

УДК 544.3 : 621.762

А. Ф. Лисовский, д-р. техн. наук

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

О РАЗМЕРНОЙ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Using thermodynamic principles, the size areas of the existence of clusters, nanoparticles and macroparticles have been considered, and their thermodynamic properties have been determined.

Введение

Областей применения наноматериалов множество – приборо- и машиностроение, авиа- и космическая промышленность, транспорт, связь, информационные системы, биология, медицина и др. Используя нанобъекты для сборки наноматериалов, получают новые уникальные физические, химические, механические, оптические и биологические свойства материалов. В зависимости от назначения к нанобъектам предъявляются различные требования. При этом возникла необходимость выработать общие характеристики, которые однозначно смогут определить нанобъект.

На наш взгляд, наиболее полное определение нанобъекта приведено А. Аксеновым и М. Астаховым [1]: «элемент структуры объемного материала или конденсированная фаза, способная к самостоятельному существованию, с одним или несколькими нанометрическими размерами при условии, что хотя бы одно из физических, химических или механических свойств этого объекта зависит от его размера». Согласно приведенному определению к нанобъектам относятся частички малых размеров, пленки, усы, нанотрубки и прочее, так как каждый из этих объектов может иметь нанометрический размер. В дальнейшем будем рассматривать нанобъекты в виде частичек малых размеров.

Области существования кластеров, нано- и макрочастиц

В приведенном определении не поясняется понятие «наноразмер». При изучении прочностных свойств в качестве наноразмера принимают размер бездефектного материала, в качестве магнитных свойств – размер однодоменного кристалла, в качестве электропроводности – длину свободного пробега электрона. При таком подходе наноразмеры объекта будут различаться для разных свойств одного материала. Такой подход эффективен при создании определенных свойств наноматериалов, однако неэффективен при разработке общих научных положений наноструктурного материаловедения. Кроме того, в опубликованных работах нет единства терминологии, в результате чего допускаются некорректные методы термодинамических исследований.

И. П. Суздальев и П. И. Суздальев [2] все малые объекты (кластеры, наночастицы) вплоть до макрочастиц объединяют в понятие «кластер». Более дифференцированный подход к описанию малых объектов предложен в [3]. Все объекты размером менее 0,1 нм относятся к атомам, 1 – 10 нм – наночастицам, 10 – 100 нм – коллоидным частицам, 1000 нм и более – макрообъектам. В.С. Иванова [4] верхний размер наночастиц предлагает считать равным 100 нм, а Ю. В. Левинский [5] этот размер для металлов увеличил до 500 нм. Для корректного проведения термодинамических исследований необходимо обосновать размерные пределы существования малых объектов.

Одни исследователи [6–8] предлагают рассматривать нанобъект с позиций отношения поверхностной энергии наночастицы к ее объемной энергии, другие [6] без каких-либо доказательств приняли, что малый объект, с равной поверхностной и объемной энергией является нанобъектом, т. е. при отношении $E_s/E_v = 1$, где E_s – энергия поверхностного слоя частицы; E_v – энергия объемной части частицы. При таком подходе остается неясным, следует ли считать нанобъектом частицу, у которой отношение $E_s/E_v < 1$, например, равно 0,8. Эту идею развил Ю. В. Найдич [8]. По его мнению, энергетическим критерием (K) наноразмерности объекта является отношение

$$K = \frac{E_s}{E_v} = \frac{\gamma S}{E^{y^0}_v v},$$

где γ – энергия единицы поверхности; S – площадь поверхности; $E^{y^0}_v$ – энергия единицы объема фазы; v – объем ядра изучаемого малого объекта.

При малых значениях критерия K имеем макросистемы, при больших – наносистемы. При таком подходе существует неопределенность, так как неизвестно, при каких значениях критерия K имеем нанобъект и макрообъект. Кроме того, в зависимости от среды, в которой находится частица, значение критерия K может существенно изменяться и, следовательно, одна и та же частица в одной среде согласно критерию K будет нанобъектом, в другой – макрообъектом. Проиллюстрируем это положение на примере частички карбида тантала. Согласно исследованиям, проведенным Р. Варреном [9], поверхностная энергия карбида тантала в вакууме составляет 2,4 Дж/м², в расплаве кобальта – 0,55 Дж/м². Таким образом, при погружении в расплав кобальта для частички TaC значение критерия K уменьшается более чем в 4 раза.

Используя основные закономерности развития динамически неравновесных систем, В. С. Иванова [4] обосновывает верхний предельный размер наночастиц равный 100 нм. Она отмечает, что «размер частиц, равный 100 нм, является границей перехода от свойств наномира к свойствам макромира. Эта граница является точкой бифуркации, так как при этом переходе спектр поглощения (или выделения) энергии спонтанно переходит от дискретного к непрерывному». Если физики, которые создают наноструктурные материалы с особыми свойствами электропроводности или магнитными свойствами, могут оспаривать верхний размер нанобъекта, равный 100 нм, то основное положение о том, что верхней границей нанобъекта является размер, при котором наблюдается переход от свойств наномира к свойствам макромира, следует признать справедливым. Руководствуясь этим положением, представляется возможным для различных нанобъектов в конкретных условиях и среде существования определять их верхнюю границу гкр. Верхняя граница наночастицы гкр – это «водораздел» между областями существования наночастиц и макрочастиц. Для обоснования значения гкр используем метод термодинамического исследования.

С позиций термодинамики, согласно Дж. В. Гиббсу, к макрообъектам относятся частицы, объем которых V_r существенно превышает объем поверхностного слоя V_s , т. е. $V_r \gg V_s$. Макрообъект имеет определенные термодинамические параметры состояния системы: температуру T , давление P , объем V , количество вещества. Для описания состояния термодинамической системы используют характеристические функции: внутреннюю энергию U , энтальпию H , свободную энергию Гельмгольца F , свободную энергию Гиббса G , а также энтропию η . При описании процессов, протекающих в системе, центральное место занимает понятие химического потенциала μ компонента. Химический потенциал i -го компонента определяется так:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i},$$

где n_j – количество компонентов.

В частице поверхностный слой обладает особыми свойствами. Например, величина его энергии, масса компонентов и энтропия отличаются от значений этих параметров в объеме макрочастицы. Используя условие $V_r \gg V_s$, Дж. В. Гиббс все отклонения этих величин отнес к поверхности натяжения, расположенной внутри поверхностного слоя. Это позволило для описания поверхностного слоя ввести такие величины, как поверхностное натяжение γ , удельная свободная поверхностная энергия F_s , полная поверхностная энергия ϕ , и дать их четкое физическое толкование. Отметим важное свойство макрообъекта: параметры его состояния, значения γ , F_s , ϕ , а также характеристические функции, описывающие его состояние, не зависят от размера макрообъекта, он не имеет квантово-механических характеристик. Относительно окружающей среды макрообъект представляется отдельной фазой.

При уменьшении размеров макрообъекта достигается такой его критический размер $r_{кр}$, после которого макрообъект теряет ряд описанных свойств, приобретает новые, появляются квантово-размерные эффекты. Таким образом, входим в диапазон существования наночастиц.

Рассмотрим существование нижней границы размера нанобъекта. Чтобы определить нижнюю границу наноразмера кристаллической частицы, представим ее в виде ядра с определенной кристаллической структурой и оболочки поверхностного слоя, не имеющего кристаллической структуры. При таком подходе следует учитывать метод, с помощью которого получен нанобъект. Последний можно получить с помощью «насильственных» методов, например, дроблением, разломом, воздействием электрического разряда и др., и «естественными» – выращиванием новой фазы из расплава, конденсацией, восстановлением оксидов и др. С помощью первых методов твердое тело можно измельчить до коллоидного состояния частиц. Чтобы вести речь о кристаллическом нанобъекте минимального размера, необходимо иметь кристаллическое ядро частицы. В соответствии с изложенным следует признать справедливым утверждение о том, что минимальный размер нанокристалла будет тогда, когда элементы симметрии, присущие кристаллу, начинают исчезать [10]. По мнению А. М. Глезера [10], минимальный радиус кристаллического ядра составляет три координационные сферы. Расчет показывает, что для объемноцентрированной кубической решетки (например, Fe_α) минимальный радиус составляет 0,5 нм, для гранцентрированной – 0,6 нм. Если к такому ядру прибавить толщину поверхностного слоя, получим минимальный радиус частицы с объемноцентрированной структурой $\sim 1,0 - 1,2$ нм. Для наночастиц, получаемых «естественным» путем, минимальный радиус будет соответствовать радиусу критического зародыша новой фазы (r_3) в материнской.

$$r_3 = \frac{2V_m F_s}{\Delta\mu},$$

где V_m – молярный объем, F_s – удельная свободная поверхностная энергия, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов при переходе «расплав – кристалл».

Согласно В. С. Ивановой [4], критический размер зародыша железа при кристаллизации составляет 1,28 нм, что совпадает с приведенными расчетами для объемноцентрированной структуры наночастицы Fe_α .

Основное отличие наночастиц от макрочастиц состоит в том, что объем наночастицы V_r соизмерим с объемом ее поверхностного слоя V_s , поверхностное натяжение γ , свободная поверхностная энергия F_s , давление P , энтропия \mathcal{Q} , химический потенциал μ и другие термодинамические характеристики зависят от размера наночастицы. Таким образом, размер становится независимым параметром состояния наночастицы. Это означает, что применительно к наночастицам следует разработать специальный метод термодинамического исследования. В наночастицах проявляются квантово-размерные эффекты [11], в частности, при низких температурах исчезают удельная теплоемкость, некоторые присущие макрочастицам магнитные и электрические характеристики. Относительно окружающей среды наночастицу можно рассматривать как отдельную фазу, имеющую межфазную поверхность и поверхностное натяжение. Нижний размерный предел существования наночастиц определяется размером критического зародыша новой фазы r_3 . Все частицы размером более r_3 устойчивы в окружающей среде, способны увеличиваться и могут рассматриваться как новая фаза. Таким образом, диапазон размеров наночастиц определяется значениями r_3 (нижнее) и $r_{кр}$ (верхнее). При значениях $r < r_3$ наблюдается размерная область существования кластеров (сгустков ограниченного количества атомов или молекул). Размер кластера условно определяется сферой, центр которой совмещен с центром масс атомов, а радиус охватывает периферийные атомы, связанные со сгущением [11]. На кластер постоянно действуют флуктуации, поэтому его центр масс мигрирует в объеме кластера, радиус сферы также остается переменным, в связи с чем кластер не имеет постоянного объема. Понятие давления как интегральной характеристики фазы не имеет физического смысла применительно к кластеру. Кластер не является фазой. В силу этого он не имеет межфазной поверхности и поверхностного натяжения. В результате действия флуктуаций масса, объем, температура и энергия кластера изменяются дискретно. Кластер – это квантово-механический объект.

Таким образом, на размерной оси с позиций термодинамики можно выделить две характерные точки: первая определяется значением радиуса зародыша устойчивой фазы r_3 , а вторая – значением $r_{кр}$, ниже которого частица теряет свойства макрообъекта. Исходя из изложенного получаем три размерные области существования частиц: кластеры при $r < r_3$, наночастицы при $r_3 < r < r_{кр}$, и макрочастицы при $r > r_{кр}$.

Необходимо отметить, что в равновесных условиях наночастицы могут иметь геометрическую форму в виде сфер или форму ограненных кристаллов. Для аморфных или кристаллических наночастиц сферической формы, значение r частицы четко определено. Для кристаллических частиц хорошо ограненной геометрической формы, предлагается использовать радиус, равный сфере такого же объема. Для сопоставления размера кристалла с радиусом сферической частицы такого же объема предлагается следующее выражение [12, 13] :

$$r = \frac{3v}{S},$$

где v – объем частицы, S – площадь частицы.

Заключение

С позиций термодинамики на размерной оси можно выделить две характерные точки, первая из которых определяется значением радиуса зародыша устойчивой фазы r_3 , вторая – значением $r_{кр}$, ниже которого частица теряет свойства макрообъекта и приобретает свойства

малого объекта. В соответствии с изложенным имеем три размерные области существования частиц: кластеры при $r < r_3$, наночастицы при $r_3 < r < r_{кр}$ и макрочастицы при $r > r_{кр}$.

К особенностям наночастиц относятся сильно искривленная ограничивающая поверхность, значительная доля объема поверхностного слоя в общем объеме частицы, зависимость термодинамических параметров и характеристик от размера наночастицы.

Литература

1. Аксенов А.А., Астахов М.В. Наноматериалы и нанообъекты для промышленного применения // «Нанотехнологии и информационные технологии XXI века.» Матер. междунар. науч.-практ. конф. – М.: Изд-во МГОУ, 2006. – С. 16–20.
2. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 3. – С. 203–240.
3. Помогайло А.Д., Розенберг О.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
4. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. – М.: Carinc-пресс, 2005. – 208 с.
5. Левинский Ю.В. Еще раз о термодинамическом критерии дисперсности металлических порошков // Материаловедение. – 2004. – № 5. – С. 55–56.
6. Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Калашников Е. Г. и др. К термодинамике дисперсных систем // Физика и химия обработки материалов. – 1976. – № 3. – С. 74–81.
7. Даниленко В.В. Энергетика частиц детонационных наноалмазов // Свертвердые Материалы. – 2006. – № 6. – С. 3–11.
8. Найдич Ю. В. Про зв'язок досліджень поверхневих властивостей конденсованих фаз з вивченням наноструктурних систем у матеріалознавстві, зокрема при з'єднанні матеріалів. //Адгезія расплавов и пайка матеріалов. – 2004. – № 37. – С. 7–16.
9. Warren R. Determination of the Interfacial Energy Ration in Two-Phase Systems by Measurement of Interphase Contact // Metallography. – 1976. – Vol. 9. – N 3. – P. 183–191.
10. Глазер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. журн. – 2002. – Т. 46. – № 5. – С. 50–56.
11. Петров Ю.М. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
12. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
13. Щербаков Л. М. Термодинамика микрогетерогенных систем. В сб. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – 1963. – С. 38–46.

Поступила 11.03.08.