гиббса, метод слоя конечной толщины, квазитермодинамика, теория неоднородной среды, различные статистические методы, приближение среднего поля, методы молекулярной динамики и Монте-Карло, решеточные модели. Основная и зачастую некорректно решаемая задача, на наш взгляд, заключается в установлении условий совместного применения тех или иных теоретических результатов на практике. Так, встречаются работы, в которых для расчета поверхностного натяжения применяется гиббсовская термодинамика искривленных поверхностей, а для расчета профиля плотности вблизи поверхности вещества используется выражение, полученное для плоской межфазной границы в приближении среднего поля. В некоторых работах наряду с уравнениями термодинамики используется численное моделирование методами молекулярной динамики или Монте-Карло. Такие подходы, естественно, нуждаются в серьезном физическом обосновании. В действительности профиль распределения плотности, адсорбция и поверхностное натяжение тесно связаны друг с дру-

гом, что обязательно должно учитываться в практических приложениях. Укажем, что различные варианты теории неоднородной среды применительно к малым сферическим частицам/каплям использовались в работах [4–14].

Предметом настоящей статьи является вывод и подробный анализ выражений для профиля распределения плотности, адсорбции и поверхностного натяжения бесструктурной наночастицы, находящейся в равновесии с паром или жидкостью, в рамках теории неоднородной среды Ван-дер-Ваальса.

## 1. Теория

Рассмотрим однокомпонентную равновесную систему, представляющую собой уединенную аморфную наночастицу внутри насыщенного пара или жидкости. Для данной системы основное уравнение теории неоднородной среды Ван-дер-Ваальса (подробней см. [3]) можно записать в следующей форме:

$$\nabla^2 n = -\frac{1}{b} \frac{\partial F}{\partial n}, \quad (1)$$

где  $n$  — объемная плотность атомов или молекул вещества, являющаяся функцией пространственных координат,  $F$  — избыточная плотность свободной энергии,  $b > 0$  — постоянный коэффициент, зависящий от физических свойств вещества. Уравнение (1) выводится из условия минимума функционала избыточной плотности свободной энергии, которое сводится к стандартной первой вариационной задаче и нахождению соответствующего уравнения Эйлера–Лагранжа. Заметим, что механическим аналогом уравнения (1) является уравнение движения. В сферической системе координат без учета

угловых переменных уравнение (1) принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) = -\frac{1}{b} \frac{\partial F}{\partial n}, \quad (2)$$

где  $r$  — радиальная переменная, отсчитываемая от центра наночастицы.

Общее аналитическое решение уравнения (2) выписать нельзя, так как зависимость  $F$  от  $n$  неизвестна. В связи с этим для дальнейшего анализа требуются некоторые упрощения. Представим функцию  $F(n)$  в виде ряда, ограничиваясь для простоты только квадратичным членом

$$F = \frac{a}{2} (n - n_{1,2})^2, \quad (3)$$

где  $a$  — коэффициент разложения,  $n_{1,2}$  — объемная плотность атомов или молекул в наночастице и паре/жидкости. Нижние индексы „1“ и „2“ в (3) означают соответственно наночастицу и пар/жидкость. В (3) отсутствуют нулевой и первый члены разложения, так как при  $n = n_{1,2}$  предполагается, что  $F = F' = 0$ . Выражение (3) справедливо при не слишком больших изменениях плотности. Данное условие здесь является вполне естественным, поскольку оно по существу имелось в виду и при выводе базового уравнения (1). Механическим аналогом (3) является потенциальная энергия идеальной пружины. Таким образом, уравнение (2) с учетом выражения (3) приобретает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) = \frac{1}{\delta^2} (n - n_{1,2}), \quad (4)$$

где  $\delta = \sqrt{-b/a}$ . Общее решение уравнения (4) при  $a < 0$  имеет вид

$$n = n_{1,2} + A \frac{\text{sh}(r/\delta)}{r} + B \frac{\text{ch}(r/\delta)}{r}, \quad (5)$$

где  $A, B$  — произвольные постоянные. Будем считать плотность внутри наночастицы постоянной, поэтому решение (5) подчиним следующим граничным условиям:

$$n(0) = n(R) = n_1, \quad n(+\infty) = n_2, \quad (6)$$

где  $R$  — радиус наночастицы. Единственное решение, удовлетворяющее граничным условиям (6), есть

$$n(r) = \begin{cases} n_1, & r \leq R, \\ n_2 + \Delta n \frac{R}{r} \exp\left(-\frac{r-R}{\delta}\right), & r \geq R, \end{cases} \quad (7)$$

где  $\Delta n = n_1 - n_2$ . Профиль распределения плотности (7), хотя и носит модельный характер, сохраняет нужные физические детали и позволяет в явном виде определять интегральные термодинамические характеристики системы. Из (7) следует, что градиент плотности в точке  $r = R$ , определяющий наклон профиля, равен  $-\Delta n(R + \delta)/(R\delta)$  или  $-\Delta n/\delta$  при  $R \gg \delta$ . При этом параметр  $\delta$ , очевидно, играет роль „диффузионной длины“. Если  $b/a < 0$ , то имеем обычный гладкий профиль. При  $b/a \geq 0$  наночастица отсутствует. Условие, при котором наночастица исчезает, имеет вид  $a = 0$  (или  $\delta \rightarrow \infty$ ).

С помощью решения (7) вычисляется адсорбция, которая задается как избыточное количество атомов или молекул в поверхностном слое наночастицы, отнесенное к ее площади:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{1}{\Omega} (N - N_1 - N_2) \\ &= \frac{1}{4\pi R^2} \int_{V(r \geq R)} (n(r) - n_2) dV = \frac{1}{R^2} \int_R^\infty r^2 (n(r) - n_2) dr, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $N$  — полное количество атомов или молекул в системе,  $N_{1,2}$  — количество атомов или молекул в наночастице и паре/жидкости,  $\Omega$  — площадь поверхности раздела фаз. Подставив (7) в (8) и выполнив интегрирование, получим

$$\Gamma = \delta \left( 1 + \frac{\delta}{R} \right) \Delta n. \quad (9)$$

При  $R \rightarrow \infty$  из (9) получается известная формула для плоской поверхности [15].

Для наночастицы связь между адсорбцией и поверхностным натяжением устанавливает уравнение Гиббса [3]:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu = -\frac{\Gamma}{\Delta n} d\left(\frac{2\sigma}{R}\right), \quad (10)$$

где  $\mu$  — химический потенциал,  $\sigma$  — поверхностное натяжение. После подстановки (9) в (10) и последующих несложных преобразований получим следующее обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка:

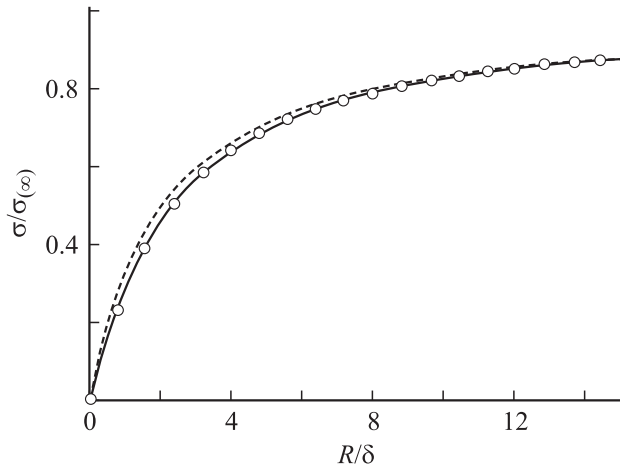
$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R} = \frac{\frac{2\sigma}{R} \left( 1 + \frac{\delta}{R} \right)}{1 + \frac{2\delta}{R} \left( 1 + \frac{\delta}{R} \right)}. \quad (11)$$

Уравнение (11) аналогично уравнению Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа (Gibbs–Tolman–Koenig–Buff) [2]; отличие состоит в отсутствии в (11) в скобках квадратичных слагаемых. Параметр  $\delta$  имеет молекулярный размер и в термодинамике поверхностей равняется расстоянию между поверхностью натяжения и эквивалентной поверхностью [2,3]. Этот параметр называют толменовской длиной, или постоянной Толмена. В целом значение  $\delta$  может зависеть от кривизны поверхности наночастицы, температуры, давления и др. Нахождение этих зависимостей является актуальной теоретической задачей [2,3], которая в последнее время в связи с интенсивным развитием физико-химии наносистем приобретает особое значение.

Если в уравнении (11) произвести замену переменной  $x = R/\delta$ , то это уравнение преобразуется к виду

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma(\infty)}\right) = -2 \int_{R/\delta}^\infty \frac{x+1}{x(x^2+2x+2)} dx, \quad (12)$$

где  $\sigma(\infty)$  — поверхностное натяжение плоской поверхности. Интеграл в (12) вычисляется путем разложения



Зависимость поверхностного натяжения от радиуса наночастицы: сплошная кривая — формула (13), штриховая кривая — формула Толмена (14), кружки — точное решение уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа.

подынтегральной функции на элементарные дроби [16]. Окончательный результат записывается в виде

$$\sigma = \frac{\sigma_{(\infty)}R}{\delta\sqrt{(R/\delta)^2 + 2R/\delta + 2}} \exp\left\{-\arctg\left(\frac{1}{R/\delta + 1}\right)\right\}. \quad (13)$$

Выражение (13) в нашей модели определяет размерную зависимость поверхностного натяжения наночастицы. Функция  $\sigma(R)$  обладает следующими свойствами:  $\lim_{R \rightarrow 0} \sigma = 0$  и  $\lim_{R \rightarrow \infty} \sigma = \sigma_{(\infty)}$ . При  $R \gg \delta$  для экспоненты в (13) можно написать

$$\exp\left\{-\arctg\left(\frac{1}{R/\delta + 1}\right)\right\} \approx \frac{R/\delta}{R/\delta + 1}.$$

В этом случае из (13) находим

$$\sigma \approx \frac{\sigma_{(\infty)}}{(1 + 2\delta/R)\sqrt{2(\delta/R)^2 + 2\delta/R + 1}} \approx \frac{\sigma_{(\infty)}}{1 + \frac{2\delta}{R}}. \quad (14)$$

Выражение (14) в литературе носит название формулы Толмена. Эта формула может быть получена из уравнения (11) прямым интегрированием, если в этом уравнении опустить выражения в скобках. На рисунке показаны графики функций (13) и (14), а также точное решение уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа, которое получено в работе [17]. Из рисунка видно, что с ростом радиуса наночастицы  $R$  различие между (13), (14) и точным решением быстро уменьшается. В худшем случае отклонение формулы (13) от точного решения уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа при  $R < \delta$  не превышает 6%. Таким образом, приходим к выводу, что формулу Толмена можно рассматривать как частный случай формулы (13).

Если принять, что длина  $\delta$  мала (поверхность натяжения практически совпадает с эквимолекулярной поверхностью), то из (7) получим ступенчатый профиль плотности, для которого размерная зависимость

адсорбции и поверхностного натяжения уже не играет роли. Это означает, что размерная зависимость термодинамических параметров должна проявляться заметным образом лишь при наличии протяженной межфазной области, соизмеримой с радиусом наночастицы.

В заключении данного раздела обратим внимание на одно очень важное обстоятельство. Положительное решение уравнения (11) существует только при  $R/\delta > 0$ , т.е.  $R$  и  $\delta$  должны иметь один и тот же знак. С другой стороны, из решения уравнения (4) следует, что для наночастицы всегда должно выполняться условие  $\delta > 0$ . Следовательно, настоящее описание без надлежащих изменений неприменимо для вогнутой поверхности, например для пузырька в жидкости, для которого радиус кривизны  $R$  имеет отрицательный знак.

## 2. Нуклеация

Минимальная работа, которую необходимо затратить на образование сферической наночастицы, складывается из поверхностной и объемной части

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\Delta\mu}{V_a} + 4\pi R^2 \sigma, \quad (15)$$

где  $\Delta\mu > 0$  — разность химических потенциалов наночастицы и пара/жидкости,  $V_a$  — объем, приходящийся на атом или молекулу. Для выявления особенностей процесса нуклеации в уравнение (15) должна быть включена размерная зависимость поверхностного натяжения. Если радиус  $R$  мал, то знак  $\Delta G$  будет положительным, т.е. рост наночастицы приводит к увеличению энергии Гиббса. С ростом  $R$  увеличение энергии Гиббса продолжается до тех пор, пока оба слагаемых в (15) не сравняются. Приведем условие равновесия

$$\left.\frac{\partial(\Delta G)}{\partial R}\right|_{R=R_c} = 0, \quad (16)$$

где  $R_c$  — равновесный радиус критического зародыша.

Условие (16) вместе с (13) и (15) приводит к трансцендентному уравнению, которое может решаться только численными методами. Удобное для анализа аналитическое выражение для радиуса критического зародыша можно получить, если для размерной зависимости поверхностного натяжения воспользоваться формулой Толмена. Подставив (14) в (15) и произведя дифференцирование, получим

$$R_c = l_0(1 - 2\delta/l_0 + \sqrt{2\delta/l_0 + 1}), \quad (17)$$

где  $l_0 = \sigma_{(\infty)}V_a/\Delta\mu$  — параметр с размерностью длины. Из условия равновесия для разности химических потенциалов находим

$$\Delta\mu = 2\sigma_{(\infty)}V_a \frac{R_c + 3\delta}{(R_c + 2\delta)^2}. \quad (18)$$

С учетом (17) и (18) уравнение (15) принимает вид

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi R^3 \sigma_{(\infty)} \left( \frac{3}{R + 2\delta} - \frac{1}{l_0} \right). \quad (19)$$

При  $\delta = 0$  из (17)–(19) получаются известные из литературы выражения. Выражение (17) не должно быть отрицательным. В связи с этим возникает условие

$$l_0 \geq \frac{2}{3} \delta. \quad (20)$$

Неравенство (20) можно рассматривать как критерий проявления размерного эффекта поверхностного натяжения при нуклеации. Если  $l_0$  и  $\delta$  одного и того же порядка, то размерный эффект поверхностного натяжения будет заметно влиять на процесс нуклеации. С ростом толщины межфазного слоя поверхностное натяжение и радиус критического зародыша уменьшаются. Если  $l_0 \gg \delta$ , то равновесный радиус и энергия образования критического зародыша равны  $2l_0$  и  $16\pi l_0^2 \sigma_{(\infty)}/3$ , т.е. в данном случае размерный эффект поверхностного натяжения не играет роли.

Остается обсудить вопрос о применимости термодинамических моделей при малых радиусах наночастиц. Как хорошо известно, термодинамическое описание можно считать приемлемым, если флуктуации рассматриваемых физических параметров малы по сравнению со средними значениями этих параметров. Для флуктуации поверхностного натяжения при постоянном давлении и энтропии напишем (см. [18]):

$$\langle (\Delta\sigma)^2 \rangle = \frac{k_B T}{8\pi R} \left( \frac{\partial\sigma}{\partial R} \right)_{p,S}, \quad (21)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана. После подстановки (14) в (21) и дифференцирования получим

$$\langle (\Delta\sigma)^2 \rangle = \frac{k_B T \delta \sigma_{(\infty)}}{4\pi R (R + 2\delta)^2}. \quad (22)$$

Из сравнения (14) и (22) определяем, что термодинамическое описание применимо, если соблюдается условие  $R \gg (k_B T \delta / \sigma_{(\infty)})^{1/3}$ . При плотной упаковке атомов наночастица радиусом в единицы нанометров содержит десятки–сотни тысяч атомов и полученное условие надежно выполняется.

## Заключение

В данной статье в единых теоретических рамках получены простые, но имеющие интерес для физики наночастиц формулы для профиля распределения плотности, адсорбции и поверхностного натяжения. Рассмотрены особенности процесса нуклеации наночастиц, связанные с размерным эффектом поверхностного натяжения. Основные упрощения в статье касаются выбора вида функции  $F(n)$  в уравнении (2) и постановки граничных условий (6). Данные упрощения можно считать допустимыми для не слишком малых частиц ( $R > \delta$ , где  $\delta \sim 0.1$ – $1$  nm), поскольку они, в конечном счете, приводят к выражению для адсорбции и к уравнению

Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа без квадратичных слагаемых. При этом коэффициенты  $b$  и  $a$  в (1) и (3) могут быть вычислены на основе какой-либо статистической модели. Учет в (2) членов разложения более высокого порядка приводит к нелинейному дифференциальному уравнению для профиля плотности, которое уже не может быть решено в аналитическом виде.

Применение на практике полученных результатов позволит избежать путаницы, которая может возникнуть при расчете термодинамических характеристик наночастиц в различных приближениях. Кроме того, сопоставление расчетов по формулам (7), (9), (13) с результатами экспериментов дает возможность оценить постоянную Толмена, которая характеризует размерный эффект поверхностного натяжения. Рассмотренный выше подход, по нашему мнению, может быть адаптирован и для расчета термодинамических свойств пузырька внутри жидкости или твердого тела, для чего, однако, требуется отдельный анализ.

Авторы (С.Ш. Рехвишвили и Е.В. Киштикova) выражают искреннюю признательность рецензенту, замечания и рекомендации которого способствовали улучшению статьи.

## Список литературы

- [1] Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- [2] Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: ИЛ, 1963. 291 с.
- [3] Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
- [4] Lovett R., DeHaven P.W., Viecelli J.J., Buff F.P. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. N 5. P. 1880.
- [5] Аранович Г.И. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 1. С. 86.
- [6] Nishioka K., Tomino H., Kusaka I. // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 39. N 2. P. 772.
- [7] Granasy L. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 9660.
- [8] Быков Т.В., Щекин А.К. // Колл. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 759.
- [9] Гордон П.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 11. С. 2079.
- [10] Barrett J.C. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. P. 144 705.
- [11] Hurby J., Labetski D.G., van Dongen M.E.H. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. P. 164 720.
- [12] Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 3. С. 515.
- [13] Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 59. N 1. P. 469.
- [14] Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 121. P. 8594.
- [15] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- [16] Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм и рядов. М.: Физматгиз, 1963. 1100 с.
- [17] Рехвишвили С.Ш., Киштикova Е.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 10. С. 50.
- [18] Рехвишвили С.Ш., Киштикova Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 2. С. 1.