

УДК 544.3: 621.762

А. Ф. Лисовский, д-р. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

One of the peculiarities of nanoparticles is that they are bounded by a strongly warped surface and the volume of their surface layer is comparable with the volume of the nanoparticle. Because of this, the surface tension and chemical potentials of components in nanoparticles depend on size r . These peculiarities of nanoparticles must be taken into account in thermodynamic studies. The methods of the thermodynamic description of the nanoparticle state suggested by Gibbs, Shcherbakov, and Hill have been analyzed and the limits of the applicability of each considered method have been defined.

Введение

В последние годы наблюдается бурное развитие нанотехнологий, связанных с производством нанопорошков и наноструктурных материалов. В этой связи возникла необходимость применения термодинамических методов для прогнозирования ожидаемых структур и состояний нанообъектов. Однако при исследованиях в этой области ученые сталкиваются с определенными трудностями. Термодинамика как наука была создана для макрообъектов, а наноразмерные порошки и структуры относятся к малым объектам. Соответственно применение термодинамических методов к малым объектам требует новых подходов и определенных изменений существующих методов термодинамических исследований.

В настоящей работе объектом изучения являются кристаллические нанопорошки и полученные из них структуры. Термодинамика нанотрубок, усов, пленок требует специального изучения и в представленной работе не рассматривается.

Особенности термодинамики нанодисперсных систем

Одной из особенностей нанообъектов является большой объем поверхностного слоя, сопоставимый с объемом частицы. В макрообъектах объем поверхностного слоя ничтожно мал по сравнению с объемом тела. Так, в сферической частице карбида тантала радиуса 10 мм объем поверхностного слоя составляет 0,00003 % объема частицы, а в наночастице радиуса 10 нм – 27 %. Свойства поверхностного слоя – плотность, давление, концентрация компонентов, энтропия, внутренняя энергия и др. – существенно отличаются от свойств объемной фазы. В этой связи поверхностный слой рассматривают как самостоятельную фазу. В макрообъектах Дж. В. Гиббс [1] «избытки» свойств поверхностного слоя поместил на условной поверхности натяжения, произвольно расположенной внутри поверхностного слоя. Относительно макротел такое допущение не вносит существенных погрешностей при определении термодинамических функций состояния макрообъектов. Однако при использовании подобного приема для нанообъектов возникают непреодолимые трудности. Во-первых, вносится существенная погрешность при определении объема, поскольку в этом методе объем системы ограничивается поверхностью натяжения. Во-вторых, в большом объеме поверхностного слоя невозможно правильно расположить поверхность натяжения. Несмотря на перечисленные недостатки, А. И. Русанов [2; 3] для описания термодинамики состояния наночастиц рекомендует использовать метод Гиббса, поскольку он позволяет получать удобные для анализа математические зависимости и корректную их физическую интерпретацию. При термодинамических исследованиях наночастиц необходимо иметь в виду, что размер r частицы является независимым параметром системы. От него зависят химический потенциал компонентов, давление в частице, температура плавления, поверхностное натяжение и дру-

гие характеристики частицы. Таким образом, метод Гиббса можно применять только для приближенного описания термодинамического состояния наночастицы. С определенной степенью точности макроскопические подходы можно использовать для описания равновесия наночастицы с окружающей средой: система находится в равновесии, если первая вариация термодинамического потенциала (внутренней энергии, свободной энергии Гельмгольца, свободной энергии Гиббса и др.) равна нулю, а вторая – больше нуля.

Оригинальный подход для термодинамического исследования малых объектов предложил Л. М. Щербаков [4–6]. Малый объект α и его свойства рассматривать как часть макрофазы α , а «избытки» свойств учитывать дополнительным членом Ψ . При этом избыточная свободная энергия зависит от размера и формы малого объекта. В интерпретации Л. М. Щербакова свободная энергия Гиббса для однокомпонентной системы имеет вид

$$G = \mu_{\infty}^{\alpha} g_{\alpha} + \mu_{\infty}^{\beta} g_{\beta} + \Psi(g),$$

где $\mu_{\infty}^{\alpha} g_{\alpha}$, $\mu_{\infty}^{\beta} g_{\beta}$ – химический потенциал макрофазы соответственно α и β ; g_{α} , g_{β} – количество частиц соответственно в малом объекте α и дисперсионной среде β ; $\Psi(g)$ – избыток свободной энергии корпускул, образующих малый объект, например, молекул.

Используя этот метод, Л. М. Щербаков привел термодинамическое описание некоторых явлений, происходящих в нанодисперсных системах, в частности, понижение температуры плавления дисперсных частиц, существование расклинивающего давления в тонких жидких пленках, особенности смачивания малых объектов [4; 6; 7]. В этом методе основная трудность возникает при определении функции $\Psi(g)$. Л. М. Щербаков отмечает, что «непосредственное вычисление избыточной свободной энергии малого объекта представляет, по видимому, безнадежную задачу, так как для переходной зоны между двумя массивными фазами статистические функции распределения неизвестны» [5].

Термодинамическое исследование объектов может быть успешным при условии, что параметрами состояния системы будут температура, давление, объем, энтропия, масса компонентов, химический потенциал. Эти требования удовлетворяются при условии, что система состоит из большого количества частиц, корпускул, молекул, атомов, т. е. является статистическим ансамблем. Указанные требования не всегда выполнимы для наночастиц, как правило, состоящих из ограниченного количества атомов или молекул. Так, зародыши железа, кобальта, никеля, меди, серебра, золота радиусов 1,07–1,27 нм содержат 453–553 атомов [8], а наночастицы этих металлов радиуса 10 нм – около 400 тыс. атомов. Для описания состояния наночастиц с ограниченным количеством атомов целесообразно использовать модельные методы – нормальных колебаний (NM), метод молекулярной динамики (MD), Монте – Карло (MC), SCP (self – consistent – phonon approximation). Эти методы всесторонне проанализировал Ю. И. Петров [9]. С помощью этих методов с учетом взаимодействия атомов, их колебательных движений и присущих им квантово–механических эффектов рассчитывают потенциальную энергию системы, статистическую сумму (полное количество состояний) $Z(n, T)$ и колебательное состояние $Z_{\text{кол.}}(n, T)$. В этих модельных представлениях: внутренняя энергия

$$U = k_{\text{в}} T \partial \ln Z_{\text{кол.}} / \partial T$$

свободная энергия

$$F = -k_{\text{в}} T \ln Z_{\text{кол.}}$$

где $k_{\text{в}}$ – постоянная Больцмана, энтропия $\vartheta = k_{\text{в.кол.}} / \partial T + k_{\text{в}} \ln Z_{\text{кол.}}$,

Несмотря на некоторые упрощения и большие трудности при расчете величин $Z(n, T)$, $Z_{\text{кол.}}(n, T)$, эти методы лишены внутренних противоречий и являются перспективными для создания термодинамических методов исследования частиц с ограниченным количеством атомов.

К особенностям нанообъектов относится также сильно искривленная поверхность, создающая большое давление в объеме наночастицы. Расчет показывает, что давление, соз-

даваемое поверхностным натяжением в объеме сферической частицы карбида тантала радиуса 10 нм, составляет 480 МПа, а в объеме частицы радиуса 10 мм – 0,00048 МПа. При расчете поверхностное натяжение карбида тантала в вакууме приняли равным 2,4 Дж/м² [10].

Давление в объеме наночастиц, относительно большой объем поверхностного слоя, высокоразвитая межфазная поверхность существенно влияют на их свойства, в результате чего свойства наночастицы зависят от ее размера. Как отмечалось, в отличие от макротел в термодинамике наночастиц размер является независимым параметром состояния системы. Это положение непосредственно следует из уравнения Гиббса – Томсона

$$RT \ln \left(\frac{P_r}{P_\infty} \right) = \frac{2\gamma}{r} V_m,$$

где R – газовая постоянная; T – температура; P_r – упругость пара капли радиуса r ; P_∞ – упругость пара над плоской поверхностью; γ – поверхностное натяжение на границе с паром; V_m – мольный объем жидкости. Для кристалла, помещенного в расплав, имеем

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2}{r} \gamma \frac{V_m}{RT},$$

где C_r , C_∞ – концентрация компонента соответственно в частице и расплаве.

Еще одно важное положение состоит в том, что в изобарно – изотермических условиях равновесия наночастицы и окружающей среды химический потенциал компонента наночастицы не равен химическому потенциалу компонента окружающей среды. Их взаимосвязь описывается следующим выражением [9]:

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2}{3} \frac{\gamma}{r} V_m,$$

где μ_r , μ_∞ – химический потенциал компонента соответственно частицы и окружающей среды.

Трудности, присущие термодинамике нанообъектов, устранены в методе, разработанном Т. Л. Хиллом [11]. Ученый предложил рассматривать систему как ансамбль, состоящий из сколь угодно большого количества n малых объектов, каждый из которых содержит m_i молекул i -го сорта. Это означает, что такая система может рассматриваться как макрообъект. При условии $\sum m_i = \text{const}$ состояние системы можно описать любым из известных термодинамических потенциалов, например внутренней энергией:

$$d(nu) = Td(n\vartheta) - Pd(nv) + \sum \mu_i d(nm_i) + \Lambda dn. \quad (1)$$

Здесь u , ϑ , v , m относятся к малому объекту, величина Λ учитывает изменение энергии системы при изменении размеров малых объектов.

После интегрирования уравнения (1) и некоторых упрощений получили выражение для внутренней энергии малого объекта:

$$u = T\vartheta - Pv + \sum \mu_i m_i + \Lambda. \quad (2)$$

Следует обратить внимание, что в выражении (2) отсутствуют значения площади поверхности и поверхностного натяжения малого объекта. Эти значения косвенно учтены в величине Λ , равной работе образования малого объекта: $\Lambda = \frac{\gamma S}{3}$ [3], где γ – усредненное по всем граням поверхностное натяжение

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{S} \left(\sum_{j=1}^N \gamma_j s_j + \sum_{k=1}^M \chi_k L_k + \varepsilon \right); \quad (3)$$

$$S = \sum_{j=1}^N s_j;$$

где N – количество граней; M – количество ребер; L_k – длина ребра; s_j – площадь грани; χ_k – линейное натяжение; ε – энергия вершин.

В выражении (3) первый член определяет энергию граней, второй – энергию ребер, третий – энергию вершин. Для некоторых частиц допустимо пренебречь вторым и третьим членами.

Исходя из (2) для всей системы получили

$$U = T\theta - PV + \sum m_i \mu_i + \Lambda n,$$

для других термодинамических функций

$$F = -PV + \sum m_i \mu_i + \Lambda n;$$

$$G = \sum m_i \mu_i + \Lambda n.$$

Применение приведенных функций позволяет корректно описывать процессы, протекающие в нанодисперсных системах.

Выводы

Одна из особенностей наночастиц состоит в том, что они ограничены сильно искривленной поверхностью и объем поверхностного слоя в них соизмерим с объемом наночастицы. В наночастицах поверхностное натяжение, химические потенциалы компонентов, давление и другие термодинамические характеристики зависят от размера частицы. Размер наночастицы является независимым параметром состояния системы. При термодинамических исследованиях эти особенности наночастиц необходимо учитывать.

Существующие методы исследования термодинамики наночастицы как малого объекта не лишены недостатков, поэтому требуют дальнейшего развития и усовершенствования. Для термодинамического описания процессов, протекающих в системах, которые состоят из ансамбля малых объектов и дисперсионной среды, можно использовать метод Т. Л. Хилла.

Литература

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. – М.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.
2. Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // Журн. Общ. химии. – 2002. – 72. – № 4. – С. 532–549.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
4. Щербаков Л. М. Термодинамика микрогетерогенных систем. // В сб. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии / АН УССР, Киев. – 1963. – С. 38–46.
5. Щербаков Л. М. О статистической оценке избыточной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Докл. АН СССР. – 1966. – 168. – № 2. – С. 388–391.
6. Микрогетерогенные системы: статистическая термодинамика и модельные системы. / Л. М. Щербаков, В. М. Горохов, А. Р. Новоселов, Ф. Н. Сухарев / АН УССР, ИТФ. – Препр. 85–1510, Киев. – 1986. – 56 с.
7. Щербаков Л. М. К термодинамике тонких жидких слоев // Коллоид. журн. – 1960. – 22. – С. 111–114.
8. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Лисов В. И. Кластеры и наноструктурные материалы. – К.: Академперіодика, 2002. – 2. – 540 с.
9. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
10. Warren R. Determination of the Interfacial Energy Ratio in Two-Phase Systems by Measurement of Interphase Contact // Metallography. – 1976. – 9. – N 3. – P. 183–191.
11. Hill T. L. Thermodynamics of Small Systems // J. Chem. Phys. – 1962. – 36. – N 12. – P. 3183–3190.

Поступила 30.03.09