Защо свойствата на нанообектите зависят съществено от размерите

Нова задача за специалистите по методика на обучението по физика

Един от двигателите на човешкия прогрес е симбиозата между природните науки и технологиите: „Инженерите използват знанията, получени от учените, а учените използват изследователските средства, предоставени им от инженерите.” ([1], с. 36). През последните десетилетия тази симбиоза доведе до насочване на научния интерес към в света на обектите с нанометрови мащаби и към изследване на явления от наносекундния диапазон. Вече почти десетилетие проблемът за отразяване постиженията на нанонауката в обучението на различни равнища се обсъжда в специализирани списания от типа на *Journal of Nano Education*, в множество монографични книги и в сборниците с материали от международни форуми, посветени на тази тематика.

Засега у нас въпроси, свързани с нанофизиката – с изучаваните от нея обекти, с методите на изследване, с нейните постижения и приложения и пр., все още не са намерили място в учебната документация за средното училище. Очевидно е, че необходимостта обучението да отразява съвременното състояние на науката и технологиите неизбежно ще наложи такива въпроси да бъдат включени в учебните програми, на първо време – поне в тези за разширено изучаване на физика. На тази необходимост се набляга например в [2, с.10]:

„Едно от най-важните условия за бързо и успешно развитие на нанотехнологиите е разработката на учебни курсове и програми... . Основните идеи и концепции за структурата на веществото в нанометров мащаб трябва да се включат в учебните програми *за всички равнища на обучение* (к.м.)..., така както през 40–50-те години на миналия век в системата на образованието бяха включени идеите за микроскопическия строеж на веществата.”

Съдейки по многобройните материали в интернет, в това отношение в други страни вече е направено не малко. В подкрепа на това твърдение служат примери като сборникът [3], който представлява експериментално пособие за ученици от 10. и 11. клас на руските средни общообразователни училища, лекционният курс за повишаване квалификацията на учителите на тема *Нанохимия и нанотехнология* [4], лекциите [5] и редица други.

У нас също вече се трупа опит в тази област: например в Химическия факултет на ПУ „Паисий Хилендарски” се подготвя учебна програма на тематичен курс *Нанонауки и нанотехнологии*, който включва нанопрактикум и е предназначен както за обогатяване на знанията на учителите, така и за събуждане на интерес у учениците.

По същество става дума за една нова, широка, все още свободна изследователска ниша в областта на методиката на обучението по природни науки, в частност – на обучението по физика, към която специалистите своевременно би следвало да насочват вниманието си, за да може след съответен онтодидактически анализ да разработят подходящи методи и средства за включване на необходимите знания и умения в обучението в средното училище.

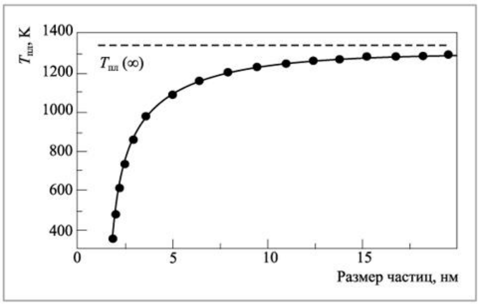
От тази гледна точка следва да се разглежда и целта на предлаганата бележка, предмет на разглеждане в която е обяснението на един конкретен, но съществен факт: на факта, че повърхностните свойства на обектите започват да играят съществена роля именно в нанометровия диапазон.

Основна особеност на нанообектите

При макротелата повърхностните свойства и ефекти най-често се пренебрегват. Най-вероятно поради тази причина днес единствен случай, когато в училище говорим за повърхностни явления, е в профилираната подготовка по физика и астрономия в 11. клас [6]. Свойствата на повърхностния слой на течностите се изучават само на феноменологично равнище, т.е. пропускат се дори онези елементарни обяснения на микроравнище, които преди години бяха традиционен обект на изучаване в общозадължителната подготовка [7, с. 114–116]. В учебната документация въобще не става дума за повърхностни свойства на твърдите тела.

Основна особеност на нанообектите е следният странен от гледна точка на класическата физика факт. В училище ние постепенно изграждаме и затвърждаваме убеждението, че свойствата на едно макроскопично тяло се определят напълно от вида на градивните му частици и от начина на тяхното подреждане. Затова, когато например разполовим бучка захар, нейните половинки имат същите физични и химични свойства, каквито има и цялата бучка.

Споменатият странен факт се състои в това, че ако продължим деленето на бучката до частици с размери от нанометровия диапазон (от 1 nm до 100 nm; 1 nm = 10^{-9} m), те все още представляват частици захар, но при тях се проявяват и свойства, неприсъщи на цялата бучка. Известно е например, че в наномащаб някои вещества провеждат по-добре топлината и/или електричния ток, по-добре отразяват светлината, други променят магнитните си свойства, якостта, цвета си и т.н. Даже такива свойства, които обикновено разглеждаме като физически *константи*, в нанометровия диапазон може съвсем да загубят качеството си на „константи”. От фиг. 1 например се вижда колко силно зависи от размера на частицата температурата на топене на златото [4].



Фиг. 1.

Зависимост на температурата на топене на златото от размера на частицата.

И така:

Основна особеност на един нанообект е зависимостта на свойствата му от неговите размерите.

Основната особеност и отношението площ към обем

В предназначената за специалисти литература обяснението на споменатата особеност обикновено е кратко и се свежда до твърдението, че наноматериалите имат по-голяма повърхност, което им осигурява по-добра възможност за взаимодействие със заобикалящите ги тела. Или, когато на обяснението трябва да се придаде и количествен характер, че при нанообектите отношението *S/V* между техните *площ S на повърхността им и техния обем V* е много голямо. Поради тази причина големината на това отношение може да се разглежда и като критерий за приналежността на даден обект към наносвета.

За един физик връзката между отношението *S/V*, което зависи от характеристичните размери на тялото, и свойствата на самото тяло може да изглежда естествена, но, поради причини, които коментираме по-долу, за ученици тя или трябва да се придружи от допълнителни пояснения, или отношението *S/V* трябва да се замени с нещо еквивалентно, но по-нагледно и по-разбираемо за тях.

Когато говорим за зависимост на отношението *S/V* от размерите на тялото, преди всичко възниква въпрос, свързан с обстоятелството, че това отношение не е безразмерно число: размерността на S е m^2, на V – m^3, така че размерността на *S/V* е 1/m. Това означава, че числената стойност на *S/V* зависи от избора на единицата за дължина. Наистина, куб с ребро 1 m има обем е 1 m^3, а общата площ на шестте му стени – 6 m^2, така че в тези единици $S/V = 6\ m^{-1}$. Ако обаче за единица дължина изберем километър (km), реброто на същия куб е 10^{-3} km, обемът му – $(10^{-3}\ km)^3 = 10^{-9}\ km^3$, а площта на стените му, съответно $6.(10^{-3}\ km)^2 = 6.10^{-6}\ km^2$. При това положение отношението между площта и обема за същия куб се оказва $\frac{S}{V} = \frac{6.10^{-6}\ \mathrm{km}^2}{10^{-9}\mathrm{km}^3} = 6000\ \mathrm{km}^{-1}$. Обратно, ако изберем по-малка единица за дължина – напр. 1mm, въпросното отношение е само 0,006 mm^{-1}.

Този пример илюстрира защо отговорът на въпроса „Голямо или малко е отношението площ към обем за разглеждания куб?” няма единствен отговор – отговорът зависи от избраната единица за дължина, а това вече обезсмисля и самия въпрос.

Направеното заключение поставя под съмнение твърдението, че стойността на отношението *S/V* може да използва като критерий за приналежността на един обект към наносвета. На твърдението, че „при нанообектите отношението *площ* : *обем* (*S/V*) е много голямо” може да се придаде смисъл само ако се разбира по следния начин: отношението площ към обем за нанообектите е много по-голямо от същото отношение за макротелата, при условие че и за едните, и за другите се използва **една и съща единица за дължина**. Само тогава *S/V* може да се използва като критерий за определяне на принадлежност към наносвета.

Вместо площ и обем – брой частици

Подобни разяснения, макар и несложни, за един ученик биха звучали твърде отвлечено. Той би разбрал по-лесно същността на проблема, ако говорим не за площи и обеми, а за нещо по-нагледно, например за брой N_S на градивните частици, намиращи се на повърхността на тялото и за брой N_V на частиците в неговата вътрешност. Отношението $N_S : N_V$ е вече безразмерно, така че ако то замени отношението *S/V*, обсъжданите по-горе усложнения се избягват.

Обясненията за особената роля на повърхността при нанообектите в този случай се опират на следната интуитивно ясна представа.

Свойствата на едно тяло (твърдост, еластичност, разтворимост, топлопроводност, електропроводимост, прозрачност и т.н.) зависят от вида и начина на подреждане на градивните му частици, защото тези два фактора определят взаимодействията на всяка частица с нейните съседи и оттам – определят и реакциите на тялото като цяло на всевъзможни външни въздействия.

По отношение на своя вид, частиците от повърхността и частиците от вътрешността на тялото не се различават – по принцип каквито частици изпълват вътрешността, такива са разположени и по повърхността на тялото.

От гледна точка на обкръжението обаче съществува съществена разлика: една градивна частица от вътрешността е заобиколена отвсякъде и си взаимодейства само с градивни частици на тялото. Градивна частица от повърхността обаче взаимодейства с частици от тялото само от едната, вътрешната страна на граничната повърхност, докато от другата страна на границата са разположени съвсем други частици – зависи с какво граничи тялото (ако например то е във вакуум, частицата от повърхността изобщо няма с какво да взаимодейства от външната страна на границата) [7, с. 115]. Именно поради тази разлика свойствата на тялото и явленията, протичащи във вътрешността му, може съществено да се различават от тези, които наблюдаваме на неговата повърхност.

В този ход на разсъждения е ясно, че дали и доколко свойствата и явленията на повърхността влияят върху свойствата на тялото като цяло и на хода на явленията, в които то участва, зависи от отношението между броя N_S на частиците, разположени по повърхността и броя N_V на онези, разположени във вътрешността на тялото. Или, казано кратко:

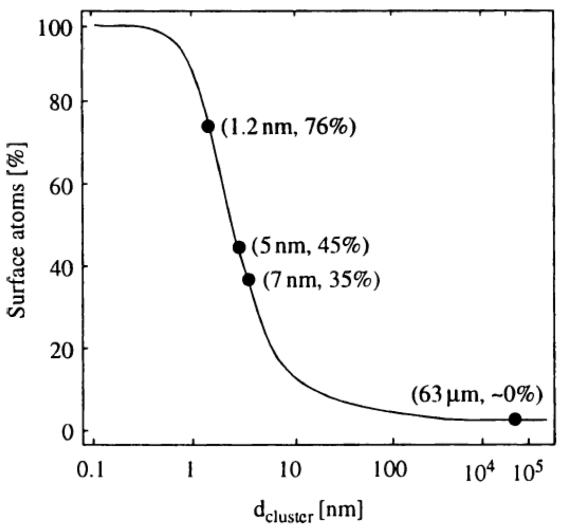
Колкото по-голямо е отношението N_S/N_V, в толкова по-голяма степен свойствата на едно тяло зависят от свойствата и явленията, протичащи на повърхността му.

По такъв начин, вместо да търсим зависимост на отношението S/V от размерите на тялото, свеждаме проблема до търсене на тази зависимост за отношението N_S/N_V. Решението на този проблем вече може да се получи на различни равнища на строгост – от предимно качествени, до по-строги количествени разглеждания, при които неизбежно се използват конкретни модели и редица опростяващи предположения.

Готови примери

В литературата изобилстват примери, които илюстрират въпросната зависимост. Така в [9] са посочени данни за желязо и паладий:

„Например, за 1 cm^3 железен куб само 10^{-5} % от атомите се намират по повърхността. Когато разделим кубът на по-малки кубчета с ръб 10 nm, процентът на повърхностните атоми нараства до 10%. А в 1 nm^3 железен куб всеки атом ще се намира на повърхността на куба. Фиг. 2 показва зависимостта на процента на атомите по повърхността на паладиев кластър от диаметъра на кластъра. Подобно драматично нарастване на отношението между броя на атомите от повърхността и тези във вътрешността на наноструктурите и наноматериалите илюстрира защо може да се очаква, че промени на размерите в диапазона на нанометъра могат да предизвикат големи изменения на физичните и химичните свойства на материалите."



Фиг. 2.

Графика на зависимостта на процента на повърхностните атоми като функция от диаметъра на паладиев кластер.

Извън готовите примери

Дидактическата стойност на разглежданията обаче би нараснала, ако не се ограничим с цитиране на подобни данни и графики, а покажем на учениците **как** се получават подобни числа.

Оттук нататък разглеждаме само тела с кристален строеж, чиито градивни частици са от един вид и са разположени във възлите на кубична решетка. Търсената зависимост ще изследваме за изрязан от такъв кристал куб, във всеки връх на който се намира градивна частица, а стените му лежат върху кристалографски равнини. Броят на частиците, разположени по реброто на куба означаваме с n, а всички n^3 частици в куба – с N.

Най-простото разглеждане се опира на няколко примера. Очевидно минималният брой за числото n е $n = 2$, т.е. разглеждаме куб, във всеки от осемте върха на който има по една градивна частица ($N = 8$). Във вътрешността на куба частици няма, така че в този случай $N_S = 8$, $N_V = 0$ и стойността на интересуващото ни отношение в случая е $\frac{N_S}{N_V} = \frac{8}{0} = \infty$.

Следващ по ред е случаят $n = 3$, т.е. когато освен в осемте си върха, кубът съдържа по една частица и в средата на всяко от 12-те си ребра, в центъра на всяка от 6-те си стени и една частица – в центъра на самия куб (в пресечната очка на телесните му диагонали). Това прави общо $N = 8 + 12 + 6 + 1 = 27 = n^3$ градивни частици. От тях $N_S = 26$ се намират по повърхността на куба и само една – във вътрешността му, т.е. $N_V = 1$. В този случай интересуващото ни отношение е $\frac{N_S}{N_V} = \frac{26}{1} = 26$. Сравнявайки този резултат с резултата в първия случай, забелязваме следния удивителен факт: увеличихме броя n на частиците по ребрата само с 1, а интересуващото ни отношение намаля драстично – от ∞ до 26!

По подобен начин може да се установи, че в случая $n = 4$ от общия брой на частиците $N = n^3 = 4^3 = 64$ само $N_V = 8$ са във вътрешността на куба, а останалите $N_S = 56$ – по повърхността му. В този случай въпросното отношение е вече $\frac{N_S}{N_V} = \frac{56}{8} = 7$, т.е. – още по-малко.

Трите примера очертават ясна тенденция: с нарастване на n (т.е. – на размерите на тялото) общият брой N на частиците расте бързо, а отношението между броя на частиците от повърхността и броя им във вътрешността намалява:

$n = 2$	$N = 8$	$\frac{N_S}{N_V} = \infty$
$n = 3$	$N = 27$	$\frac{N_S}{N_V} = 26$
$n = 4$	$N = 64$	$\frac{N_S}{N_V} = 7.$

Прочетена в обратна посока, тази тенденция гласи: с намаляване на размерите на тялото, отношението между броя на частиците, разположени по повърхността му, към броя на разположените във вътрешността расте. А оттук, макар и на качествено равнище, следва и интересуващото ни заключение: **с намаляване на размерите на тялото влиянието на повърхностните ефекти нараства**.

Пресмятане на отношението N_S/N_V

За случая с разглеждания кубичен кристал отношението N_S/N_V може да се пресметне. Не е необходимо особено пространствено въображение, за да си представим, че когато по реброто на куба са разположени n частици, частиците във **вътрешността** всъщност образуват куб, чието ребро съдържа $(n – 2)$ градивни частици. Следователно във вътрешността на големия куб се намират $N_V = (n – 2)^3$ частици, а броят на частиците, разположени по повърхността на големия куб е:

$$N_S = N – N_V = n^3 – (n – 2)^3 = 6n^2 – 12n + 8.$$

Лесно се проверява, че за разгледаните по-горе частни случаи на $n = 2$, 3 и 4 тази формула възпроизвежда вече използваните числа 8, 26 и 56.

Ако означим с λ интересуващото ни отношение между броя на частиците по повърхността и броя на частиците във вътрешността на тялото, за λ получаваме:

$$\lambda = \frac{N_S}{N_V} = \frac{6n^2 - 12n + 8}{(n-2)^3}.$$

Както трябва и да се очаква, за n = 2, 3 и 4 тази формула дава познатите резултати ∞, 26 и 7. Може да се провери, че като функция на n отношението λ намалява монотонно не само в интервала [2, 4], но изобщо в целия интервал [2, ∞)[1]. За случая $n \to \infty$ очевидно $\lambda \to 0$, което на езика на физиката означава, че при макроскопичните тела броят на градивните частици по повърхността е пренебрежимо малък спрямо броя на тези в тяхната вътрешност, поради което е пренебрежимо и влиянието на повърхностните ефекти.

Защо ролята на повърхностните ефекти нараства тъкмо в нанообластта

И тук стигаме до най-нтересната част от разглеждането, която дава отговор на въпроса защо повърхностните ефекти не се проявяват примерно при размери от порядъка на 10^{-5} m, или при 10^{-7} m, а тъкмо при 10^{-9} m? За да стигнем до отговора ще оценим при каква стойност на n е изпълнено равенството $N_S = N_V$, т.е. при колко голям кристал броят на частиците по повърхността е равен на броя на онези, които са вътре в кристала. За целта трябва да решим спрямо n уравнението λ = 1. Като използваме израза за λ и направим съответните преобразувания, за n получаваме кубичното уравнение:

$$n^3 - 12n^2 + 24n - 16 = 0.$$

Общите формули за корени на кубично уравнение са твърде сложни, за да прибягваме до тях, но нашият случай е такъв, че би ни задоволила и една приблизителна стойност на корена, който лежи в интервала [2, ∞)[2]. В зависимост от средствата, с които разполагаме за намирането ѝ, можем да постъпим различно.

Най-простият начин е да пресметнем стойността на функцията:

$$f(x) = x^3 - 12x^2 + 24x - 16 = 0$$

за няколко стойности на $x \geq 2$. В табличката по-долу са посочени резултатите за случая, когато за промяната на x е избрана стъпка $\Delta x = 2$:

x	2	4	6	8	10
$f(x)$	–8	–48	–88	–80	+24

Ако си представим графиката на функцията $f(x)$, от тези стойности се вижда, в началото функцията намалява, след което някъде в интервала (6, 8) има минимум, след който започва да расте и, което в случая е важно – някъде в интервала (8, 10) пресича абсцисата, защото в началото на този интервал стойността ѝ е отрицателна, а в края му – положителна[3]. С други думи интересуващият ни корен лежи в интервала (8, 10). Ние още можем да стесним интервала, ако пресметнем, че $f(9) = -43 < 0$, т.е. – коренът е някъде между $x = 9$ и $x = 10$.

При един по-строг подход може да се използват възможностите на съществуващото програмно осигуряване на персоналните компютри, за което намирането на приблизителната стойност на корен на кубичното уравнение не е проблем. Алтернативно, възможно е да се използва подходяща програма, която просто изчертава графиката на $f(x)$ и по нея се определя мястото на корена.

---

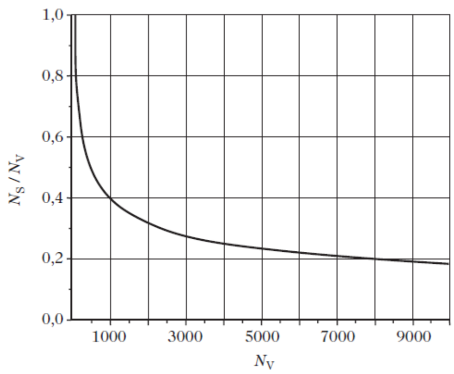
[1] Достатъчно е да се покаже, че първата производна на функцията $\lambda(x) = \frac{6x^2-12x+8}{(x-2)^3}$ се описва с формулата $\frac{d\lambda}{dx} = -\frac{6x}{(x-2)^3}$. От нея следва, че в интервала [2, ∞) производната е отрицателна, а самата функция $\lambda(x)$ – монотонно намаляваща.

[2] За любителите на по-голяма математическа строгост може да отбележим, че съществуването и единствеността на такъв корен са следствие от вече споменатия факт, че във въпросния интервал λ като функция на n намалява монотонно от ∞ до 0. Оттук следва, че непременно има такава стойност на n, за която λ = 1, като при това тази стойност е единствена.

[3] Разбира се, в това разсъждение негласно използваме съображение за непрекъснатост, но не е задължително обсъждането на този факт.

И така, независимо от начина, по който сме намерили корена на кубичното уравнение, заключаваме, че в кубичен кристал, ребрата на който съдържат по 10 градивни частици (т.е. за който $N = 10^3 = 1000$), броят на частиците във вътрешността е все още по-голям от броя на частиците, разположени по стените, ребрата и върховете ($N_S < N_V$). Ако обаче премахнем градивните частици от всяка от трите стени, които се пресичат в един от върховете на куба, така че на всяко ребро на кристала останат по 9 частици, съотношението вече става обратното: по повърхността на кристала ще има повече частици, отколкото във вътрешността ($N_S > N_V$).

Разбира се, отношението N_S/N_V зависи от формата на тялото, но като се изключат тела, един или два от размерите на които са в нанометровия диапазон, в останалите случаи броят на градивните частици по повърхността на тялото се изравнява с този във вътрешността му, когато този брой е от порядъка на 1000. Това се потвърждава например от фиг. 3, на която е показана графика на зависимостта N_S/N_V не за куб, а за кълбо, където обаче N_V е не броят на частиците във вътрешността, а на **всички** частици на едно кълбо [8, с. 4]. Тази графика показва, че $N_S = N_V$ при $N_V \approx 500$ – число, което е наистина от порядъка на 1000.



Фиг. 3.

Графика на зависимостта на отношението между броя N_S на градивните частици, разположени по повърхността на кълбо, и общия брой N_V на частиците, съдържащи се в кълбото

И след математиката – физиката

Какво физично заключение следва от получения резултат? Ако означим с a константата на кристалната решетка той показва, че за куб с ребро, доста по-дълго от $10a$ повърхностните ефекти ще бъдат слаби – свойствата му ще се определят от взаимодействието на градивните частици от вътрешността. Обратно, ако реброто на куба е по-късо от $9a$, повърхностните ефекти вече не могат да се пренебрегват и дори може да преобладават.

Нека направим още една, последна крачка към действителността: размерите на градивните частици обикновено са от порядъка на 10^{-10} m, от същия порядък са и разстоянията между тях в твърдите тела, т.е. $a \approx 10^{-10}$ m. Нашият резултат гарантира, че при кристал с размери под 10.10^{-10} m = 10^{-9} m повърхностните ефекти ще играят съществена роля. А това е точно областта на нанообектите! Тази оценка също е в добро съгласие с реалните данни: на фиг. 2 например добре се вижда, че за паладиев кластер броят на атомите по повърхността се изравнява с броя на атомите от вътрешността при диаметър на кластера малко под 5 nm [9, с. 20].

Разбира се, всички тук направени разглеждания са моделни и, строго погледнато, се отнасят само за частния случай на тяло с форма на куб и кубична кристална структура. Същевременно те са и силно опростени, защото например не отчитат факта, че особени свойства имат не само частиците от самата повърхност на тялото, но, макар и в по-слаба степен, примерно, и тези от втория, подповърхностния слой. Въпреки тези ограничения, направените изводи са валидни и в общия случай за тела с произволна форма, съставени от различни видове частици и с произволен строеж.

В заключение ще отбележим, че ако в обясненията на особеностите на нанообектите използваме вместо отношението на площта и обема на обекта отношението между броя на градивните частици, разположени по повърхността му и във вътрешността му, с това постигаме и по-голяма нагледност, и избягваме неудобствата, свързани с наличието на размерност на първото от двете отношения.

Бих желал да изкажа специална благодарност на доц.д-р Йорданка Димова от “ПУ Паисий Хиленарски”, която ми предостави богат набор от научна и методическа литература, свързана с отразяване същността, постиженията и проблемите на нанонауките и нанотехнологиите в обучението в средното училище и въобще насочи вниманието ми към тази нова област.

Източници:

1. **Drexler E.** *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, Doubleday, 1986.
2. **Жабрев В.А., В.И.Марголин, В.С.Павельев** *Введение в нанотехнологию (Общие сведения, понятия и определения)*, ГОУВПО, Самара, 2007.
3. **Зубков Ю.Н. и др.**, *Введение в нанотехнологии. Модуль „Физика”*, Санкт – Петербург, „Школьная книга РОСНАНО”, 2012.
4. https://him.1september.ru/view_article.php?id=200901702
5. **Galperin Y.** *Introduction to Nanophysics*, Meeting of Modern Science and School Physics: College for School Teachers of Physics in ICTP, Trieste, 2011.
6. **Попов Хр. и др.** *Физика и астрономия за 11. клас*, Просвета София, 2002.
7. **Борисов М. и др.** *Физика, учебник за 10. клас на общообразователните трудово-политехнически училища*, София, Народна просвета, 1972.
8. **Henry C.** *Size Effects on Structure and Morphology of Free and Supported Nanoparticles*, in Nanomatherials and Nanochemistry, Berlin, Springer, 2006.
9. **Guozhong Cao, Ying Wang,** *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, London, 2004.