

Введение Одной из основных проблем нанотехнологии является тот факт, что исследователи не сформировали сегодня приемлемую теорию о фундаментальных закономерностях поведения отдельных наночастиц, структур и целых систем в этом пространственном масштабе. Наночастицы, с одной стороны, слишком малы (для непосредственного наблюдения и изучения) и, одновременно, слишком велики (например, для квантово-механических расчетов «из первых принципов», которые в этой области оказываются слишком приближенными) [1]. Исследователи пока не умеют достаточно точно моделировать поведение наночастиц, поскольку их характеристики флуктуируют во времени и пространстве, а число объединяющихся в наносистемы частиц все еще недостаточно велико, чтобы рассматривать эти системы в качестве статистических ансамблей. Для реального прогресса в производстве наноструктурных материалов, устройств или систем исследователям предстоит значительно углубить фундаментальные представления об их поведении и разработать методики оценки и прогноза их свойств. В области теории и моделирования наносистем за последние годы были получены интересные результаты, но, к сожалению, успехи в этом направлении были связаны в основном с использованием более мощных компьютеров и новых компьютерных программ и лишь в значительно меньшей степени с развитием новых теоретических представлений и моделей. Однако даже они базируются на квантово-механических расчетах и методах молекулярной динамики, которые на наноуровне оказываются слишком приближенными и неточными. Из опыта производства кремниевых микроэлектронных устройств известно, что развитие теории и методов моделирования неизбежно приводит к существенному экономическому эффекту (ввиду экономии времени и средств, а также повышения качества продукции) [1]. Теория и моделирование – те области, где новые результаты могут быть получены без прямых экспериментальных исследований. Более того, в некоторых случаях именно теория и моделирование позволяют правильно интерпретировать получаемые в эксперименте данные, которые иногда являются неоднозначными (например, из-за сложности эксперимента или усреднения величин в процессе их измерения для последующего практического применения) [1]. Сегодня одной из приоритетных задач физикохимии состояния наносистем является установление связи между размером наночастиц и свойствами материалов на их основе, а также повышение прогнозируемости поведения новых наночастиц и свойств наноматериалов [2]. Таким образом, важнейшей задачей физикохимии наносистем и наноматериаловедения является поиск ответа на вопрос: с чем связаны уникальные свойства наноматериалов и области их практического применения? Предполагается, что при определенном размере дисперсной частицы влияние периферийных атомных остовов на свойства вещества уравнивается влиянием внутренних атомных остовов. Этот размер является

критическим параметром нанотехнологии. «Свободная валентность» периферийных атомных остовов наночастиц реализуется в избыточной энергии наноразмерного наполнителя, что обуславливает его высокую химическую активность [3]. Иначе говоря, «свободную валентность» периферийных атомных остовов наночастиц можно трактовать как свободную поверхностную энергию, представляющую собой некомпенсированную энергию связи элементов в тонком слое вещества у поверхности соприкосновения тел (фаз) по сравнению с энергией вещества внутри тела [3]. Поверхностная энергия влияет на многие физико-химические свойства твёрдых тел и жидкостей. Особенно возрастает её роль в высокодисперсных, коллоидных и наносистемах, где поверхность раздела фаз предельно велика. Полную энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия (ВДВ), представляющую собой сумму энергии универсального взаимодействия ЕУН (дисперсионного (ED), ориентационного (EO) и индукционного (EI)), действующего на расстоянии $\sim 0,5$ нм [4-6], и энергии специфических сил (обменное отталкивание и взаимодействие с переносом заряда) можно оценить через энергию когезии [7-9]; в свою очередь мерой энергии когезии для низкомолекулярных жидкостей служат температура кипения, $T_{кип}$, и энтальпия испарения, $\Delta H_{исп}$. Приведенные данные [7,9-12] показывают, что в ряду F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 $T_{кип}$ и $\Delta H_{исп}$ растут, что свидетельствует об увеличении энергии ВДВ [7,9-12]. К сожалению, анализ литературных данных на сегодняшний день показал отсутствие попыток учета влияния сил Ван-дер-Ваальса в металлах на особенности их структуры и свойств. Целью статьи является выявление влияния характера химической связи на энергию физического ван-дер-ваальсового взаимодействия в низко- и высокомолекулярных веществах, и температуру Дебая монокристаллических веществ и металлов, образованных наночастицами. Расчетная часть Для оценки ЕУН методом квантово-химического приближения мы использовали формулы для расчета ED, EO и EI: , (1) где r – расстояние между структурными элементами (молекулами, атомными остовами, ионами), α – поляризуемость структурных элементов, N – число валентных электронов. , (2) где μ – дипольный момент структурных элементов; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. . (3) При этом для оценки Еун в гомоядерных соединениях достаточно рассчитать ED, поскольку EO и EI отсутствуют. Результаты и их обсуждение Таким образом из формулы (1) видно, что поляризуемость структурных элементов входит в нее как в числитель (в виде произведения), так и в знаменатель (в виде суммы). Кроме того, в знаменателе она делится на число валентных электронов и извлекается корень. Таким образом, анализ формулы (1) показывает, что изменение поляризуемости должно сопровождаться симбатным изменением ED. При этом именно поляризуемость характеризует способность обобществленных (валентных) электронов к отклонению от равновесного состояния и образованию мгновенных диполей, обуславливающих дисперсионное взаимодействие, при наложении

извне на молекулу электрического поля. Известно [13-18], что увеличение степени металличности (СМ) обуславливается ростом степени отклонения обобществленных (валентных) электронов в молекуле по оси, перпендикулярной линии, соединяющей центры ядер – атомных остовов (ось металличности). Это, одновременно, должно приводить к «размыванию» химической связи и соответствующему снижению ее энергии. Следовательно, разумно ожидать корреляцию между СМ химической связи и поляризуемостью (что подтверждается данными из работ [19-31]). Очевидно, что возрастание степени отклонения обобществленных электронов по оси металличности (то есть увеличение СМ), должно приводить к более легкой поляризуемости структурных элементов при помещении их во внешнее электрическое поле. Таким образом, с ростом СМ химической связи следует ожидать увеличения ED между структурными элементами, вследствие большей делокализации обобществленных электронов вдоль оси металличности, приводящей к росту поляризуемости структурных элементов и абсолютных значений дипольных моментов образующихся мгновенных диполей, определяющих величину ED. Это подтверждают данные работ [19-31]. Аналогичная зависимость была также получена для ряда металлов Li, Na, K, Rb, Cs (рис.1). Рис. 1 – Зависимость дисперсионной энергии ВДВ в монокристаллических щелочных металлах от степени металличности химической связи. Для того чтобы оценить силы Ван-дер-Ваальса в металлах, были использованы верхние и нижние ограничения на значения дисперсионной константы индивидуальных атомов щелочных металлов [4], поскольку мультипольное разложение дисперсионной энергии принято записывать в виде ряда, коэффициенты которого C_n называют дисперсионными константами [5]. Учитывая, что простую формулу Лондона можно применить и к описанию ван-дер-ваальсового взаимодействия малых металлических частиц [4], ED была рассчитана на элементарную решетку металла, путем сложения всех констант индивидуальных атомов щелочных металлов. Наличие сил Ван-дер-Ваальса в металлах принципиально возможно, поскольку, хотя атомный остов, т.е. химически связанный атом, и не имеет полюсов, но они могут в нем возникать. В любом атомном остове из-за того, что он представляет собой систему с движущимися разноименными зарядами (ядрами и электронами), непрерывно возникают, перемещаются и исчезают так называемые мгновенные микродиполи. При сближении атомных остовов их возникновение перестает быть полностью случайным, независимым; появляется некоторая согласованность в их образовании, обусловленная дисперсионным взаимодействием, т.е. одним из типов ван-дер-ваальсовых сил. Это взаимодействие универсально. Оно всегда возникает при сближении любых частиц – индивидуальных атомов, атомных остовов, молекул, как полярных, так и неполярных. На рис. 2 представлена модель возникновения дисперсионного взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса. Рис. 2 – Модель возникновения

дисперсионного взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса, обусловленного притяжением микродиполей в атомных остовах по границам между зернами металлов (а – угол разориентировки, б – границы между зернами). Из формулы (2) видно, что ЕО увеличивается при росте дипольного момента молекул, представляющего собой произведение заряда и длины диполя. При этом известно [9], что чем выше СИ связи, тем больше величины зарядов атомных остовов, входящих в состав соединения. Отсюда следует, что чем выше СИ связи, тем большими величинами зарядов (и, как следствие, дипольного момента) характеризуется химическое соединение. Таким образом, согласно формуле (2) увеличение СИ связи должно приводить к резкому (дипольный момент входит в формулу (2) в четвертой степени) увеличению ЕО. Это подтверждается данными, приведенными в работах [19-31]. Данный подход [19-31] также был апробирован на полимерных материалах и результаты представлены в работах [32, 33]. Из них видно, что с ростом степени делокализации химической связи, выраженной через степень металличности, и, следовательно, поляризуемости молекул, возрастает дисперсионная энергия межмолекулярного взаимодействия, поскольку величина дисперсионной энергии коррелирует с объемом молекул [34] и, следовательно, степенью «размытости» электронной плотности. Далее нами было проанализировано влияние характера химической связи на одну из важнейших физических констант вещества – температуру Дебая (Θ_D), характеризующую многие свойства твердых тел – теплоемкость, электропроводность, теплопроводность, уширение линий рентгеновских спектров, упругие свойства и т.п. Была установлена зависимость температуры Дебая от степени металличности для щелочных металлов (рис.3), из которой видно, что увеличение степени металличности приводит к уменьшению температуры Дебая. Рис. 3 – Зависимость температуры Дебая монокристаллических щелочных металлов от степени металличности химической связи. Как известно [35], последний параметр является характеристической температурой твердого тела, выше которой возбуждены все колебания (или, точнее, все моды колебаний) кристаллической решетки, а ниже которой некоторые колебательные состояния начинают «вымерзать». В какой-то степени можно считать, что температура Дебая аналогична температурам релаксационных переходов в полимерах; правда, в случае полимеров их несколько (например, α -, β -, γ -релаксационные переходы) вследствие различных масштабов элементов макромолекулярной структуры, движение которых «замораживается» ниже температуры соответствующего релаксационного перехода [36]. Из рис. 1 и 3 следует, что с увеличением СИ в щелочных металлах растет ЕО и соответственно уменьшается Θ_D . Снижение Θ_D в ряду от Li к Cs происходит из-за возрастающей делокализации электронной плотности, приводящей к «размыванию» химической связи и ослаблению химического взаимодействия между структурными элементами с симбатным ростом

физических сил Ван-дер-Ваальса. Однако, силы Ван-дер-Ваальса слабее химических, что и объясняет более легкий переход вещества в состояние, когда возбуждены все колебания кристаллической решетки, определяющие температуру Дебая. В случае металлов можно предположить, что ниже температуры Дебая энергия некоторых мод колебательного движения атомных остовов становится ниже энергии связи между ними. Ранее нами было показано, что с ростом степени ковалентности, в целом, симбатно растет энергия химической связи [19]. Для химических связей, имеющих место в гомоядерных химических соединениях, рост степени металличности связей означает уменьшение степени их ковалентности, то есть уменьшение энергии химических связей. Именно это уменьшение энергии связи между атомными остовами и может объяснять соответствующее понижение температуры Дебая. При этом, так как рассматриваемые металлы не образованы наночастицами, влияние энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия на температуру Дебая пренебрежимо мало по сравнению с энергией химического взаимодействия. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия будет оказывать заметное влияние лишь при значительном росте поверхности частиц (между которыми, на соответствующем расстоянии, и действуют данные силы), образующих материал, то есть при достижении ими размеров, характерных для наноструктурного уровня организации вещества. Далее, используемый подход был применен для установления влияния характера распределения электронной плотности в веществе, посредством компонент химической связи, на температуру Дебая наноструктурированных металлов. В результате, была найдена зависимость температуры Дебая от степени металличности, приведенной к диаметру наночастиц металлов (рис.4). Рис. 4 – Зависимость температуры Дебая металлов, образованных наночастицами от CM/D Из полученной зависимости следует, что увеличение приведенной степени металличности приводит к уменьшению температуры Дебая, что в целом согласуется с приведенными выше (рис. 3) результатами. При этом уменьшение размера частиц одного и того же металла (Ag и Pb) сопровождается симбатным снижением температуры Дебая, что может объясняться тем, что, атомные остовы на внешней поверхности кристалла, границе зерен, межфазных границах и границе (плоскости) двойникования связаны слабее. А в реальных условиях это может приводить к большим амплитудам колебаний при той же температуре, чем у атомных остовов, находящихся в объеме частицы. В этом смысле колебания атомных остовов могут рассматриваться как определенный вид несовершенства, или дефекта в материале. В каждый момент времени не все атомные остовы колеблются с одной и той же частотой и амплитудой, и не обладают одинаковой энергией. При данной температуре имеет место распределение энергий для каждого атомного остова относительно среднего значения. И для каждого атома колебания энергии во времени носят

статистический характер. С увеличением температуры средняя энергия увеличивается, и в действительности именно температура твердого тела представляет собой меру средней вибрационной энергии атомных остовов. При комнатной температуре типичное значение частоты вибрационных колебаний близко к 10^{13} колебаний в секунду, а амплитуда колебаний составляет несколько тысячных долей нанометра. Поскольку при последовательном уменьшении диаметра частиц в металле все больше и больше атомных остовов оказывается на поверхности, при этом лишаясь части химической связанности с соседними атомными остовами (т.е. они уже не связаны с максимально возможным числом соседних атомных остовов), в отличие от атомных остовов находящихся внутри наночастицы, то атомные остовы на поверхности находятся в более высоком энергетическом состоянии по сравнению с атомами, находящимися в объеме материала. Поэтому ненасыщенность связей поверхностных атомных остовов приводит к появлению поверхностной энергии, что и ведет к росту свободной энергии системы. Это объясняется тем, что вдоль границ и через них действуют когезионные силы [37], представляющие собой физические дисперсионные ВДВ силы между атомными остовами, находящимися на внешней поверхности нанокристалла, границе зерен, межфазных границах и границе (плоскости) двойникования на расстоянии действия сил Ван-дер-Ваальса. Но поскольку дисперсионные силы слабее химических, это приводит к переходу атомных остовов на поверхности наночастиц металлов в возбужденное состояние, приводящее к снижению температуры Дебая наноструктурированных металлов (рис.4) с уменьшением размера наночастиц и соответствующим ростом приведенной металличности химической связи (CM/D). Выводы Таким образом, предложенный подход позволяет оценить влияние характера химической связи на силы Ван-дер-Ваальса и температуру Дебая монокристаллических веществ и металлов, образованных наночастицами. Полученные результаты способствуют развитию более глубокого понимания специфики природы наночастиц и материалов на их основе, их свойств, а также позволяет надеяться на возможность создания теории, лежащей в основе моделирования структуры нановеществ и наносистем в целом.