

Поверхностная энергия цилиндрических наночастиц с диаметром, меньшим длины Толмена

С.А. Баранов^{a, b}.

^a Институт прикладной физики, ул. Академическая, 5.
Кишинев, MD-2028. Республика Молдова.

^b Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128.
Тирасполь. Республика Молдова.
e-mail: baranov@phys.asm.md

С.Ш. Рехвиашвили^c, А.А. Сокуров^c

^c Научно-исследовательский институт прикладной
математики и автоматизации Кабардино-Балкарского
научного центра РАН.
Нальчик 360000. Россия.
e-mail: rsergo@mail.ru

Abstract — The phenomenon of nucleation in a cylinder of nanometer size is considered; in particular we investigate the influence of the surface anisotropy energy. We find analytical solutions with soliton characteristics.

Keywords: surface energy, Tolman length, phase transitions.

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вопросы, связанные с исследованием наноразмерных эффектов в твердых телах и жидкостях, являются чрезвычайно актуальными в связи с интенсивным развитием нанотехнологий. В частности, поверхностное натяжение имеет большое значение в нанофлюидике, нанохимии и наноэлектрохимии.

Обычно в термодинамике поверхностное натяжение можно определить через работу обратимого изотермического процесса для образования поверхности раздела фаз. По существу, поверхностное натяжение является мерой избытка свободной энергии в поверхностном слое по сравнению с энергией в объемах сосуществующих фаз [1-10].

Поверхностное натяжение (в теории Гиббса [1-10]) является функцией кривизны поверхности раздела фаз в произвольной точке.

С уменьшениями размеров конденсированной фазы поверхностное натяжение определяется длиной Толмена [2-6], которая характеризует межфазный слой. Толщина этого слоя зависит, например, от температуры и при приближении к критической точке может достигать значительной величины. Следовательно, с возрастанием температуры зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности должна усиливаться за счет увеличения толщины межфазной области. Во флуктуациях поверхностного натяжения данная зависимость играет, по-видимому, ключевую роль.

Таким образом, поверхностное натяжение, учитывая отмеченное выше, зависит от геометрической формы границы раздела сосуществующих фаз. Причем, чем меньше площадь поверхности раздела фаз при заданном

объеме конденсированной фазы, тем существеннее эта зависимость. Как правило, зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности фундаментально проявляется в области малых размеров конденсированной фазы (например, в микрогетерогенных системах), поэтому в литературе ее часто называют размерной зависимостью поверхностного натяжения.

Для описания поверхностного натяжения обычно используется дифференциальное уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff) [2-6]. Интегрирование этого уравнения в аналитическом виде различными способами, в том числе и с учетом переменной длины Толмена, осуществлялось, например, в работе [4]. Рядом авторов было показано, что с уменьшением размера конденсированной фазы поверхностное натяжение уменьшается. Этот вывод подтверждается также расчетами размерной зависимости поверхностной энергии кристаллических фаз в рамках метода, учитывающего межатомный потенциал взаимодействия [5].

Но если размеры наночастицы соизмеримы с длиной Толмена [4-6], то возникает проблема аддитивного выделения поверхностной энергии от объемной части энергии [11, 12]. Альтернативным способом построения теории в данном случае является использование модельного профиля плотности в концентрационном виде теории Ван-дер-Ваальса (см., например, [10]). Данная теория была в обобщенном виде предложена также и Л.Д. Ландау для описания фазовых переходов (см., например, в [13, 14]). Отметим, что все эти теории стали теоретической базой для работ Кана и Хилларда [15-19]. Ниже использован вариант теории, близкий к теории Гинзбурга, Ландау и Абрикосова, а также к современной теории киральных полей.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим частный случай применения теории, когда зародыш конденсированной фазы имеет форму длинного цилиндра. Используем цилиндрическую систему

координат, для которой характеристическая спиновая функция [12] представляется угловой функцией относительно оси цилиндра z . Физическая интерпретация спиновой функции отличается от интерпретации концентрационной плотности, но в духе теории Ландау можно считать, что эти величины одинаково являются параметрами порядка. В нашем случае этот параметр порядка характеризует энергетическое состояние (атома) в капле как функцию радиуса основания цилиндра. Свободная энергия в данной модели имеет вид [12]:

$$H_{g,c} = \frac{A}{2} \left[\theta'^2 + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \right], \quad (1)$$

где $\theta(r)$ – угол между осью цилиндра и вектором намагниченности, r – радиальная координата. Таким образом, в отличие от предыдущей трехмерной задачи, рассмотрим здесь двухмерную задачу. Решение трехмерной задачи сводится, как известно, к численным методам, и мы это осуществим в другой работе.

Модельная кинетическая энергия в (1) – это классический аналог обменной энергии в модели Гейзенберга для двумерного пространства в континуальном приближении, что соответствует в нашем случае модели бесконечного цилиндра. Можно считать, что кинетическая энергия в (1) совпадает по форме с кинетической энергией некоторой квазичастицы (в цилиндрических координатах). Данный факт не случаен и связан с тем, что рассматриваемая модель допускает точные аналитические решения в виде квазичастиц – нелинейных волн, которые называются инстантонами (или скирмионами). Отметим также, что данные квазичастицы в нашем случае являются не динамическими частицами, а топологическими образованиями. Поэтому под кинетической энергией в нашем случае подразумевается виртуальная кинетическая энергия топологического инстантона.

Рассматриваемая ниже теория является масштабно инвариантной, что и позволяет ввести относительную координату:

$$\rho = \frac{r}{R_c}, \quad (2)$$

где R_c – равновесный радиус капли. Теперь будем рассматривать топологическое пространство как исходную каплю. Тогда будет иметь место условие $0 \leq \rho \leq 1$. Предложенная континуальная модель энергии (1), по существу, представляет собой модель Гейзенберга, в которой взаимодействующие спины имеют смысл энергетических состояний частиц, связанных постоянным обменным взаимодействием A (с размерностью для обменной энергии [Дж/м]).

Используя (1), несложно получить уравнение Эйлера-Лагранжа:

$$\theta''(\rho) + \frac{\theta'(\rho)}{\rho} - \frac{\sin \theta \cos \theta}{\rho^2} = 0 \quad (3)$$

Для простоты достаточно использовать лишь частное решение этого уравнения, описывающее процесс нуклеации, при простых граничных условиях:

$$\theta(\rho) = \begin{cases} \pi, & \rho = 0, \\ \frac{\pi}{2}, & \rho = 1. \end{cases} \quad (4)$$

Решение задачи (3), (4) имеет простой вид:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{1}{\rho}, \quad (5)$$

что удобно для дальнейшего анализа.

Введем модельную поверхностную энергию так, что чтобы получить уравнения Эйлера-Лагранжа вида также для масштабно инвариантной теории [12]:

$$\theta_a''(\rho) + \frac{\theta_a'(\rho)}{\rho} - \frac{a^2 \sin \theta_a \cos \theta_a}{\rho^2} = 0, \quad (6)$$

где a^2 представляет собой отношение энергии анизотропии к константе обменного взаимодействия A .

Определим параметр a^2 [12]:

$$a^2 = \frac{B}{A} + 1, \quad (7)$$

где также дано определение функции анизотропии

$$\frac{B \sin^2 \theta_a}{2\rho^2}, \quad (8)$$

где B – положительная энергетическая величина, размерность которой совпадает с A .

Для согласования с предыдущим решением будем считать, что в (6) при $B = 0$ анизотропия отсутствует (см. (3)), а при $B > 0$ анизотропия возникает. Решение уравнения (6) имеет вид [12]:

$$\tan\left(\frac{\theta_a}{2}\right) = \frac{1}{\rho^a}, \quad (9)$$

Отметим, что решения (5) и (9) аналитически сшиваются, поэтому индексы далее будем опускать. Будем рассматривать одно общее решение (9). График этого решения представлен на рис. 1.

Несложно показать, что функция $\theta(\rho)$ при $a=1$ и $0 < \rho \leq 1$ не имеет точки перегиба. Такая точка появляется только при $a > 1$. Это означает, что поверхностный слой в нашей модели может существовать только при $a > 1$. В данном случае в качестве поверхностного слоя можно выбрать некоторый объем, энергия которого будет составлять поверхностную энергию цилиндрической частицы. Для определенности можно считать, например, что поверхностный слой начинает четко проявляться со значения $a > 4$. Таким образом, будем считать, что если $a=1$, то в системе отсутствует анизотропия, и длина Толмена фактически совпадает с размерами капли. Если $a \gg 1$, то в предложенной модели специфическая анизотропия превышает обменное взаимодействие, и в капле появляется параметр – длина Толмена, характеризующий размер межфазной области. Случай $a < 1$ соответствует отрицательной поверхностной энергии (на рис.4 этот случай представлен для $a=0.5$) и в настоящей статье подробно не рассматривается, поскольку ассоциируется с неустойчивостью конденсированной фазы.

Можно оценить изменение свободной энергии от центра частицы до ее поверхности. Это позволит дать физическую интерпретацию введенных нами параметров модели и сопоставить их с традиционными энергетическими характеристиками, которые используются для описания процесса нуклеации.

Рассмотрим сначала послойное изменение данной свободной энергии цилиндрической капли. Еще раз вернемся к формуле для энергии, которую мы использовали для получения уравнения движения. Она имеет вид: $E(\rho) = T + U$. Учитывая здесь решение (9), получим, что кинетическая энергия равна потенциальной: $T = U$. Это важный результат для замкнутой динамической системы связан с теоремой вириала для финитного движения, а в нашем случае является проверкой правильности подхода к решению задачи. Для полной энергии имеем [12]:

$$E(\rho) = T + U = 4A \left(\frac{a}{\rho} \right)^2 \frac{\rho^{2a}}{(1 + \rho^{2a})^2}. \quad (10)$$

Из (10) следует, что при $a=1$ и $\rho \rightarrow 1$ выполняется равенство $E(\rho) = A$.

В случае, когда $B > 0$, энергия поверхности цилиндра стремится к $Aa^2 \sim B$, и этот предел будет тем резче, чем больше величина B . Следовательно, именно данный параметр B можно ставить в соответствие с параметром удельной термодинамической поверхностной энергии, который фигурирует в термодинамических теориях (теории Гиббса, Толмена и т.д.), с оговоркой, что размерность этих энергий различна.

Резкое возрастание свободной энергии (см. рис. 2) в зависимости от параметра a отождествляется с фазовым переходом, который происходит в системе в случае

возникновения бесконечно малой анизотропии (подробнее см. в [12]). Для нахождения полной энергии частицы, отнесенной к единице длины цилиндра, необходимо взять интеграл от $E(\rho)$ по объему цилиндра. Приведем сначала качественный анализ модели. Сразу заметим, что для частного случая $a=1$ и $B=0$ данный интеграл должен равняться A (с точностью до множителя). В этом случае другой энергий в системе нет; A здесь представляет собой единственную модельную внутреннюю энергию системы. В другом предельном случае достаточно большой величины a полная энергия стремится к энергии анизотропии B . В общем случае полная удельная (приходящаяся на единицу длины цилиндра) будет равна:

$$W = 2\pi \int_0^1 E(\rho) \rho d\rho = 8\pi a^2 A \int_0^1 \frac{\rho^{2a-1} d\rho}{(1 + \rho^{2a})^2} = 2\pi a A. \quad (11)$$

Введенный ранее параметр a^2 (см. (7) и (8)) формально может быть меньше единицы (на рис. 1 этот случай представлен для $a = 0,5$). Этот случай может соответствовать отрицательной энергии анизотропии, которая может, например, препятствовать созданию наночастицы. Технологически можно инициировать создание наночастицы, но ограничение ее роста.

Поэтому представляет интерес рассмотрение случая, когда;

$$B = -A, \quad (12)$$

Такая физическая ситуация может иметь место в случае, когда зародыш наночастицы, размером $\rho_0 < 1$ (для определенности $\rho_0 = 0,1$) уже создан, но его развитию до равновесного состояния с $\rho = 1$ мешает созданная (искусственно) анизотропия:

$$\frac{-A \sin^2 \theta_a}{\rho^2}. \quad (13)$$

Считаем, что эта анизотропия проявляется, только начиная с некоторых размеров, соответствующих величине $\rho_0 = 0,1$

Тогда для этого случая уравнение линеаризуется и сильно упрощается:

$$\theta''(\rho) + \rho^{-1} \theta'(\rho) = 0 \quad (14)$$

Частное решение для уравнения (14) может иметь вид (в нашем случае используем условие (4), чтобы сопоставить с решением в виде формулы (9)):

$$\pi - \theta(\rho) = c \ln(\rho/\rho_0), \quad (15)$$

где $c = \pi / (2 \ln(1/\rho_0))$, (для $\rho > \rho_0$).

График функции $c \ln(\rho/\rho_0)$ представлен на рис.3.

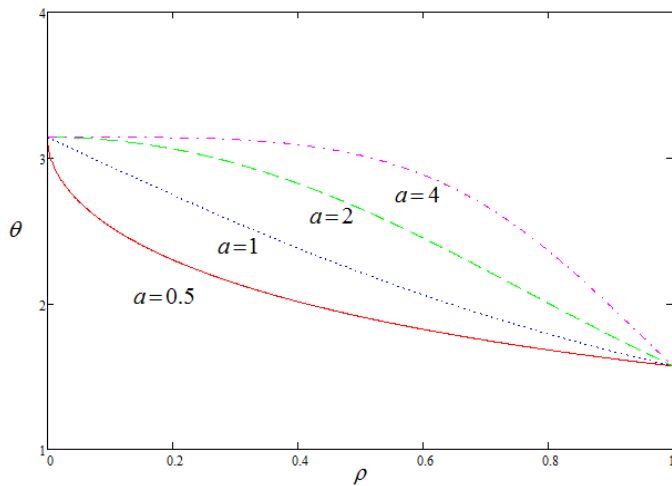


Рис 1. Графики решения (5) при различных значениях параметра a .

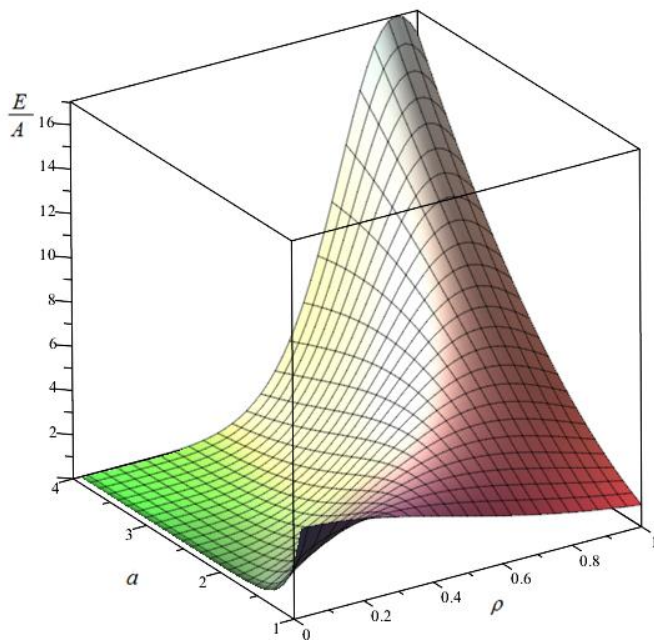


Рис.2.Трехмерная зависимость энергии от параметров a , ρ .

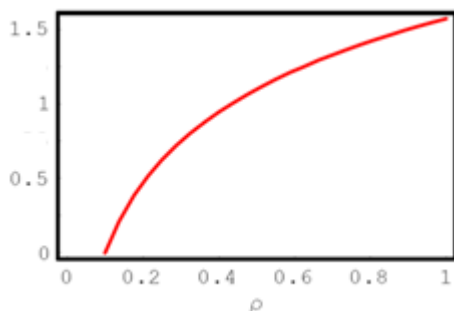


Рис 3. График функции (15)

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ И ВЫВОДЫ

С уменьшением размеров конденсированной фазы увеличивается относительная доля поверхностных атомов, поэтому возрастает влияние межфазных границ раздела. При этом размерная зависимость поверхностного натяжения обусловлена длиной Толмена, т.е. фактически толщиной межфазного (переходного) слоя. Особенно это проявляется в наночастицах, радиус которых составляет единицы – десятки нанометров. Именно технологии получения таких наночастиц, часто удлиненной или цилиндрической формы представляют наибольший интерес в нанoeлектронике, нанооптике и других прикладных разделах нанofизики. Наиболее неизученным для технологии остается случай, когда размеры наночастицы приближаются к размерам длины Толмена.

В данном исследовании получены результаты, связанные с градиентной теорией Ван-дер-Ваальса, теории Абрикосова. Ландау и Гинзбурга и современными методами теории калибровочных полей, которые можно резюмировать следующим образом.

Если в образовании наночастицы присутствует только одна форма энергии E , которая выступает в роли обменного взаимодействия A , то аддитивное разделение энергий системы на поверхностную энергию и энергию объема наночастицы, в рамках предложенной модели, делать некорректно. Однако в этом случае можно было бы ввести среднюю удельную энергию A_c всей наночастицы и из простых геометрических соображений получить линейную формулу Русанова для поверхностной энергии:

$$E = A_c (V_s / S_s) \sim A_c R_c$$

(V_s - объем наночастицы, а S_s - ее поверхность).

Обычно формула Русанова считается достаточно универсальной. Этот факт не подтверждается в условиях усложнения нашей модели энергией анизотропии.

Введенное в теорию понятие энергии анизотропии в виде предложенной модели по типу модифицированного потенциала Рапини приводит к возникновению поверхностной энергии. Отметим, что в обычном потенциале Рапини отсутствует множитель вида $1/\rho^2$.

Энергия анизотропии может приобрести смысл энергии двойного электрического слоя (в электрохимии), причем при создании очень маленьких равновесных частиц с дифференцированной поверхностной энергией необходимо увеличивать электроемкость наносистемы, где образуется данная наночастица. Это позволяет предположить о наличии возможности эффективного управления процессом нанонуклеации.

Основным результатом можно считать получение зависимостей поверхностной энергии от термодинамических параметров системы, которое позволяет в определенной мере расширить представления о капиллярных явлениях в наносистемах.

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы внесли одинаковый вклад в представленной работе.

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
- [2] Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Иностранная литература, 1963. 284 с.
- [3] Роулинсон Дж., Уидом Б. *Молекулярная теория капиллярности*. М.: Мир, 1986. 376 с.
- [4] С.Ш Рехвиашвили., Е.В. Кишტიкова “О размерной зависимости поверхностного натяжения”. ЖТФ., т. **81**(1), с. 148-152, 2011
- [5] Магомедов М.Н. Изучение межатоминого взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит., 2010. 544 с.
- [6] R.C. Tolman. ‘The Effect of Droplet Size on Surface Tension’ J. Chem. Phys., vol. **17**(3), pp. 333-337. 1949.
- [7] А.. Адамсон., *Физическая химия поверхностей*. М.: Мир, 1979. 568 с.
- [8] А.И Русанов., В.А. Прохоров., Межфазная тензиометрия. СПб: Химия, 1994. 400 с.
- [9] М. Джейкок., Дж. Парфит., Химия поверхностей раздела. М.: Мир, 1984. 269 с.
- [10] И. Д. Ван-дер-Ваальс., Ф. Констамм. Курс термостатики. т. 1. М.: ОНТИ, 1936.
- [11] S. A. Baranov, “On the possibility of using the Cahn - Hilliard model to describe electrodeposition of nanostructures.” Surf. Eng. Appl. Electrochem., vol. 53 (2), pp. 124 - 136. 2017
- [12] S. A. Baranov Handbook of Nanoelectrochemistry: “Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques”. Springer, International Publishing, Switzerland 2015, pp. 1057-1069.
- [13] Ш. Ма Современная теория критических явлений. М. 1980. 296 с.
- [14] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский Физическая кинетика. Изд-во “Наука”, М. 1979, с. 503-524.
- [15] J. W Cahn., D .J .E. Hilliard, “Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy.” J. Chem. Phys., vol. 28 (1), pp.258–267, 1958.
- [16] J. W Cahn., D .J .E. Hilliard, “Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in two-component incompressible”. J Chem Phys., vol. 30(5), pp. 688–699. 1959.
- [17] J. W Cahn., D .J .E. Hilliard, “ Free energy of a nonuniform system. I I. Thermodynamic basis.” J Chem Phys., vol. 30(5), pp. 1121–1124. 1959.
- [18] A. G. Khachaturyan *Theory of structural transformations in solids*. New York: Wiley, 1983. 401 p.
- [19] Е. В. Радкевич *Современная математика и ее приложения*. Тбилиси: АН Грузии, Институт кибернетики, 2003. 77-97 с.