*Физика: Методология на обучението* **1** (2018) 21–32

# Защо свойствата на нанообектите зависят съществено от размерите

**Христо Попов**

## 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 общообразо-

ISSN 1314–8478 

вателни 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. Курсът се обслужва от сборника [6] с обзорни статии на водещи наши специалисти в тази модерна област.

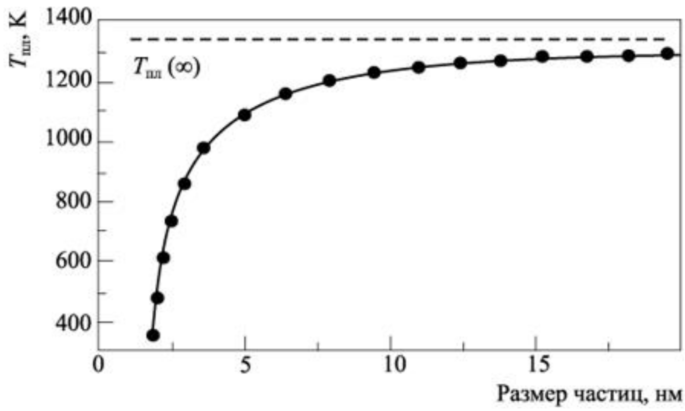
По същество става дума за една нова, широка, все още свободна изследователска ниша в областта на методиката на обучението по природни науки, в частност – на обучението по физика, към която специалистите своевременно би следвало да насочват вниманието си, за да може след съответен онтодидактически анализ 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 [7]. 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 [8, 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.




Фиг. 1. Зависимост на температурата на топене на златото от размера на частицата.

Споменатият странен факт се състои в това, че, ако продължим делението 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].

И така:

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

### 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 площта $S$ 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 $6 \times (10^{-3}$ km)$^2 = 6 \times 10^{-6}$ km$^2$. При това положение отношението между площта и обема за същия куб се оказва $\dfrac{S}{V} = \dfrac{6 \times 10^{-6}\ \mathrm{km}^2}{10^{-9}\ \mathrm{km}^3} = 6000\ \mathrm{km}^{-1}$. Обратно, ако изберем по-малка единица за дължина – напр. 1 mm, 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 принадлежността 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) [8, 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:

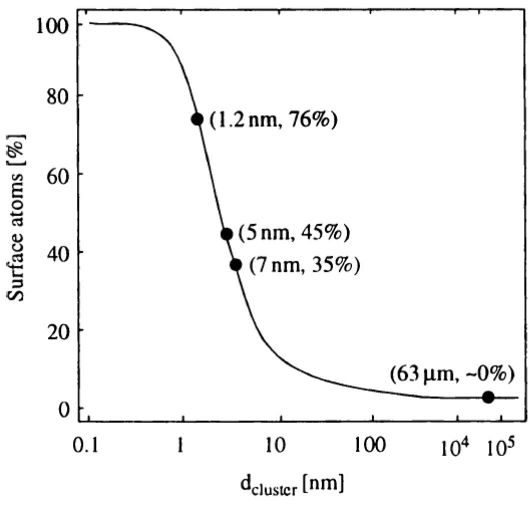
*Колкото по-голямо е отношението $N_S/N_V$, в толкова по-голяма степен свойствата на едно тяло зависят от свойствата и явленията, протичащи на повърхността му.*

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 [10] 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 $\dfrac{N_S}{N_V} = \dfrac{8}{0} = \infty$.

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 точка 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 $\dfrac{N_S}{N_V} = \dfrac{26}{1} = 26$. 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 $\infty$ 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 $\dfrac{N_S}{N_V} = \dfrac{56}{8} = 7$, 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:

$$
\begin{aligned}
n = 2,\quad N = 8 \quad &\Rightarrow \quad \frac{N_S}{N_V} = \infty \ ,\\
n = 3,\quad N = 27 \quad &\Rightarrow \quad \frac{N_S}{N_V} = 26 \ ,\\
n = 4,\quad N = 64 \quad &\Rightarrow \quad \frac{N_S}{N_V} = 7 \ .
\end{aligned}
$$

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 $\lambda$ интересуващото ни отношение между броя на частиците по повърхността и броя на частиците във вътрешността на тялото, за $\lambda$ 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 $\infty$, 26 и 7. Може да се провери, че като функция на $n$ отношението $\lambda$ намалява монотонно не само в интервала [2,4], но изобщо в целия интервал $[2,\infty)$*. 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 пример-

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

но 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 $\lambda = 1$. Като използваме израза за $\lambda$ 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 $[2, \infty)$*. В зависимост от средствата, с които разполагаме за намирането ѝ, можем да постъпим различно.

Най-простият начин е да пресметнем стойността на функцията:

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

за няколко стойности на $x \geq 2$. В таблицата 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**. 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

*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 $\lambda$ като функция на $n$ намалява монотонно от $\infty$ до 0. Оттук следва, че непременно има такава стойност на $n$, за която $\lambda = 1$, като при това тази стойност е единствена.

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

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.

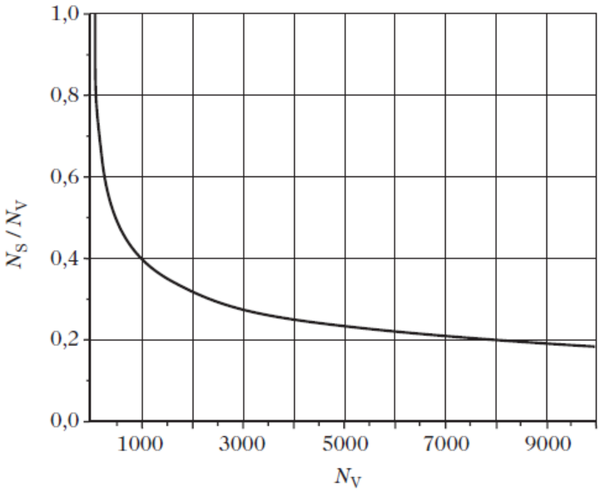
И така, независимо от начина, по който сме намерили корена на кубичното уравнение, заключаваме, че в кубичен кристал, ребрата на който съдържат по 10 градивни частици (т.е. за който $N = 10^3 = 1000$), броят на частиците във вътрешността е все още по-голям от броя на частиците, разположени по стените, 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 телата, 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 [9, с. 4]. Тази графика показва, че $N_S = N_V$ при $N_V \approx 500$ – число, което е наистина от порядъка на 1000.

### И след математиката – физика

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 $10 \times 10^{-10} = 10^{-9}$ 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




Фиг. 3. Графика на зависимостта на отношението между броя $N_S$ на градивните частици, ръзположени по повърхността на кълбо, и общия брой $N_V$ на частиците, съдържащи се в кълбото.

с броя на атомите от вътрешността при диаметър на кластера малко под 5 nm [10, 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 ограничания, 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.

## Благодарност

Изказвам 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.

### Литература


[1] E. Drexler: "*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, Doubleday (1986).

[2] В.А. Жабрев, В.И. Марголин, В.С. Павельев: "*Введение в нанотехнологию (Общие сведения, понятия и определения)*", ГОУВПО, Самара (2007).

[3] Ю.Н. Зубков и др.: "*Введение в нанотехнологии. Модуль „Физика*", Санкт-Петербург, Школьная книга РОСНАНО (2012).

[4] `https://him.1september.ru/view_article.php?id=200901702`

[5] Y. Galperin: "Introduction to Nanophysics", Meeting of Modern Science and School Physics: College for School Teachers of Physics in ICTP, Trieste (2011).

[6] Йорд. Димова (схст.): "*Нанонауки и нанотехнологии, Сборник с обзорни статии*, Унив. изд. "Паисий Хилендарски", Пловдив (2017).

[7] Хр. Попов и др: "*Физика и астрономия за 11. клас*", Просвета, София (2002).

[8] М. Борисов и др.: "*Физика, учебник за 10. клас на общообразователните трудово-политехнически училища*", Народна просвета, София (1972).

[9] C. Henry: Size Effects on Structure and Morphology of Free and Supported Nanoparticles, In *Nanomatherials and Nanochemistry*, Springer, Berlin (2006).

[10] Cao Guozhong, Ying Wang: "*Nanostructures and Nanomaterials*", Imperial College Press, London (2004).