

УДК 532.632

ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РЕБЕР И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ

А.Р. Новоселов

*Тверской государственной университет,
17002, Тверь, Садовый пер., 35, p000171@tversu.ru*

Методом термодинамической теории возмущений сделана оценка линейного натяжения ребер кристаллов. Рассмотрено влияние ребер на среднее поверхностное натяжение наночастиц и избыточное давление, проведено сравнение с нанокляпями.

В данной работе проведена оценка линейной плотности избыточной свободной энергии (линейного натяжения) ребра, образованного пересечением двух плоских межфазных поверхностей. Фаза α заполняет внутреннюю часть двугранного угла α , а фаза β занимает пространство вне этого угла. Линейная плотность избыточной свободной энергии κ определяется соотношением:

$$\kappa = \lim_{R \rightarrow \infty} (F - 2\sigma R), \quad (1)$$

где F – избыточная свободная энергия части системы, заключенной внутри цилиндра единичной длины радиуса R , ось которого совпадает с линией контакта, σ – удельная свободная энергия межфазной поверхности.

Такое определение линейной плотности свободной энергии ребра соответствует предложенному Гиббсом подходу к линейным величинам, как к избыткам, связанным с тем, что состояние веществ в окрестности линии пересечения межфазных поверхностей отличается как от состояния в объеме, так и от состояния вблизи протяженной во всех направлениях границы раздела фаз.

Свободная энергия F определялась с помощью термодинамической теории возмущений (ТТВ), в соответствии с которой избыточная свободная энергия системы в первом приближении равна потенциальной энергии возмущения. Использование ТТВ для оценки избыточной свободной энергии микрогетерогенных систем было впервые предложено Л.М. Щербаковым [1]. Методика расчета аналогична методике, использованной нами в работе [2] для нахождения линейного натяжения периметра смачивания. В нашем случае возмущение состоит в выделении частей системы из соответствующих массивных фаз и помещении их в новое окружение. При этом считалось, что взаимное влияние межфазных поверхностей в окрестности линии их пересечения, обуславливающее вклад ребер в избыточную свободную энергию системы, связано преимущественно с дисперсионным взаимодействием молекул. Относительно дальнедействующий характер дисперсионных сил приводит

к тому, что вызываемые ими эффекты являются малочувствительными к структуре вещества. Так, согласно результатам Бенсона и Клакстона, приведенным в монографии [3], поверхностная энергия кристаллов инертных газов, в которых межмолекулярное взаимодействие является полностью дисперсионным, изменяется при переходе от одной кристаллической плоскости к другой не более, чем на несколько процентов.

Вычисление потенциальных энергий возмущения проводилось с использованием эффективных парных потенциалов межмолекулярного взаимодействия вида:

$$\phi(\rho) = \begin{cases} -\frac{B}{\rho^6}, & (\rho > a) \\ \infty, & (\rho < a) \end{cases} \quad (2)$$

где ρ – расстояние между молекулами, a – эффективный диаметр молекул. Константы B выражались через рассчитанные методом термодинамической теории возмущений удельные свободные энергии протяженных межфазных поверхностей σ . Полученное выражение для κ имеет вид:

$$\kappa = a \operatorname{Ctg}(\alpha/2) [\sigma_\beta - \sigma_\alpha - 2\sigma \operatorname{Cos}(\alpha/2)], \quad (3)$$

где σ_α , σ_β и σ – удельные свободные энергии межфазных поверхностей (α -пар), (β -пар) и (α - β) соответственно.

В случае, когда фаза β представляет собой пар вдали от критической точки, можно считать, что $\sigma_\beta = 0$, $\sigma_\alpha = \sigma$. При этом линейная плотность свободной энергии ребра оказывается равной

$$\kappa = -\sigma a \operatorname{Ctg}(\alpha/2) [1 + 2 \operatorname{Cos}(\alpha/2)]. \quad (4)$$

В данной работе проведенные оценки линейного натяжения ребер кристалла использованы для исследования размерной зависимости среднего поверхностного натяжения. Среднее поверхностное натяжение микрокристаллов играет определяющую роль при анализе фазовых равновесий с участием кристаллических тел. Следуя монографии [4], среднее поверхностное натяжение монокристалла, учитывающее линейное натяжение ребер, можно определить формулой:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{S} \left(\sum_{j=1}^N \sigma_j S_j + \sum_{k=1}^M \kappa_k L_k \right), \quad (5)$$

где $S = \sum_{j=1}^N S_j$, σ_j – поверхностное натяжение j -ой грани, κ_k – линейное натяжение k -ого ребра, S_j и L_k – площади граней и длины ребер.

Размер монокристалла удобно характеризовать параметром $r = 3V/S$, где V – объем кристалла. Такое определение согласуется с радиусом кривизны сферической межфазной границы для жидкофазных систем.

Рассмотрим кубический кристалл с ребром $2r$. В этом случае $\alpha = 90^\circ$, $\kappa = -\sigma a(1 + \sqrt{2})$. Учитывая оценочный характер проводимых расчетов, примем $\kappa = -2\sigma a$. Тогда среднее поверхностное натяжение в соответствии с формулой (5) равно:

$$\bar{\sigma} = \sigma + \frac{\kappa}{r} = \sigma \left(1 - \frac{2a}{r} \right). \quad (6)$$

Такой характер зависимости $\sigma(r)$ соответствует известной формуле Толмена [5] для зависимости поверхностного натяжения жидкой сферической капли от ее радиуса.

Избыточное давление ΔP в рассматриваемом кристалле, обусловленное поверхностным натяжением и натяжением ребер, можно найти из соотношения: $\Delta P \cdot (2r)^2 = 4\sigma \cdot (2r) + 4\kappa$, тогда

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \left(1 - \frac{2a}{r} \right) = \frac{2\bar{\sigma}}{r}. \quad (7)$$

Вид этого выражения соответствует известному капиллярному давлению (уравнение Лапласа) внутри жидкой капли.

Проведенные в данной работе оценки показывают, что характер размерной зависимости среднего поверхностного натяжения нанокристаллов и нанокпель вполне аналогичен. Это позволяет распространить термодинамические соотношения, описывающие жидкофазные наноразмерные системы, на системы, включающие кристаллические тела.

Библиографический список

1. Щербаков, Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем / Л.М. Щербаков // Доклады АН СССР. 1966. – Т. 168. – № 2. – С. 388-391.
2. Samsonov, V.M. Investigation of the microdrop surface tension and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and the thermodynamic perturbation theory / V.M. Samsonov, L.M. Shcherbakov, A.R. Novoselov, A.V. Lebedev // Colloids and Surfaces. 1999. – V. 160. – № 2. – P. 117-121.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
5. Tolman, R.S. The effect of droplet size on surface tension / R.S. Tolman // J. Chem. Phys. 1949. – V. 17. – № 2. P. – 333-340.