

01;05

## О поверхностном давлении для ограниченного нанокристалла

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии  
Дагестанский научный центр РАН, Махачкала  
E-mail: mahmag@iwt.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2004 г.

Получено выражение для поверхностного давления в нанокристалле со свободной поверхностью. Нанокристалл имеет вид параллелепипеда с квадратным основанием. Число атомов  $N$  может изменяться от 8 до  $\infty$ . Показано, что поверхностное давление изменяется с размером нанокристалла ( $P_{sf} \sim N^{-1/3}$ ) тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклоняется от кубической. Для любого вещества существует определенная „температура инверсии“  $T_i$ , где пересекаются зависимости  $P_{sf}(T)$  для различных размеров нанокристалла. При диспергировании кристалла в области  $T < T_i$  поверхностное давление возрастает, а в области  $T > T_i$  поверхностное давление уменьшается с уменьшением размера нанокристалла. Показано, что при одних температурах ( $T < T_0$ ) поверхностное давление сжимает, а при других — растягивает нанокристалл с уменьшением его размера.

Давление, обусловленное наличием поверхности в ограниченных системах, называют поверхностным давлением ( $P_{sf}$ ), или давлением Лапласа [1,2]. Считается, что поверхностное давление определяется радиусом кривизны поверхности и для плоской поверхности оно равно нулю [1,2]. В работах [3–7] был подвергнут сомнению сам факт существования поверхностного давления. Причем в качестве доказательства „отсутствия давления Лапласа“ приводились экспериментальные результаты, где получены либо независимость, либо увеличение параметра решетки при уменьшении числа атомов  $N$  в нанокристаллах.

Для прояснения этих вопросов рассмотрим систему из  $N$  одинаковых атомов при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Изменение свободной энергии такой системы при вариации температуры, объема ( $V$ ), числа

атомов и площади поверхности ( $\Sigma$ ) равно [1,2]

$$dF(T, V, N, \Sigma) = -SdT - PdV + \mu dN + \sigma d\Sigma. \quad (1)$$

Здесь  $S$ ,  $\mu$  и  $\sigma$  — энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия (для жидкости  $\sigma$  называют поверхностным натяжением).

Давление в ограниченной системе определим из выражения общего вида

$$\begin{aligned} P(T, V, N) &= -\left(d(F/N)/d(V/N)\right)_{T,N} \\ &= P_{in} - \left(d(\sigma\Sigma/N)/d(V/N)\right)_{T,N} = P_{in} - P_{sf}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое  $P_{in}$  — это внутреннее давление, возникающее за счет изменения свободной энергии при изотермическом изменении удельного объема, без учета наличия поверхности системы, т.е. при  $\Sigma/V = 0$ . Второе слагаемое  $P_{sf}$  — это давление, обусловленное изменением удельной поверхностной энергии с изменением удельного объема. В общем случае оно имеет вид (здесь и в (2) при  $P_{sf} > 0$  поверхностное давление сжимает кристалл)

$$P_{sf} = \sigma(d\Sigma/dV)_{T,N} + (\Sigma/N)(d\sigma/d(V/N))_{T,N}. \quad (3)$$

Рассмотрим нанокристалл в виде прямоугольного параллелепипеда, состоящий из  $N$  атомов, из которых  $N_{po}$  лежат на ребре квадратного основания, а  $N_{ps} = fN_{po}$  — на боковом ребре параллелепипеда. Число атомов в такой системе равно  $N = fN_{po}^3/\alpha$ , где  $f = N_{ps}/N_{po}$  — параметр формы,  $\alpha$  — параметр микроструктуры:  $\alpha = \pi/6k_y$ , где  $k_y$  — коэффициент упаковки. Межфазную область кристалл-вакуум считаем гиббсовой геометрической поверхностью [8].

Как показано в [9–11], зависимости среднего координационного числа от размера (числа атомов  $N$  или диаметра  $d$ ) и формы такого нанокристалла определяются выражениями

$$\begin{aligned} k_3^*(N, f) &= \langle k_3 \rangle / k_3(\infty) = 1 - Z_s(f)(\alpha^2/N)^{1/3}; \\ k_3^*(d^*, f) &= 1 - 3^{1/2}L_d(f)\alpha/d^*; \quad d^* = d/c, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $c$  — расстояние между центрами ближайших атомов,  $Z_s(f)$  и  $L_d(f)$  — функции формы:

$$Z_s(f) = (1 + 2f)/3f^{2/3}; \quad L_d(f) = [(2f + 1)/3f][(2 + f^2)/3]^{1/2}. \quad (5)$$

Объем, площадь поверхности и „диаметр“ ( $d$  — расстояние между наиболее удаленными атомами) для прямоугольного параллелепипеда равны

$$V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3; \quad \Sigma = 2N_{po}^2 (1 + 2f) c^2 \alpha_s = 6c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f),$$

$$d = N_{po} (2 + f)^{1/2} c = 3^{1/2} c \alpha_d (N \alpha)^{1/3} Z_d(f),$$

$$Z_d(f) = f^{-1/3} [(2 + f^2)/3]^{1/2}. \quad (6)$$

Здесь  $\alpha_s$  и  $\alpha_d$  — коэффициенты, учитывающие плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) и на ребре нанокристалла.

В соответствии с (3) и (6) функция  $P_{sf}$  определится выражением

$$P_{sf} = 2[\alpha_s Z_s(f)/V^{1/3}] [2\sigma + c(d\sigma/dc)_{T,N}]. \quad (7)$$

Здесь первое слагаемое обусловлено изменением площади поверхности при изменении объема нанокристалла при  $\sigma = \text{const}$ . Именно его обычно и называют „давлением Лапласа“ [1,2]. Для сферической капли радиусом  $r$  „давление Лапласа“ равно [2]:  $P_{ls} = 2\sigma/r$ . Из (7) и (6) для „давления Лапласа“ в нанокристалле произвольной формы и с „диаметром“  $d = 2r$  легко получить:  $P_{ls} = (4\sigma/d)3^{1/2}L_d(f)\alpha$ . Отсюда для кубика ( $f = 1$ ) имеем:  $P_{ls} = (4\sigma/d)3^{1/2}\alpha$ . Это отличается от формулы для сферы коэффициентом, зависящим от структуры кристалла:  $3^{1/2}\alpha = 1.225$  для  $k_y = 0.7405$  (ГЦК);  $1.333$  для  $k_y = 0.6802$  (ОЦК);  $2.667$  для  $k_y = 0.3401$  (алмазная решетка). Поэтому „давление Лапласа“ над нанокристаллом превышает давление над сферой того же диаметра, причем это превышение тем заметнее, чем „рыхлее“ структура кристалла.

Второе слагаемое в (7) возникает из-за изменения удельной поверхностной энергии при изотермическом изменении плотности. Для жидкой фазы его обычно не учитывают. Это обусловлено природой жидкой фазы, где изотермическое растяжение площади поверхности вызывает приток к поверхности новых атомов из объема. Если при

этом поверхностная плотность неизменна, тогда второе слагаемое в (3) и в (7) равно нулю. Что касается твердой фазы, то здесь второе слагаемое в (3) и (7) считать равным нулю уже нельзя [7].

Пусть атомы взаимодействуют между собой посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса [12,13]

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= [D/(b-a)] [a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a] \\ &= [D/(b-a)] \left\{ a[r_0/(c+r')]^b - b[r_0/(c+r')]^a \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциальной ямы,  $b$  и  $a$  — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала.

Используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна, в приближении взаимодействия „только ближайших соседей“, для удельной (на единицу поверхности) поверхностной свободной энергии для данного параллелепипеда можно получить [11] выражение

$$\begin{aligned} \sigma(T, V, N) &= (dF/dk_3^*)_{V,T} [(dk_3^*/df)_{\alpha,N} / (d\Sigma/df)_{\alpha,N,c}] \\ &= [k_3(\infty)D/12c^2\alpha_s] \left\{ (bR^a - aR^b)/(b-a) \right. \\ &\quad \left. - 3[k_b\Theta/k_3(N)D]E_w(\Theta/T) [\Theta/(\Theta + A_w\xi)] \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $\gamma = -(d \ln \Theta / d \ln V)_T$  — параметр Грюнайзена,  $R = r_0/c$ ,

$$E_w(\Theta/T) = 0.5 + [\exp(\Theta/T) - 1]^{-1}. \quad (10)$$

Выражения для характеристической температуры Эйнштейна и параметра Грюнайзена были получены в работах [14,15] в виде (мы полагаем, что  $\Theta$  не зависит от температуры)

$$\begin{aligned} \Theta &= A_w\xi \left\{ -1 + [1 + (6D/k_b A_w \xi^2)]^{1/2} \right\}; \\ \gamma &= (b+2)\Theta/6(\Theta + A_w\xi), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $m$  — масса атома,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\xi = 9/k_3(\infty)$ ,

$$A_w = K_R [5k_3(N, f)ab(b+1)/192(b-a)]R^{b+2}, \quad K_R = \hbar^2/k_b r_0^2 m. \quad (12)$$

Подставляя (9) в (7), получаем для приведенного поверхностного давления выражение

$$\begin{aligned} \bar{P}_{sf} = P_{sf} 6\alpha r_0^3 / D k_3(\infty) = W_s R^3 \left\{ -[ab(R^a - R^b)/(b - a)] \right. \\ \left. + 9\gamma(N) [k_b \Theta(N) / k_3(N) D] Y_E(x, y) E_w(y) \right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

где введены обозначения:  $x = A_w(N)\xi/\Theta(N)$ ;  $y = \Theta(N)/T$ ;

$$W_s = 1 - k_3^* = Z_s(f) (\alpha^2/N)^{1/3} = Z_s(f) \alpha (c/V^{1/3}) = 3^{1/2} L_d(f) \alpha / d^*; \quad (14)$$

$$Y_w(x, y) = [1/(1+x)] \{t(y) - [x(1+2x)/(1+x)]\};$$

$$t(y) = 1 - \{2y \exp(y) / [\exp(2y) - 1]\}.$$

Из (13) легко видеть, что абсолютная величина поверхностного давления увеличивается при отклонении формы нанокристалла от кубической (т.е. при отклонении  $f$  от единицы).

Первое слагаемое в (13) — это „статическое поверхностное давление“, возникающее из-за отклонения среднего расстояния между центрами ближайших атомов от величины координаты минимума потенциала (8) ввиду изменения плотности системы. Второе слагаемое — это „колебательное давление“, возникающее из-за колебания атомов в узлах решетки. Как легко видеть из (13), при низких давлениях (когда  $R \cong 1$ ) первое слагаемое в (13) исчезает. Поэтому при  $R \cong 1$  знак функции  $P_{sf}(N, f)$  будет определяться величиной

$$P_w = \gamma^* (\Theta^*/k_3^*) Y_w(x, y) E_w(y), \quad (15)$$

где зависимость аргументов (для входящих в (15) функций) от величины  $k_3^*$  имеет вид

$$y = \Theta(N)/T = \Theta^*/T_e; \quad T_e = T/\Theta(\infty); \quad \Theta^* = \Theta(N, f)/\Theta(\infty) \cong (k_3^*)^{1/2};$$

$$x = A_w(N)\xi/\Theta(N) \cong [A_w(\infty)\xi/\Theta(\infty)] (k_3^*)^{1/2} = x_\infty (k_3^*)^{1/2}; \quad (16)$$

$$\gamma^* = \gamma(N, f)/\gamma(\infty) \cong (1 + x_\infty)/(1 + x),$$

где, как и в (4), звездочка означает, что функция делится на свой макроскопический аналог. Таким образом, знак поверхностного давления при  $R \cong 1$  будет определяться тремя аргументами:  $P_w(x_\infty, k_3^*, T_e)$ .

Аргумент  $T_e$  характеризует относительную (к температуре Эйнштейна для макрокристалла) температуру системы. Аргумент  $k_3^*$  в соответствии с (4) характеризует размер и форму нанокристалла: чем меньше размер нанокристалла (или чем заметнее форма нанокристалла отклоняется от кубической), тем меньше величина  $k_3^*$ . Подробно функция  $k_3^*(N, f)$  была изучена в работах [9–11]:  $k_3^*(N_{\min} = 8, f = 1) = 0.5$ . Аргумент  $x_\infty = A_w(\infty)\xi/\Theta(\infty)$  характеризует квантовые свойства вещества в макрокристаллическом состоянии: чем меньше  $x_\infty$ , тем более „классическим“ является макрокристалл. Величина  $x_\infty \cong [k_b A_w(\infty)\xi^2/6D]^{1/2}$  характеризует собой отношение энергии „нулевых колебаний“ к энергии химической связи. Величину  $x_\infty$  можно связать с параметром де-Бура ( $\Lambda_B = \hbar/r_0(2mD)^{1/2}$ ), определяющим роль „нулевых колебаний“ в кристалле [16]:

$$k_b A_w(\infty)\xi^2/6D = \xi^2 \xi_p \Lambda_B^2/3;$$

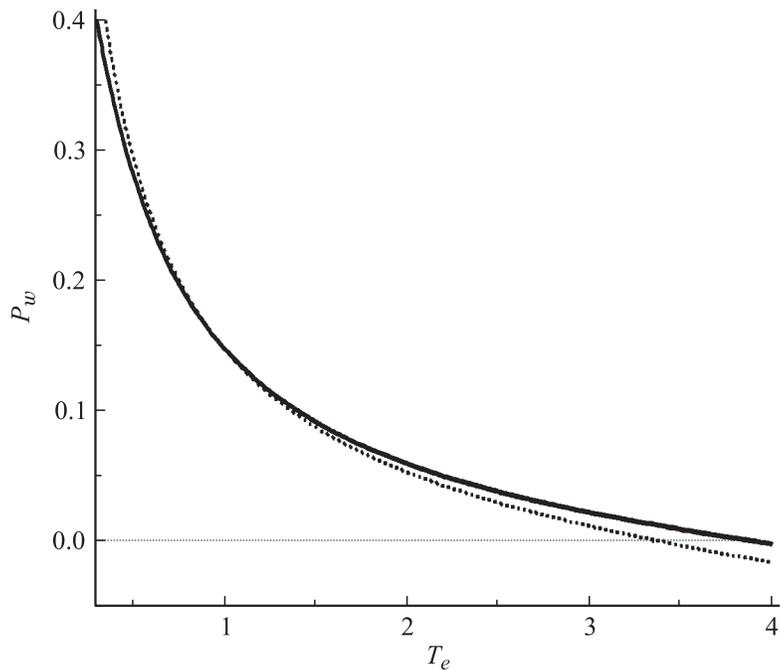
$$\xi_p = A_w(\infty)/K_R = [5k_3(\infty)ab(b+1)/192(b-a)]R^{b+2}. \quad (17)$$

При низких давлениях (т.е. при  $R = 1$ ) и при соотношении  $b \cong 2a \gg 1$  легко получить оценку  $\xi^2 \xi_p/3 \cong 3a/k_3(\infty)$ . Поэтому „параметр квантованности“ имеет тот же порядок, что и параметр де-Бура:  $x_\infty \cong a\Lambda_B[3/k_3(\infty)]^{1/2}$ . Данный параметр при  $R = 1$  для определенных групп элементов приблизительно постоянен и имеет оценку [12–15]

$$x_\infty(R=1) \approx \begin{cases} 10^{-(2\div 3)} \ll 1, & \text{это выполняется для металлов,} \\ & \text{алмаза, Si, Ge, Sn, Kr и Xe;} \\ 0.1 \div 0.2 < 1, & \text{это выполняется, например, для Ne, Ar;} \\ 0.5 \div 1, & \text{это выполняется, например,} \\ & \text{для кристаллов He и изотопов водорода.} \end{cases} \quad (18)$$

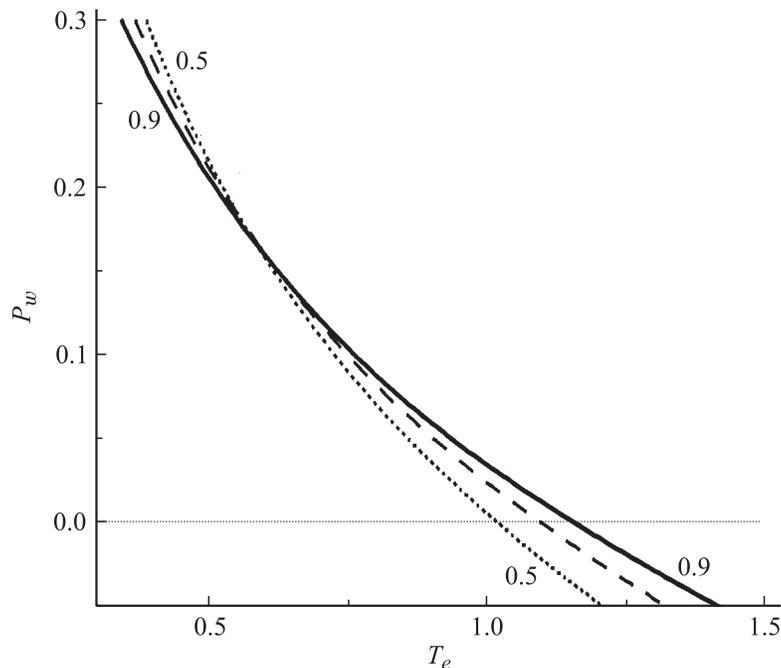
На рис. 1–3 представлена зависимость  $P_w(k_3^*)$  от относительной температуры  $T_e = T/\Theta(\infty) = 0 \div 4$  при различных значениях относительного среднего координационного числа  $k_3^* = 0.5 \div 1.0$  и для различных значений „параметра квантованности“  $x_\infty = 0.01; 0.1; 0.5$ .

Из рис. 1–3 видно, что для вещества любого типа на зависимости  $P_w(x_\infty, k_3^*, T_e)$  имеется температурная точка, где все зависимости  $P_w(k_3^*, T_e)$  пересекаются. Назовем эту температуру „точкой



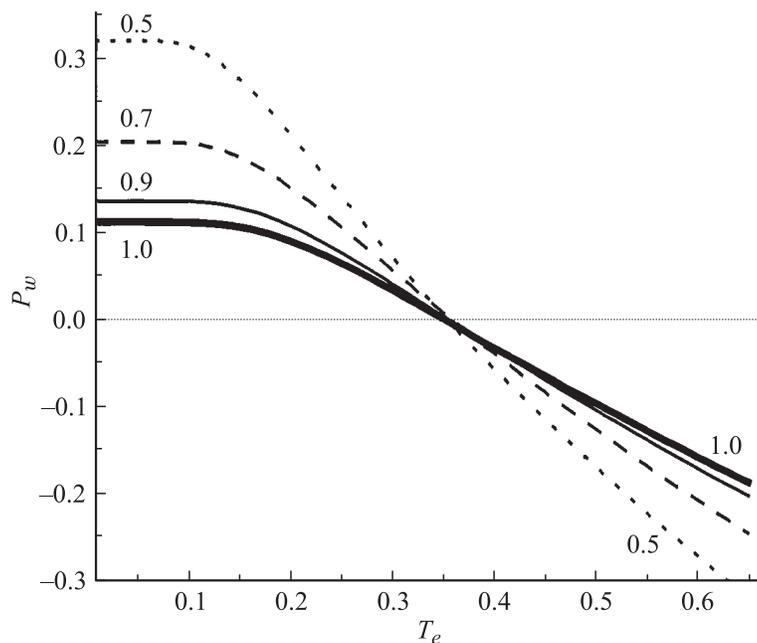
**Рис. 1.** Поведение функции  $P_w(x_\infty, k_3^*)$  в зависимости от относительной температуры  $T_e = T/\Theta(\infty)$  при „параметре квантованности“, равном  $x_\infty = 0.01$  (что соответствует веществам с сильным типом химической связи), и при „размерном аргументе“, равном  $k_3^* = 0.9$  — сплошная линия, и  $k_3^* = 0.5$  — точечная линия. При температуре  $T_{e0} = 3.94$  для  $k_3^* = 0.9$  и при  $3.41$  для  $k_3^* = 0.5$  функции  $P_w(0.01, k_3^*)$  меняют знак. При „температуре инверсии“,  $T_{ei} \cong 0.95$  обе функции  $P_w(0.01, k_3^*)$  пересекаются.

инверсии размерной зависимости поверхностного давления“ и обозначим  $T_{ei}(x_\infty) = T_i(x_\infty)/\Theta(\infty)$ . Из рис. 1–3 видно, что при  $T < T_i(x_\infty)$  изотермическое диспергирование кристалла приводит к увеличению поверхностного давления, а при  $T > T_i(x_\infty)$  изотермическое диспергирование приводит к уменьшению величины  $P_w(N)$ . Из рис. 1–3 видно, что с увеличением  $x_\infty$  относительная температура инверсии уменьшается.



**Рис. 2.** Поведение функции  $P_w(x_\infty, k_3^*)$  в зависимости от относительной температуры  $T_e = T/\Theta(\infty)$  при  $x_\infty = 0.1$  (что соответствует, например, неону) и при „размерном аргументе“, равном:  $k_3^* = 0.9$  — сплошная линия;  $k_3^* = 0.7$  — пунктир;  $k_3^* = 0.5$  — точечная линия. При  $T_{e0} = 1.16$  для  $k_3^* = 0.9$ ; 1.10 для  $k_3^* = 0.7$ ; 1.02 для  $k_3^* = 0.5$  функции  $P_w(0.1, k_3^*)$  меняют знак. При „температуре инверсии“  $T_{ei} \cong 0.58$  все три функции  $P_w(0.1, k_3^*)$  пересекаются.

Из рис. 1–3 видно, что с ростом „параметра квантованности“  $x_\infty$  относительная температура ( $T_{e0} = T_0(x_\infty)/\Theta(\infty)$ ), при которой функция  $P_w(k_3^*, T_e)$  меняет знак, уменьшается. Эта „температура нулевого поверхностного давления“ зависит как от „параметра квантованности“  $x_\infty$ , так и от „размерного аргумента“  $k_3^*$ . Из рис. 1–3 легко понять, что с ростом величины  $x_\infty$  наклон зависимости  $T_{e0}(k_3^*)$  уменьшается до нуля при  $x_\infty = 0.5$ , а при  $x_\infty > 0.5$  наклон зависимости  $T_{e0}(k_3^*)$  становится отрицательным.



**Рис. 3.** Поведение функции  $P_w(x_\infty, k_3^*)$  в зависимости от относительной температуры  $T_e = T/\Theta(\infty)$  при  $x_\infty = 0.5$  (что соответствует кристаллу o-D<sub>2</sub>) и при „размером аргументе“, равном:  $k_3^* = 1.0$  — толстая линия;  $k_3^* = 0.9$  — тонкая линия;  $k_3^* = 0.7$  — пунктир;  $k_3^* = 0.5$  — точечная линия. При  $T_{ei0} = 0.336$  все функции  $P_w(0.5, k_3^*)$  меняют знак и пересекаются, т.е. здесь „температура инверсии“ и „температура нулевого давления“ совпадают.

Физически данные эффекты можно объяснить тем, что на поверхности нанокристалла имеются две конкурирующие силы.

1. Результирующая сил притяжения поверхностного атома со стороны окружающих его атомов. Эта сила (максимальная для атомов на ребрах и особенно в вершинах параллелепипеда) стремится втянуть поверхностный атом внутрь нанокристалла. Эта сила сжимает нанокристалл тем сильнее, чем меньше величина „размерного аргумента“  $k_3^*$ .

2. Сила, возникающая из-за колебаний атомов, энергия которых растет с температурой. Эта сила стремится вытолкнуть поверхностный

атом из нанокристалла, и именно эта сила растягивает поверхность нанокристалла.

При низких температурах преобладает первая сила. Но по мере увеличения температуры растет вторая сила, причем давление от колебаний растет тем заметнее, чем меньше величина „размерного аргумента“  $k_3^*$ . Это приводит к тому, что при определенной „температуре инверсии размерной зависимости поверхностного давления“  $T_{ei}(x_\infty)$  размерная зависимость первой и второй сил компенсируют друг друга. А при „температуре нулевого поверхностного давления“  $T_{e0}(x_\infty)$  величины этих двух сил уравниваются друг друга. Чем больше величина „параметра квантованности“ кристалла  $x_\infty$ , тем больше вклад от растягивающей „колебательной силы“ и тем ниже будут величины  $T_{ei}$  и  $T_{e0}$ .

Именно этим и можно объяснить имеющиеся в литературе противоречивые экспериментальные данные, согласно которым для одного и того же вещества у одних авторов получается уменьшение параметра решетки при диспергировании, у других — увеличение этого параметра, а у третьих параметр решетки вообще не изменялся с уменьшением размера нанокристалла (см. обзоры в работах [3–7,17,18]).

Автор выражает благодарность А.Д. Филенко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за всестороннюю помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02–03–33301) и отделения ЭММПУ РАН (контракт #7/067–095/050504–229).

## Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [2] Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1976. 447 с.
- [3] Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1517–1519.
- [4] Горчаков В.И., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1068–1075.
- [5] Петров Ю.И. // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 10. С. 2757–2762.

- [6] *Зубов В.И., Морохов И.Д., Третьяков Н.П.* // Проблемы квантовой и статистической физики. М.: Изд-во Университета дружбы народов, 1989. С. 108–116.
- [7] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49–124.
- [8] *Гиббс Дж.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- [9] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 5. С. 907–909.
- [10] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 7. С. 1159–1163.
- [11] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 924–937.
- [12] *Магомедов М.Н.* // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 8. С. 2103–2108.
- [13] *Магомедов М.Н.* // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 11. С. 2943–2947.
- [14] *Магомедов М.Н.* // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003–1009.
- [15] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 33–36.
- [16] *Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 931 с. (*Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird V.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1954.)
- [17] *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [18] *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.