

01;05

О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ

© С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 декабря 2005 г.

В рамках достаточно строгого термодинамического подхода получено новое выражение для температуры плавления наночастицы, которое согласуется с известным результатом, найденным в модели Дебая. Показано, что характеристическая температура и температура плавления могут критически зависеть от фрактальной структуры нанокристаллического вещества.

PACS: 65.80.+n

Большой интерес в настоящее время представляют ультрадисперсные материалы, что обусловлено их широким применением в нанотехнологии. При этом одним из первостепенных является вопрос о прогнозировании различных термодинамических свойств, что принципиально важно для оптимизации процессов синтеза наноструктур.

Хорошо известно, что с уменьшением размеров температура плавления твердого тела может уменьшаться на сотни и даже на тысячи градусов [1]. Исследованию данного размерного эффекта посвящено большое количество публикаций (см. работы [1–6] и ссылки в них). Несмотря на это, сложившаяся в теории ситуация вряд ли можно признать удовлетворительной, поскольку имеющиеся результаты в значительной степени противоречат друг другу. Так, теоретическая модель, описанная в работе [2], по существу, имеет качественный характер, хотя и представляется правильной с физической точки зрения. В [3] приводятся формулы, полученные в рамках термодинамики поверхностных явлений в приближении регулярных растворов. Эти выражения предсказывают наличие экстремума на кривой зависимости температуры плавления от радиуса частицы. Подобный экстремум (максимум или минимум), по всей видимости, должен соответствовать устойчивым или неустойчивым нанокластерам определенного размера, формирующимся вследствие особенностей межатомных связей. Вместе

с тем все формулы в [3] дают существенно отличающиеся значения экстремумов, определяемые постоянной Толмена δ : формулы (2)–(4) из таблицы имеют экстремум $R = 2\delta$; формула (5) из таблицы имеет экстремум, являющийся корнем трансцендентного уравнения; формула (6) из таблицы имеет два экстремума — положительный $R = (-1 + \sqrt{3})\delta$ и отрицательный $R = (-1 - \sqrt{3})\delta$; формула (1) из таблицы имеет один отрицательный экстремум $R = -4\delta$. Формула, использованная в работах [1,4–6], получена в модели Дебая без представлений термодинамики [4] и дает монотонную зависимость температуры плавления от радиуса частиц. В целом все имеющиеся в литературе формулы дают сильно разнящиеся значения для температуры плавления. Разница между некоторыми из них достигает 50%.

В настоящей статье на основе точного термодинамического выражения, определяющего зависимость поверхностного натяжения от радиуса частицы [7], исследуется размерная зависимость температуры плавления наночастицы. В рамках фрактального варианта модели Дебая [9] вычислены характеристическая температура и температура плавления нанокристаллического вещества.

Рассмотрим сначала изолированную частицу малого размера. Строгое термодинамическое рассмотрение искривленной поверхности конденсированной фазы методом Гиббса приводит к уравнению Гиббса–Толмена–Кенига–Бафа [7]

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R} = \frac{\frac{2\delta}{R} \left(1 + \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R^2}\right)}{1 + \frac{2\delta}{R} \left(1 + \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R^2}\right)}, \quad (1)$$

где σ и R — поверхностное натяжение и радиус частицы, δ — постоянная Толмена, равная по порядку величины толщине поверхностного слоя. В общем случае уравнение (1) не разрешимо в явном виде. В теории для его решения принимается условие $R \gg \delta$, что позволяет в числителе и знаменателе правой части (1) избавиться от выражений в скобках [7,8]. В этом случае элементарное интегрирование приводит к следующей известной формуле:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{2\delta}{R}}, \quad (2)$$

где $\sigma^{(\infty)}$ — поверхностное натяжение плоской поверхности. Можно, однако, показать, что общее решение уравнения (1), когда δ не зависит

от R , представимо в виде

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}R}{\delta} \exp\left(-\sum_{k=1}^3 \frac{x_k^2 \ln(R/\delta - x_k)}{3x_k^2 + 4x_k + 2}\right), \quad (3)$$

где $x_k = \{-0.558; -0.721 + i0.822; -0.721 - i0.822\}$ — корни кубического уравнения

$$3x^3 + 6x^2 + 6x + 2 = 0.$$

Численные оценки показывают, что по сравнению с (3) приближенная формула (2) дает чрезмерно завышенные, а аппроксимации (2)–(6) из таблицы работы [3] — заниженные значения. Из проведенных вычислений следует, что решение (3) без существенной потери точности может быть заменено асимптотическим выражением

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + 2R}\right). \quad (4)$$

Формула (4) является достаточно точной; в худшем случае отклонение от формулы (3) при малых радиусах ($R \sim \delta$) не превышает 5%. Для сравнения отметим, что при тех же условиях для формулы (2) отклонение составляет более 20%. Поверхностное натяжение твердого тела определяется межатомными связями и пропорционально температуре плавления [10]. В связи с этим для температуры плавления окончательно получим

$$T_m = T_m^{(\infty)} \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + 2R}\right), \quad T_m^{(\infty)} = \frac{\sigma^{(\infty)}V}{C_p L}, \quad (5)$$

где $T_m^{(\infty)}$ — температура плавления массивного образца, V — молярный объем, L — толщина первой координационной сферы, C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении. Выражение (5) по форме совпадает с выражением, полученным в модели Дебая [4]. По аналогии с [4] константу Толмена можно оценить из условия

$$4\pi\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 d = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\delta}{2}\right)^3,$$

где d — высота атомного монослоя. Данное условие устанавливает критический размер, при котором частица состоит только из одного

поверхностного слоя атомов. Из него следует

$$\delta = 6d. \quad (6)$$

Что касается знака константы δ , то в (6) он может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, уменьшается или возрастает температура плавления (или поверхностное натяжение) с уменьшением размера наночастицы.

Обратимся теперь к расчету температуры плавления нанокристаллического вещества. Организация и самоорганизация наночастиц в наноструктуры приводит к изменению интегрального спектра фононов, что должно сказываться на термодинамических и механических свойствах вещества. В работе [9] получено выражение для спектральной плотности фононов в нанокристаллическом веществе, которое в нашем случае детализируется с учетом представлений фрактальной геометрии:

$$g(\omega) = \frac{2D\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2})} \left(\frac{V^{1/3}}{2\pi c_s} \right)^D \omega^{D-1}, \quad (7)$$

где D — фрактальная размерность, c_s — скорость звука, $\Gamma(x)$ — гамма-функция Эйлера. Так как число разрешенных частот должно быть равно числу степеней свободы, то для плотности состояний имеет место стандартное условие нормировки [9]. С учетом этого условия и выражения (7) вычисляется характеристическая температура:

$$\theta = \frac{2\sqrt{\pi} \hbar c_s}{k_B V^{1/3}} \left(N_A \Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right) \right)^{1/D}, \quad (8)$$

где \hbar , k_B и N_A — постоянные Планка, Больцмана и Авогадро. При высоких температурах ($T \gg \theta$) средний квадрат амплитуды колебаний атома равен

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar}{m} \int_0^{\omega_0} \left(\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B) - 1} + \frac{1}{2} \right) g(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \approx \frac{D^2}{D-2} \frac{\hbar^2 T}{mk_B \theta^2}, \quad (9)$$

где $\omega_0 = k_B \theta / \hbar$ — характеристическая частота, m — масса атома. Если предположить, что плавление вещества происходит, когда амплитуда

тепловых колебаний атомов превышает некоторое критическое значение, то для температуры плавления получим

$$T_m = \frac{4\pi(D-2)}{D^2} \frac{m\langle u^2 \rangle c_s^2}{k_B V^{2/3}} \left(N_A \Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right) \right)^{2/D}. \quad (10)$$

Формула (10) представляет собой „фрактальный аналог“ известной формулы Линдемана. Последняя, как легко удостовериться, точно следует из (10) при $D = 3$. Заметим, что интеграл в (9) расходится при $D \leq 2$, вследствие чего формула (10) справедлива только при $D > 2$. Из (10) следует, что фрактальная структура вещества может оказывать сильное влияние на температуру плавления. Так, малое снижение фрактальной размерности приводит к резкому увеличению степенного множителя с гамма-функцией в формуле (10). С другой стороны, ясно, что снижение фрактальной размерности (по крайней мере, в некотором малом диапазоне) может приводить к уменьшению температуры плавления. Это означает, что в системах с пониженной размерностью должна значительно уменьшаться скорость звука и, возможно, критическая амплитуда тепловых колебаний атомов, определяемая критерием плавления Линдемана. Примечательным, кроме того, является тот факт, что формула (10) дает максимум для температуры плавления при фрактальной размерности, близкой к 2 (с точностью до четырех значащих цифр $D = 2.037$).

Ориентировочные расчеты по формулам (5), (6) и (8), (10) находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными результатами, полученными в работах [11,12] для дисперсного углерода. В качестве параметров обычного кристаллического алмаза в расчетах использовались известные справочные данные [13], а амплитуда тепловых колебаний в момент плавления принималась равной $0.2a$, где a — среднее межатомное расстояние. Для углеродного кластера размером 0.15 nm [11] температура плавления, найденная из (5) и (6), составляет 1318 K . Если это значение отнести к температуре плавления всего углеродного нанокompозита, то при $D = 2.94$ [11] получим, что скорость звука в нем должна быть меньше, чем в компактном алмазе почти в 5 раз. В свою очередь, это согласуется с данными работы [12], в которой измерялись продольные и поперечные скорости звука в углеродном нанокompозите. Наконец отметим, что для рассмотренного случая характеристическая температура, рассчитанная по формуле (8), составляет $\theta \sim 620 \text{ K}$. Указанный выше фрактальный кластер возникал при температуре отжига 850 K [11], т.е. как и должно быть, при $T > \theta$.

Список литературы

- [1] *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. С. 204–207.
- [2] *Суздаев И.П., Суздаев П.И.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 203–240.
- [3] *Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 2. С. 28–32.
- [4] *Shi F.G.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. N 5. P. 1307–1313.
- [5] *Jiang Q. et al.* // Thin Solid Films. 1998. V. 312. P. 357–361.
- [6] *Liang L.H. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 205419.
- [7] *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 42–45.
- [8] *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. С. 54–60.
- [9] *Рехвиашвили С.Ш.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 22. С. 65–69.
- [10] *Красников Г.Я., Бокарев В.П.* // ДАН. 2002. Т. 382. № 2. С. 225–229.
- [11] *Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И., Фалеев Н.Н.* // ФТТ. 1998. Т. 40. В. 4. С. 776–780.
- [12] *Петронюк Ю.С., Левин В.М.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 744–749.
- [13] *Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.