

УДК 539.1

В.А. Лиопо, В.А. Струк, В.Г. Сорокин

## АНИЗОТРОПИЯ НАНОЧАСТИЦ

Из существующих методов получения наночастиц наиболее распространенным является метод диспергирования крупных полуфабрикатов. При получении наночастиц методом диспергирования кристаллов, обладающих анизотропией параметров физических характеристик, эта анизотропия проявится и у наночастиц. Анизотропными параметрами физических характеристик могут обладать кристаллы всех сингоний, кроме кубической. Показано, что при наличии анизодесмических межатомных связей кристаллической решетки возникает анизотропия дебаевской частоты и температуры. Дебаевская температура  $\theta_D$  является границей изменения характера протекания физических процессов в веществе. При температуре  $T > \theta_D$  для характеристик вещества применима классическая статистика Максвелла–Гиббса–Больцмана. При значениях  $T < \theta_D$  необходимо использовать квантовую статистику. Граница между нано- и макросостояниями вещества определяется дебаевской длиной волны, которая зависит от анизотропии скорости фоновых потоков. Это приводит к анизотропии верхней и нижней размерной границы нанофазного состояния. Указаны возможные габитусы нанокристаллов в зависимости от сингонии. Анизотропию степени атомного упорядочения необходимо учитывать при анализе структуры нано- и макрокристаллов.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, анизотропия, дебаевская частота и температура, размерная граница.

**Введение.** Параметры характеристик физических свойств вещества зависят от особенностей их обобщенных структурно-химических моделей, называемых идеальными, отклонений от этих идеальных моделей (дефектов) и от факторов внешней среды. Во второй половине прошлого века установлено, что в наноразмерном диапазоне параметры характеристик физических свойств веществ отличаются от тех, которые соответствуют объектам с большими объёмами и массами. В наноразмерном диапазоне параметры характеристик физического свойства веществ зависят от размера частиц ( $r$ ):

$$S(r) = S_r \left| \exp \left[ -\alpha \left( \frac{L_0}{r} - 1 \right)^{3/2} \right] \right|, \quad (1)$$

где  $L_0$  – размерная граница между нано- и макрофазой, определяемая по формуле  $L_0 = 230 \cdot \theta_D^{-1/2}$  [нм]. В этой формуле  $\theta_D$  – это дебаевская температура веществ [1; 2].

Наночастицы вещества по меркам макромира имеют размеры, не превышающие  $10^{-9}$  м. Но даже при радиусе сферической наночастицы  $r = 10$  нм она включает в себя порядка  $10^6$  атомов. Следовательно, наночастица (как и ее макроскопический аналог) обладает параметрами физических характеристик, зависящими не только от ее размеров, но и от взаиморасположения атомов в ней. Если макроскопический аналог частицы является анизотропным, то эта анизотропия проявится и в свойствах наночастицы. Анизотропными могут быть дебаевская частота и дебаевская температура, размерные границы между нанофазой и макросостоянием со стороны больших  $r$ . Анизотропия может проявиться в габитусе наночастиц, а в их объёмных аналогах следует учесть возможность

**Лиопо Валерий Александрович**, д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. теоретической физики ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно).

**Адрес для корреспонденции:** ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: liopo@grsu.by

**Струк Василий Александрович**, д-р техн. наук, проф., декан факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно).

**Адрес для корреспонденции:** ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: struk@grsu.by

**Сорокин Валерий Геннадьевич**, аспирант каф. материаловедения и ресурсосберегающих технологий, ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно); науч. рук. – В.А. Струк, д-р техн. наук, проф., декан факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно); В.А. Лиопо, д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. теоретической физики ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно).

**Адрес для корреспонденции:** ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: sorvg@grsu.by

проявления анизотропии в степени атомного упорядочения.

**Анизотропия дебаевской частоты.** Дебаевская температура  $\theta_D$ , введенная в теории теплоёмкости твердых тел, является температурной границей между двумя методами описания динамических процессов в веществах. Если температура  $T > \theta_D$ , то распределение энергий атомов и, следовательно, частот их колебаний, подчиняется классической статистике Максвелла–Больцмана–Гиббса. При значениях  $T < \theta_D$  необходимо использовать квантовые характеристики атомных осцилляторов [1]. Наряду с дебаевской температурой применяют и другие дебаевские характеристики: энергию  $E_D$ , частоту  $\omega_D$ , импульс  $P_D$ , длину  $\lambda_D$ . Эти дебаевские параметры связаны условием:

$$E_D \hbar \omega_D = k \theta_D = \frac{P_D^2}{2m} = \frac{h^2}{2m \lambda_D^2}, \quad (2)$$

где  $\hbar, h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $m$  – масса электрона [2; 3].

Как показано в работе [1], дебаевская частота может быть определена по формуле:

$$\omega_D = U (6\pi^2 \cdot n)^{1/3}, \quad (3)$$

где  $U$  – средняя скорость звука,  $n$  – число атомов в единице объёма.

Скорость звука или скорость фононного потока зависит от характера взаимодействий между атомами, на которые влияют межатомные расстояния. Это означает, что в анизотропных частицах, в т.ч. наноразмерных, скорость звука и, следовательно, дебаевская частота в общем случае являются анизотропными параметрами.

**Анизотропия дебаевской температуры.** Дебаевская частота (как и все другие дебаевские параметры) не является резкой границей между различными состояниями вещества. Связанная с этой частотой дебаевская температура была введена П. Дебаем при анализе зависимости параметра теплоёмкости при постоянном объёме твердых тел от температуры ( $C_V$ ). Если температура тела  $T > \theta_D$ , то  $C_V = \text{const}$ . Распределение значений энергий колебаний атомов подчиняется классической статистике, и выполняется закон Дюлонга и Пти. Если  $T < \theta_D$ , то для описания зависимости  $C_V = f(T)$  необходимо привлекать квантовую статистику [1; 2]. Справедливость применения квантовой статистики для описания структурных особенностей тем более обоснована, чем сильнее выше указанное неравенство.

Так как параметр  $\omega_D$  в анизотропных средах зависит от направления фононного потока, то анизотропный характер имеет и температура Дебая.

**Анизотропия размерной границы между нано- и макросостояниями вещества.** Параметр дебаевской длины  $\lambda_D$  (см. (2)) соответствует температуре Дебая  $\theta_D$ . Для электронов параметр  $\lambda_D$  определяет линейный размер объекта ( $r$ ), на который распространяется действие этого электрона.

Если  $r \gg \lambda_D$ , то электрон можно рассматривать как частицу, и для описания его поведения применима, например, «модель электронного газа». Если  $r < \lambda_D$ , то необходимо использовать другую модель, например, модель «электронного желе». Следовательно, если размер частицы вещества  $r > \lambda_D$ , то параметры характеристик физических свойств не зависят от  $r$ . При  $r < \lambda_D$  эти параметры зависят от размера частицы. Значение  $L_0 = \lambda_D$  является размерной границей между макроскопическим и наноразмерным состояниями [3]. Так как параметр  $\lambda_D$  рассчитывают вдоль конкретного направления, например, вдоль оси  $x$ , то и значение импульса  $P_D$  также необходимо оценивать вдоль этого направления. В первом приближении можно принять, что  $P_x \approx P_y \approx P_z$ , тогда из условия (2) вытекает, что

$$L_0 = \lambda_D = \frac{\sqrt{1,5} \cdot h}{\sqrt{km}} \cdot \theta_D^{-1/2} = 2,3 \cdot 10^{-7} [\text{мк}^{1/2}] \cdot \theta_D^{-1/2} = 230 \cdot \theta_D^{-1/2} [\text{нм}]. \quad (4)$$

Дебаевская длина  $\lambda_D$  зависит от  $\theta_D$ , которая является анизотропной величиной, т.е. анизотропной величиной может быть и дебаевская длина. Отсюда следует, что и размерная граница между нано- и макросостоянием может быть анизотропной величиной. При более строгом подходе к описанию структуры частицы при расчете параметра  $L_0$  следует учитывать возможную анизотропию импульса.



### Анизотропия размерной границы между нано- и атомно-кластерными состояниями.

Наночастица – это такая часть вещества, которая обладает двумя основными признаками (таксонами): во-первых, параметры характеристик ее физических свойств зависят от размера, во-вторых, частицы имеют поверхность. Следовательно, при анализе наночастиц необходимо учитывать характеристики не только их габитусов, но и характеристики поверхности.

Поверхность любого объекта – это такой двухмерный геометрический образ, по одну сторону от которого находятся атомы (молекулы) вещества, а по другую – они отсутствуют. Кроме поверхности в физике твердого тела и материаловедении говорят и о поверхностном (приповерхностном) слое. Атомы поверхностного слоя находятся в энергетическом состоянии, отличном от объёмных атомов. Внутренние атомы испытывают влияние соседних атомов, и результирующая сила их взаимодействия равна нулю, хотя возможны и флуктуации энергии, приводящие к диффузии атомов. Во внешнем слое вещества атомы испытывают влияние только со стороны внутренних областей, что объясняет появление параметра поверхностного натяжения. Атомы первого поверхностного слоя влияют на второй атомный слой и так далее вплоть до  $n$ -го, при котором действием поверхности (поверхностных атомов) можно пренебречь и вещество переходит в объёмную фазу. Число приповерхностных слоев может достичь значений  $n = 5$  [2]. Очевидно, что эта величина зависит от температуры, дефектности структуры и других факторов. Кроме того, ее определение сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Однако если рассматривать только поведение поверхностных атомов, то следует признать, что существует размерная граница не только между нано- и макросостояниями частицы, но и между нано- и атомно-кластерным состоянием вещества. Для примера можно рассмотреть моноатомное вещество. Очевидно, что отдельный атом не является наночастицей. В модели шаровых упаковок атомный кластер, состоящий из одной корреляционной сферы, еще не частица. Если тепловые колебания поверхностного слоя характеризуются амплитудой  $\delta$  и размер кластера  $\rho \approx \delta$ , то такой кластер также не является частицей. В работе [4] показано, что нижняя размерная граница наночастиц вещества ( $B$ ) имеет значение:

$$B = \delta / r = \tau, \quad (5)$$

где  $\tau$  – «золотое отношение».

Если в объекте значение  $\delta$  такое, что отношение  $\delta / r > B$ , то этот объект уже нельзя рассматривать как наночастицу, так как он является атомным ансамблем, не имеющим поверхности.

Если нанокристалл получен из анизотропного макроскопического объекта, то различные участки поверхности наночастицы могут иметь различную ретикулярную плотность. Это обуславливает изменение значений  $\delta$  и, следовательно, возникновение анизотропной размерной границы между нанофазой и атомно-кластерным состоянием вещества.

**Анизотропия габитуса наночастиц.** Если частицы вещества имеют размеры в сантиметровом диапазоне (и больше), то этим вещественным объектам внешним воздействием можно придать произвольную форму. При переходе в миллиметровый и далее в микроразмерный диапазон частицы вещества приобретают форму, обусловленную его атомно-молекулярной структурой. В частности, при уменьшении размера частиц кристалла его габитус описывается сочетанием его правильных форм, соответствующих точечной группе. При переходе в нанодиапазон все большую роль играет поверхность. Поверхностное натяжение сглаживает ребра и грани, и точечная симметрия габитуса соответствует предельной точечной группе точечной группы наночастицы.

Для кристаллов кубической сингонии предельной точечной группой является группа  $\infty \cdot \infty$  либо  $\infty \cdot \infty m$ , соответствующая сфере. Для кристаллов средних сингоний (три-, тетра- и гексагональная) предельная группа  $\infty$ , либо  $\infty / m$  или  $\infty m$ , т.е. габитус – эллипсоид вращения. У нанокристаллов низших сингоний предельной точечной группой является группа  $mmm$ , что с учетом влияния поверхности на габитус соответствует трехосному эллипсоиду. В зависимости от межатомного взаимодействия у нанокристаллов низших сингоний при соответствующих

отношениях размеров осей  $a, b, c$  с трехосного эллипсоида возможны следующие формы:

- $a \neq b \neq c$  – трехосный эллипсоид;
- $a \approx b \neq c$  – эллипсоид вращения;
- $a \approx b \approx c$  – сфероид;
- $c \gg (a, b)$  – вискер;
- $c \ll (a, b)$  – чешуйка.

У кристаллов средних сингоний  $a = b$ , и возможны следующие габитусы: эллипсоид вращения, сфера, вискер, чешуйка. У кубических кристаллов форма наночастицы – сфероид (таблица 1).

Таблица 1 – Возможные габитусы наночастиц различных сингоний \*

Сингонии	ПТГ	Габитус				
		С	ЭВ	3-Э	В	Ч
Кубическая	$\infty \cdot \infty$	+	–	–	–	–
Средние	$\infty$	+	+	–	+	+
Низшие	mmm	+	+	+	+	+

В таблице 1 приведены обозначения предельных точечных групп по основным элементам симметрии, т.е. указаны либо оси  $\infty$ , либо только плоскости отражения для низших сингоний.

Наночастицы, полученные из некристаллических полуфабрикатов, могут иметь габитусы, соответствующие нанокристаллам низших сингоний. В наноразмерном диапазоне взаимодействие между атомами (молекулами) создает плотную упаковку, и атомное упорядочение охватывает всю наночастицу.

**Анизотропия параметра атомного упорядочения.** На основе представлений о кластерных жидкостях рассмотрена модель кристаллизации расплавов металлов. Под кластерной системой физика конденсированного состояния понимает вещество, в котором существуют области с локальным атомным упорядочением более высоким по сравнению со средними значениями по всему объёму вещества. В идеальном кристалле при наличии какого-либо атома с координатами  $(xyz)_0$  обязательно существуют гомологичные ему атомы с координатами:

$$(xyz)_{mnp} = \hat{T}_{mnp} (xyz)_0, \quad (4)$$

где  $\hat{T}_{mnp}$  – оператор трансляции для трехмерного объекта. Для реальных объектов уравнение (4) имеет вид:

$$(xyz)_{mnp} = \hat{T}_{mnp} (xyz)_0 + \delta_{mnp}, \quad (5)$$

где  $\delta$  определяет отклонение атома  $(xyz)_{mnp}$  от идеальной трансляции  $T_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ , где  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  – репер Бравэ.

Если какая-то из компонент вектора

$$\delta_{mnp} > R_{m+1, n+1, p+1} - R_{mnp}, \quad (6)$$

то следует говорить об отсутствии дальнего порядка, а величины  $m, n, p$  характеризуют степень упорядочения. Из формул (5), (6) следует, что степень упорядочения является величиной анизотропной. Если один из индексов в формулах (5) и (6) имеет малое значение, то говорят о ближнем порядке в соответствующем направлении, при больших значениях  $m, n, p$  используют понятие дальнего порядка. В соответствии с этим можно ввести понятие среднего порядка. В идеальном случае  $m, n, p \Rightarrow \infty$ . Таким образом, в веществах степень упорядочения в общем случае является анизотропной единицей.

Для изодесмических межатомных связей, когда атомную структуру можно моделировать плотнейшими шаровыми упаковками, характеристика разупорядочения  $\delta_{mnp}$  является

\* ПТГ – предельная точечная группа; С – сфероид; ЭВ – эллипсоид вращения; 3-Э – трехосный эллипсоид; В – вискер; Ч – чешуйка.



анизотропной величиной. Данный подход обосновывает справедливость представлений о возникновении кластерных состояний в расплавах металлов. Размер кластера для плотнейших упаковок зависит не только от температуры, межатомных связей, но и от ретикулярной плотности внешней координационной сферы кластера.

Так как для металлов, характеризующихся кубической сингонией, справедлива указанная модель шаровых упаковок, и в то же время применимы методы статистической функции, то и размер кластеров, и их сферолитная форма влияют на параметр кристаллизации. Можно ожидать, что эти величины различны для разных металлов.

**Заключение.** При исследовании параметров характеристик физических свойств наноразмерных объектов или других веществ, включающих в своем составе наночастицы, одним из основных анализируемых параметров является их размер. Как правило, в качестве этого параметра указывают некоторое усредненное значение размера. В то же время обычно не учитывают статистическое распределение частиц по размерам. Как показано в работе [5], при наличии в системе частиц с размерами  $r > L_0$  параметры характеристик свойств нановещества не будут соответствовать модальной величине  $r = r_m$ , которую обычно принимают в качестве усредненной. Однако даже для моноразмерных наночастиц необходимо учитывать, что параметры их физических характеристик могут быть анизотропными. Анизотропия нанокристаллов будет выражена в большей степени, если анизотропными являются их макроскопические объёмные аналоги. Для некристаллических наночастиц анизотропия проявляется при соответствующих взаимных атомных конфигурациях в молекулах с формой, отличной от сферической. Анизодесмичность межатомных связей повлияет на частоты колебаний фононов для различных направлений их потоков. Это приводит к анизотропии значений температуры Дебая и колебаний поверхностных атомов, что повлияет на значения размерных границ между наносостоянием и макроскопическим состоянием вещества ( $r > L_0$ ), а также между нанофазой и атомно-кластерным состоянием вещества. Для наночастиц, полученных при диспергировании веществ с OD-структурами, следует учесть, что степень упорядочения в этих объектах является также величиной анизотропной, и эту анизотропность необходимо учитывать при анализе структуры частиц. Особенно характерным этот фактор является для кристаллов со спайностью и с линейными молекулами. Следовательно, при изготовлении композитов с нанонаполнителями, обладающими анизотропными параметрами характеристик физических свойств, открывается возможность создания материалов путем получения соответствующего градиента в распределении наночастиц наполнителя в матрице.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reissland, J.A.* The physics of phonons / J.A. Reissland. – John Wiley and Sons Ltd. London-NewYork and other, 1973. – 343 p.
2. *Kittel, C.* Quantum theory of solids / C. Kittel. – John Wiley and Sons Inc, 1983. – 470 p.
3. *Луно, В.А.* Условие Борна-Кармана и размерная граница между нано- и макросостоянием / В.А. Лиопо // Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2011. – № 1. – С. 101–106.
4. *Луно, В.А.* Размерная граница между наночастицей и атомно-кластерным состоянием вещества / В.А. Лиопо // Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2012 – № 1. – С. 100–104.
5. Оценка размерных неоднородностей наноразмерных модификаторов / В.А. Лиопо [и др.] // Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта. Серыя 6. Тэхніка. – 2011 – № 1. – С. 13–18.

Поступила в редакцию 08.05.12.

The anisotropy of structure and physical properties of nanoparticles are discussed. In the matters with anysodisemical forces of atomic interaction the phonon stream velocity depends on its direction. It means the Debye's frequency and temperature are anisotropical. The nanocrystal habit has the same too. The value of up and down borders of nanoparticles depend on the directions in them. The texture nanoparticles orientation of anisotropic nanoparticals modifier in composites may influences to the different properties of these matters.

**Keywords:** nanocrystals, anisotropy, Debye's frequency and temperature, dimensional borders.